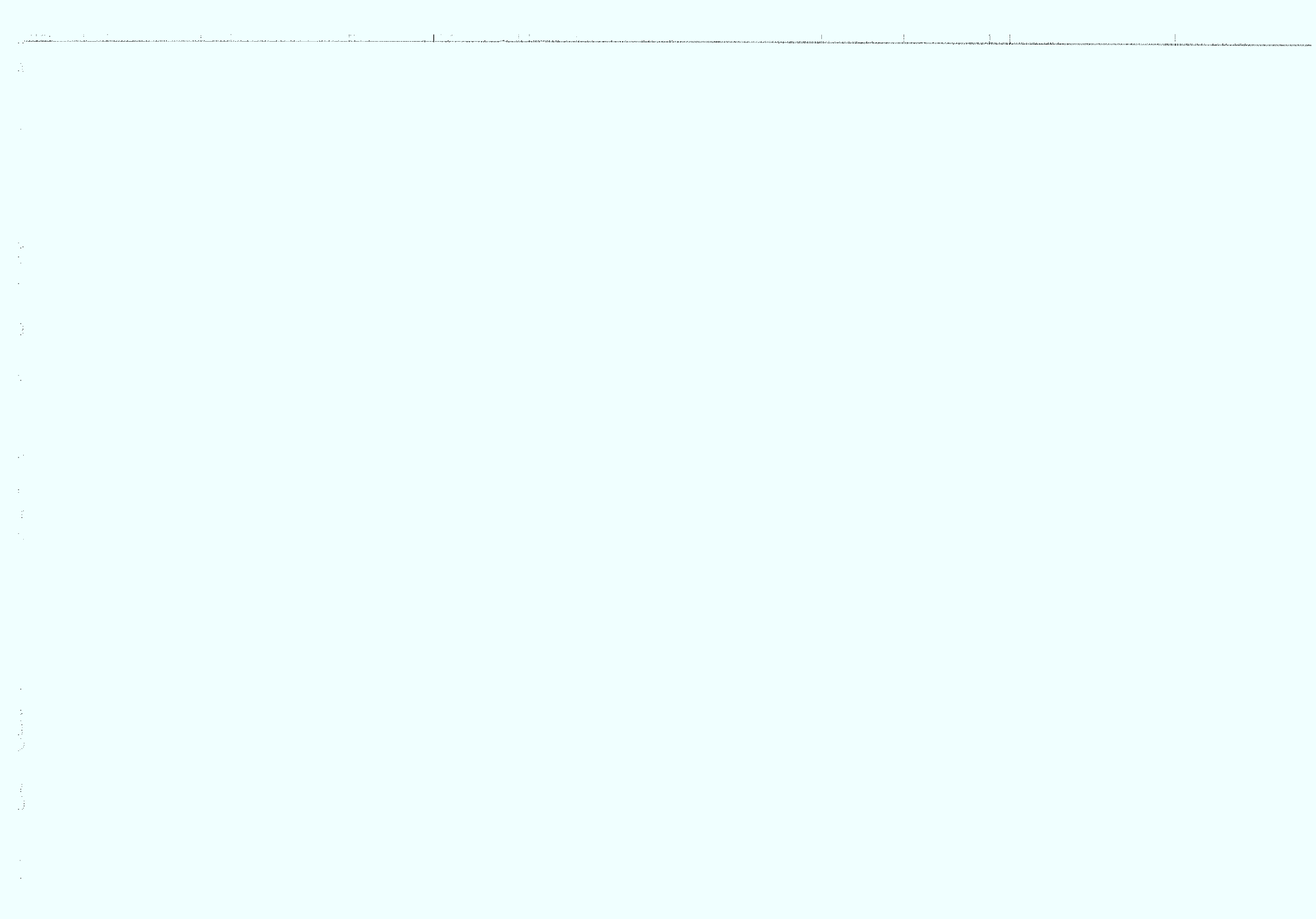
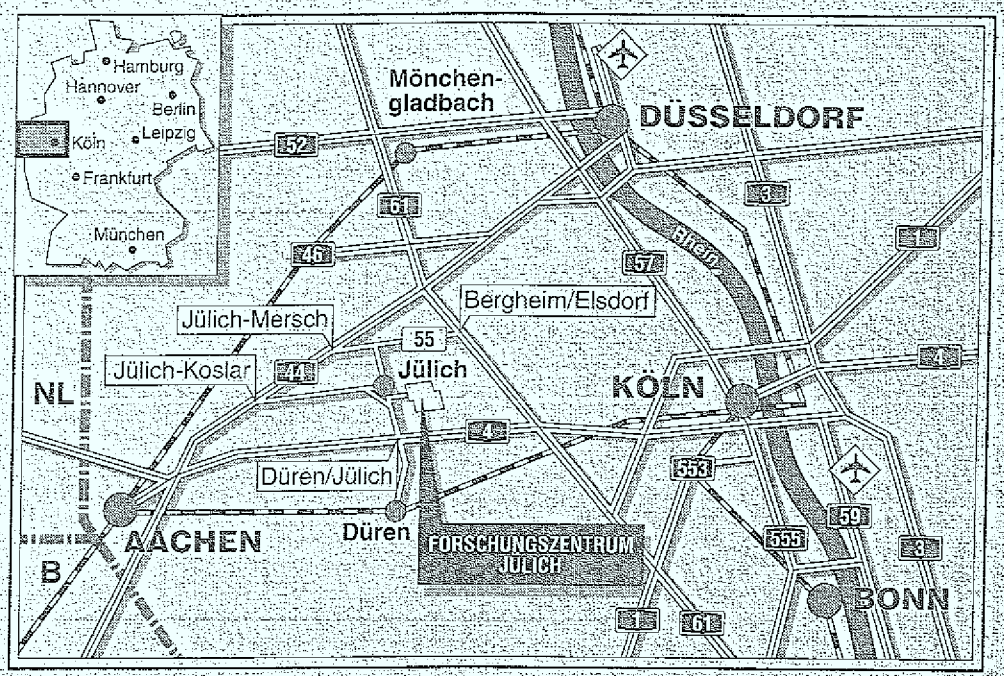
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Untersuchungen zur Unterkühlbarkeit und zum Erstarrungsverhalten von Schmelzen der quasikristallbildenden Legierungssysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co

Dirk Holland-Moritz





Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2970
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-2970
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchungen zur Unterkühlbarkeit und zum Erstarrungsverhalten von Schmelzen der quasikristallbildenden Legierungssysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co

Dirk Holland-Moritz

Abstract:

Die Unterkühlbarkeit und das Erstarrungsverhalten von Schmelzen der quasikristallbildenden Legierungssysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co wurden mit Hilfe der elektromagnetischen Levitationstechnik untersucht. Hierbei konnten erstmalig tiefe Unterkühlungen an quasikristallbildenden Legierungsschmelzen direkt gemessen werden. Die levitationsunterkühlten Proben wurden nach den Unterkühlungsexperimenten durch transmissionselektronenmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sowie durch Röntgenbeugung in Hinblick auf die Phasenselektion bei der Erstarrung aus der unterkühlten Schmelze untersucht. Um die Auswirkungen der Unterkühlung auf die Phasenselektion sowie auf die Gefügemorphologie zu studieren, wurden zum Vergleich entsprechende Untersuchungen an weniger tief unterkühlten Proben durchgeführt. Neben den Levitationsexperimenten wurden Al-Cu-Co- und Al-Cu-Fe-Schmelzen rasch (mit Abkühlraten von ca. 10^6 K/s) mit Hilfe eines in die Levitationsanlage integrierten Splatkühlers abgeschreckt, wodurch tiefe transiente Unterkühlungen der Schmelzen erreicht werden können.

Die experimentellen Ergebnisse wurden im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie ausgewertet. Diese Auswertung weist auf eine niedrige Aktivierungsschwelle für die Bildung eines kritischen Keims der quasikristallinen Phasen verglichen mit der von (einfachen) kristallinen Phasen hin. Hierbei ist die Aktivierungsschwelle für die Bildung eines kritischen Keims der ikosaedrischen I-Phase in Al-Cu-Fe niedriger als die der dekagonalen D-Phase in Al-Cu-Co. Diese Ergebnisse lassen sich unter Annahme einer ikosaedrischen Nahordnung in der unterkühlten Schmelze erklären, welche der Nahordnung der quasikristallinen Phasen ähnelt und somit zu einer geringen Grenzflächenenergie zwischen quasikristallinem Keim und Schmelze führt. Eine solche ikosaedrische Nahordnung in unterkühlten Schmelzen wurde durch verschiedene molekulardynamische Kalkulationen vorausgesagt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 7

2. Quasikristalle 9
2.1 Modelle für Quasikristalle 11
2.1.1 Modell des quasiperiodischen Kristalls (Quasikristall) 11
2.1.1.1 Das Penrose-Muster 12
2.1.1.2 Die Projektionsmethode 17
2.1.2 Random-Tiling-Modell 19
2.1.3 Modell des ikosaedrischen Glases 20
2.1.4 Zwillingsbildung/Mikrokristallmodell 21
2.2 Quasikristallbildende Legierungen: Stabilität, Herstellung und Eigenschaften 21
2.2.1 Metastabile Quasikristalle 21
2.2.2 Stabile Quasikristalle 23

3. Unterkühlung von Metallschmelzen 25
3.1 Thermodynamik des Phasenübergangs flüssig-fest 25
3.2 Keimbildung 29
3.2.1 Homogene Keimbildung 29
3.2.2 Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase 32
3.2.3 Heterogene Keimbildung 33
3.2.4 Transiente Keimbildung 35
3.3 Nahordnung in unterkühlten Schmelzen 37
3.3.1 Erwartete Auswirkungen einer ikosaedrischen Nahordnung in der unterkühlten Schmelze auf die maximale Unterkühlbarkeit 40
3.3.2 Bisherige Experimente zur Unterkühlbarkeit und zum Nukleationsverhalten von Schmelzen quasikristallbildender Legierungen 41
3.3.3 Zielsetzung dieser Arbeit 43

4. Experimentelles 44
4.1 Experimentelle Methoden zur Unterkühlung von Metallschmelzen 44
4.1.1 Das Prinzip der elektromagnetischen Levitation 45
4.1.2 Die elektromagnetische Schwebeschmelzanlage 48
4.1.3 Das Levitationsspulensystem 53
4.1.3.1 Besonderheiten der Spulensysteme von Gleichfrequenz Schwebeschmelz-Anlagen 53
4.1.3.2 Entwicklung eines geeigneten Spulensystems 54
4.1.4 Der Splatkühler 57
4.1.5 Tiegelfreies elektromagnetisches Prozessieren unter Schwerelosigkeit (TEMPUS) 59
4.2 Analyse der Proben 61
4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 61
4.2.1.1 Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops . 61
4.2.1.2 Elektronenbeugung 64
4.2.1.3 Probenpräparation 65
4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 66

4.2.3 Röntgenbeugung 68
4.2.4 Differentielle Thermoanalyse (DTA) 69
4.3 Proben 71
4.3.1 Das Legierungssystem Al-Cu-Fe 71
4.3.2 Das Legierungssystem Al-Cu-Co 75
4.3.3 Präparation des Ausgangsmaterials 79
4.3.4 Reinigung der Proben 79

5. Experimentelle Ergebnisse 82
5.1 Thermoanalytische und metallurgische Untersuchungen 82
5.1.1 Phasenumwandlungstemperaturen im System Al-Cu-Fe 82
5.1.2 Phasenumwandlungstemperaturen im System Al-Cu-Co 88
5.1.3 Schmelzenthalpie der quasikristallinen Phasen 92
5.1.4 Spezifische Wärme 94
5.2 Unterkühlungsexperimente an Al-Cu-Fe 95
5.2.1 Maximale Unterkühlbarkeit 95
5.2.2 Charakterisierung der maximal unterkühlten Al-Cu-Fe-Proben 97
5.2.2.1 REM-Untersuchungen 97
5.2.2.2 TEM-Untersuchungen 101
5.2.2.3 Röntgenbeugungsuntersuchungen 104
5.2.2.4 DTA-Untersuchungen 107
5.2.3 Phasenselektion und Gefügemorphologie als Funktion der Unterkühlung 108
5.2.3.1 $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ 108
5.2.3.2 $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ 110
5.2.3.3 $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ 111
5.2.4 Form der Dendriten 114
5.3 Unterkühlungsexperimente an Al-Cu-Co 116
5.3.1 Maximale Unterkühlbarkeit 116
5.3.2 Charakterisierung der maximal unterkühlten Al-Cu-Co-Proben . . . 118
5.3.2.1 REM-Untersuchungen 118
5.3.2.2 TEM-Untersuchungen 122
5.3.2.3 Röntgenbeugungsuntersuchungen 127
5.3.2.4 DTA-Untersuchungen 129
5.3.3 Phasenselektion und Gefügemorphologie als Funktion der Unterkühlung 130
5.4 Rasches Abschrecken 135
5.4.1 Splatkühlexperimente an Al-Cu-Fe 135
5.4.2 Splatkühlexperimente an Al-Cu-Co 139

6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse 143
6.1 Maximale Unterkühlbarkeit 143
6.1.1 Bestimmung der strukturabhängigen α-Faktoren 144
6.1.2 Keimbildungsraten 150
6.1.3 Heterogene Keimbildung? 151
6.2 Erstarrungsgeschwindigkeiten 153
6.3 Post-Rekaleszenztemperatur 155
6.4 Überstrukturordnung der D-Phase 156

7. Zusammenfassung 158

8. Ausblick 160

9. Anhang 161
   A Definition der Legierungszusammensetzungen der Flugproben 161
   B Präparation der Flugproben 162
   C Abhängigkeit der Unterkühlbarkeit vom Probenmaterial 164

10. Literatur 167

11. Danksagung 179

1. Einleitung

In zahlreichen Experimenten [1] konnte gezeigt werden, daß Metallschmelzen signifikant unter ihre Liquidustemperatur T_L unterkühlt werden können. Dabei wurden bei einer Vielzahl von Metallen relative Unterkühlungen $\Delta T/T_L$ in der Größenordnung von 20% erreicht. Bereits Anfang der 50er Jahre wies Frank [2] darauf hin, daß eine ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze für die experimentell beobachteten tiefen Unterkühlungen mitverantwortlich sein könnte. Franks einfache Überlegungen zeigten, daß eine solche ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze energetisch bevorzugt sein sollte. Eine charakteristische Eigenschaft der ikosaedrischen Nahordnung ist ihre fünfzählige Symmetrie, die inkompatibel mit der Translationsinvarianz kristalliner Phasen ist. Daher würde eine ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze zu einer Erhöhung der Aktivierungsschwelle für die Keimbildung kristalliner Phasen über den nach der klassischen Keimbildungstheorie [3,4] zu erwartenden Wert hinaus führen, denn die Nahordnung muß aufgebrochen werden, bevor eine kristalline Phase gebildet werden kann. Somit würde eine ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze tiefe Unterkühlungen begünstigen.

Neuere molekulardynamische Computersimulationen an Lennard-Jones-Flüssigkeiten [5] unterstützen die von Frank vorausgesagte energetische Begünstigung einer ikosaedrischen Nahordnung in der unterkühlten Schmelze. Die energetische Bevorzugung ikosaedrischer Nahordnung wird experimentell durch Clusterspektren freier Edelgas- und Metallcluster [6,7,8,9] untermauert, in denen überproportional viele Cluster mit Atomzahlen, die den (höheren) Mackay-Ikosaedern entsprechen, gefunden wurden.

Nach der Entdeckung einer neuen Klasse von Festkörpern, den Quasikristallen, durch Shechtman et al. [10], erlangte die Frage nach einer ikosaedrischen Nahordnung in der unterkühlten Schmelze eine neue Bedeutung. Mit den (ikosaedrischen) Quasikristallen stehen Festkörper zur Verfügung, die ebenfalls eine ikosaedrische Nahordnung aufweisen. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit von Quasikristall und Schmelze sollte die Grenzflächenenergie zwischen quasikristallinem Keim und Schmelze verglichen mit der kristalliner Keime niedrig sein. Somit würde die Nukleation quasikristalliner Phasen durch die Anwesenheit der postulierten ikosaedrischen Nahordnung in der unterkühlten Schmelze erleichtert, d.h. an Schmelzen quasikristallbildender Legierungen sind geringere relative Unterkühlungen zu erwarten als bei Systemen, die kristalline Phasen bilden.

Neben ikosaedrischen Quasikristallen existieren u.a. auch dekagonale Quasikristalle, die quasiperiodisch in zwei Raumrichtungen (zehnzählige Symmetrie) und periodisch in der dritten Raumrichtung sind. Diese nehmen eine Zwischenstellung zwischen ikosaedrischen Quasikristallen und normalen Kristallen ein. Entsprechend ist für dekagonale Phasen eine bessere Unterkühlbarkeit als bei ikosaedrischen Quasikristallen, aber eine schlechtere als bei Kristallen zu erwarten.

Um diese Überlegungen zu überprüfen, bieten sich Untersuchungen zur Unterkühlbarkeit quasikristallbildender Legierungsschmelzen an. Obwohl solche Studien wichtige Erkenntnisse zur noch immer offenen Frage nach einer ikosaedrischen Nahordnung in unterkühlten Schmelzen und deren Auswirkungen auf die Nukleation liefern können, sind bislang nur indirekte Untersuchungen (z.B. Fallrohr- und Schmelzverdüsungsexperimente [11,12]) zur Unterkühlung und Nukleation an Al-Mn Legierungen bekannt. Ein Versuch, die Unterkühlbarkeit quasikristallbildender Al-Mg-Zn-Schmelzen unter Anwendung einer Emulsionstechnik durch direkte Messung der Unterkühlung zu untersuchen, scheiterte an der Unzulänglichkeit der verwendeten Methode [13].

Ziel dieser Arbeit war es, die Unterkühlbarkeit quasikristallbildender Legierungen durch direkte Messung der Unterkühlung zu untersuchen. Um die geforderte direkte Temperaturmessung zu ermöglichen, muß eine tiefe Unterkühlung der Schmelze durch einen vergleichsweise langsamen Prozeß erreicht werden. Bei langsamer Abkühlung der Schmelze sind tiefe Unterkühlungen jedoch nur dann erreichbar, wenn heterogene Keimbildung an Fremdphasen wirkungsvoll unterdrückt wird [14]. Mögliche heterogene Keimstellen sind dabei insbesondere Probenverunreinigungen und Tiegelwände. Um Prozeßbedingungen zu erreichen, die eine Unterkühlung der Proben ermöglichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine elektromagnetische Levitationsanlage aufgebaut, die es erlaubt, Metallschmelzen unter hochreinen Bedingungen tiegelfrei zu prozessieren und dabei die Probentemperatur pyrometrisch zu messen. Mit vergleichbaren Anlagen konnten bereits an massiven Proben verschiedener reiner Metalle und einiger Legierungen relative Unterkühlungen in der Größenordnung von $\Delta T/T_L \approx 0.2\text{-}0.3$ erreicht werden [14,15,16,17].

Für die Unterkühlungsexperimente in der Levitationsanlage wurden die Probensysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co ausgewählt. Al-Cu-Fe bildet eine thermodynamisch stabile ikosaedrische quasikristalline Phase [18,19], Al-Cu-Co eine stabile dekagonale quasikristalline Phase [20]. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Unterkühlungsexperimenten an Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co konnten erstmalig tiefe Unterkühlungen an quasikristallbildenden Legierungsschmelzen direkt gemessen werden. Die levitationsunterkühlten Proben wurden nach den Unterkühlungsexperimenten durch transmissionselektronenmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sowie durch Röntgenbeugung in Hinblick auf die Phasenselektion bei der Erstarrung aus der unterkühlten Schmelze untersucht. Um die Auswirkungen der Unterkühlung auf die Phasenselektion sowie auf die Gefügemorphologie zu studieren, wurden zum Vergleich entsprechende Untersuchungen an weniger tief unterkühlten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse der Unterkühlungsexperimente wurden im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie ausgewertet und mit an kristallinen Systemen beobachteten Unterkühlungen verglichen.

Neben den Levitationsexperimenten wurden Al-Cu-Co- und Al-Cu-Fe-Schmelzen rasch (mit Abkühlraten von ca. 10^6 K/s) mit Hilfe eines in die Levitationsanlage integrierten Splatkühlers abgeschreckt, wodurch tiefe transiente Unterkühlungen der Schmelzen erreicht werden können [21]. Diese Unterkühlungen lassen sich zwar nicht direkt messen; die Auswertung der in den schnell abgeschreckten Proben vorliegenden Quasikristallitdichte erlaubt jedoch Rückschlüsse auf die maximale Keimbildungsrate. Die Ergebnisse der Splatkühlversuche wurden mit denen der Levitationsunterkühlungsexperimenten verglichen.

Da das Erstarrungsverhalten (insbesondere die Phasenumwandlungstemperaturen) der Legierungssysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co vor Beginn dieser Arbeit nur unzureichend bekannt war, wurden die Unterkühlungsexperimente durch thermoanalytische und metallurgische Untersuchungen begleitet. Hierdurch wurden die Grundlagen für die erfolgreiche Durchführung und Interpretation der Unterkühlungsexperimente geschaffen.

2. Quasikristalle

Planum locum perfectissime explent, Plana ejusdem figurae tantum tria, Trigoni seni, Tetragoni quaterni, Hexagoni terni.

(Johannes Kepler)

Bis zur Entdeckung der Quasikristalle wurden die Festkörper bezüglich ihrer Struktur in zwei Klassen unterteilt:

1.) Kristalle (Von ihnen wurde lange Zeit angenommen, daß ausschließlich sie in Beugungsexperimenten scharfe Reflexe hervorrufen können.)
2.) amorphe Festkörper (Sie zeigen breite, verschwommene Beugungsintensitätsmaxima.)

Während der amorphe Festkörper keine langreichweitige Ordnung aufweist (eingefrorene Flüssigkeit), ist ein Kristall durch eine periodische Ordnung seiner Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle) charakterisiert [22,23]. Die Bausteine bilden ein Gitter, bestehend aus identischen Einheitszellen, die periodisch und raumfüllend angeordnet sind. Die Orte der einzelnen Gitterpunkte lassen sich mathematisch mit Hilfe von Gittervektoren $\underline{t}$ und einer Gitterbasis $\underline{u}$, $\underline{v}$ und $\underline{w}$ wie folgt beschreiben:

$$\underline{t}=m\cdot\underline{u}+n\cdot\underline{v}+o\cdot\underline{w} \quad , \tag{2.1}$$

wobei m,n und o ganze Zahlen sind. Das Gitter ist somit invariant gegenüber Translationen um ganzzahlige Vielfache der Gitterbasis. Aufgrund dieser Translationsinvarianz gibt es genau 230 verschiedene Gittertypen. Insbesondere läßt sich zeigen, daß es ausschließlich vier Drehungen (definiert durch Drehachse und Drehwinkel) gibt, die ein durch Gleichung (2.1) definiertes Gitter in sich selbst überführen, nämlich Drehungen um 180° (2-zählige Symmetrieachse), 120° (3-zählige Symmetrieachse), 90° (4-zählige Symmetrieachse) und 60° (6-zählige Symmetrieachse) [22,23].

Diese Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters spiegeln sich in Beugungsexperimenten in der Symmetrie der Beugungsbilder wieder. Fällt ein Elektronen- oder Röntgenstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_0$ auf einen Kristall, so gilt für die Streuintensität $I(\underline{k})$

$$I(\underline{k}) = |\, A(\underline{k}) \,|^2 \quad , \tag{2.2}$$

wobei die Streuamplitude $A(\underline{k})$ in kinematischer Näherung gemäß

$$A(\underline{k}) \sim \int \rho(\underline{r}) e^{i(\underline{k}-\underline{k}_0)\underline{r}} d\underline{r} \tag{2.3}$$

von der Streudichte $\rho(\underline{r})$ abhängt [22,24,25,26]. Diese ist zum Beispiel bei Röntgenbeugung eine Funktion der Elektronendichte, bei Elektronenbeugung eine Funktion der Ladungsverteilung (Kernladung und Elektronen) und spiegelt somit die Kristallstruktur wieder.
Aus diesem Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Beugungsbild folgt, daß Kristalle nur Beugungsbilder mit 2-, 4- und 6-zähliger Symmetrie liefern können.

Um so erstaunlicher war es, als Shechtman und Mitarbeiter [10] im Jahre 1984 bei der Untersuchung von schnell abgeschreckten $Al_{86}Mn_{14}$-Proben Elektronenbeugungsbilder beobachtet haben, die ähnlich dem in Abb. 2.1 gezeigten Beugungsbild einer $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-

Probe waren. Man erkennt eine 10-zählige Symmetrie das Beugungsbildes, die auf eine 5-zählige Ikosaedersymmetie (Abb. 2.2) im Festkörper (genauer der Paarkorrelationsfunktion der Streudichte (vgl. Abschnitt 2.1.1)) schließen läßt. Eine derartige Symmetrie ist nach dem zuvor Gesagten im Normalkristall verboten.

Offensichtlich wurde hier eine dritte Klasse von Festkörpern entdeckt, die neben der kristallinen und der amorphen Materie existiert. Sie besitzt Eigenschaften von Kristallen (scharfe Beugungsmaxima), wobei es sich jedoch nicht um Normalkristalle handeln kann. Levine und Steinhardt [27] haben vorgeschlagen, diese Klasse von Festkörpern durch ein quasiperiodisches Gitter zu beschreiben (vgl. Abschnitt 2.1.1). Basierend auf diesem Vorschlag wurde ihr der Name "Quasikristalle" gegeben.

Neben den zunächst entdeckten 5-zähligen ikosaedrischen Quasikristallen wurden im Laufe der Zeit auch Quasikristalle mit oktogonaler (8-zähliger) [28], dekagonaler (10-zähliger) [29] und dodekagonaler (12-zähliger) [30] Symmetrie gefunden. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind bereits in über hundert Legierungssystemen quasikristalline Phasen gefunden worden [31].

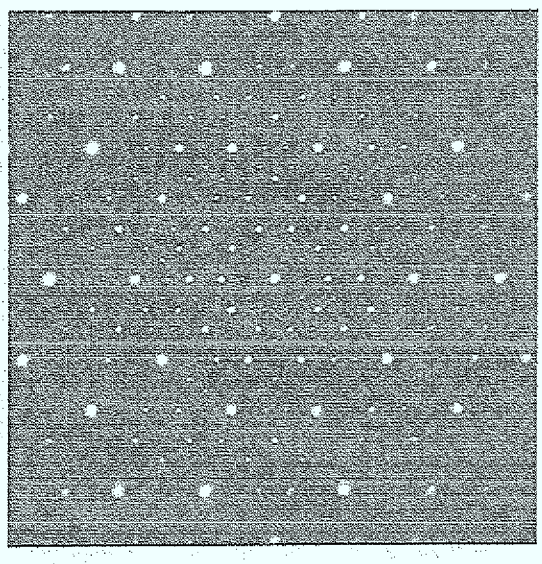
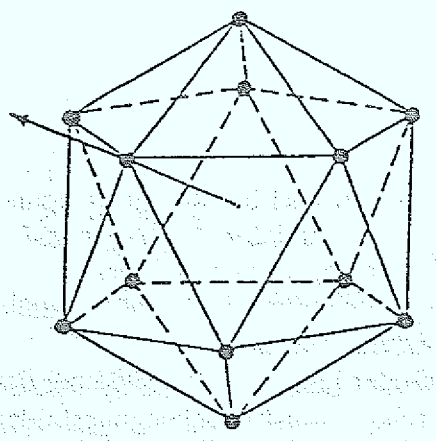


Abb. 2.1: Elektronenbeugungsbild mit 10-zähliger Symmetrie, gewonnen an einer $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe (Ikosaedrische Phase).



20 dreieckige Seitenflächen
15 zweizählige Achsen
10 dreizählige Achsen
6 fünfzählige Achsen

Abb. 2.2: Ikosaeder.

2.1 Modelle für Quasikristalle

Zur Erklärung des Phänomens von scharfen Beugungsbildern mit kristallographisch verbotener Symmetrie wurden im wesentlichen 4 Modelle diskutiert [32]:

1.) Modell des quasiperiodischen Kristalls (Quasikristall)
2.) Ikosaedrisches Glas-Modell
3.) Zwillingsbildung
4.) Random-Tiling-Modell

2.1.1 Modell des quasiperiodischen Kristalls (Quasikristall)

Wie bereits anfangs erwähnt, ist ein Kristall raumfüllend aus identischen Einheitszellen aufgebaut. Dies läßt sich nur mit solchen Bauelementen erreichen, die eine kristallographische Symmetrie besitzen (nur 2-, 3-, 4- und 6-zählige Symmetrieachsen), während mit anderen Bauelementen (z.B. mit Ikosaedern), der Raum nicht vollständig ausgefüllt werden kann. Für die Entstehung von Beugungsbildern ikosaedrischer Quasikristalle (z.B. desjenigen aus Abb. 2.1) ist es jedoch gar nicht notwendig, daß die Atomanordnung im Festkörper eine ikosaedrische Symmetrie aufweist. Dies wird durch folgende Überlegungen verständlich:

Trifft bei einem Beugungsexperiment z.B. ein Röntgen- oder Elektronenstrahl auf einen Festkörper, der eine Streudichte $\rho(\underline{r})$ besitzt, so ist die Amplitude $A(\underline{k})$ der unter dem Wellenvektor $\underline{k}$ gebeugten Welle in kinematischer Näherung gleich der Fouriertransformierten der Streudichte, d.h. $A(\underline{k})$ läßt sich durch Gleichung (2.3) berechnen [22,24,25,26]. Die Streudichte ist bei Röntgenbeugung eine (vom Streuwinkel abhängige) Funktion der Elektronendichte und bei Elektronenbeugung eine Funktion der Ladungsverteilung (Kernladung und Elektronen) im Festkörper, d.h. sie ist an den Orten der Atome maximal. Die im Beugungsexperiment beobachtete Intensität $I(\underline{k})$ ist das Betragsquadrat von $A(\underline{k})$ (Gleichung (2.2)). Daher geht im Beugungsbild jegliche Information über die Phase der gebeugten Wellen verloren. Bei einer Analyse des Beugungsbildes durch Fourierrücktransformation läßt sich somit nicht mehr die Streudichte $\rho(\underline{r})$, sondern nur noch deren Paarkorrelationsfunktion (verallgemeinerte Pattersonfunktion)

$$\mathcal{F}^{-1}(I(\underline{k})) = P(\underline{r}) = \int \rho(\underline{R})\rho(\underline{r}+\underline{R})d\underline{R} \qquad (2.4)$$

berechnen. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß sich in einem bestimmten vektoriellen Abstand von einem willkürlich herausgegriffenen Streuer ein weiterer Streuer befindet. Umgekehrt ist die Fouriertransformierte dieser Paarkorrelationsfunktion gleich der Intensität $I(\underline{k})$:

$$I(\underline{k}) = \mathcal{F}(P(\underline{r})) . \qquad (2.5)$$

Gleichung (2.5) zeigt, daß nur die Paarkorrelationsfunktion der Streudichte eine Ikosaedersymmetrie besitzen muß, um z.B. das 10-zählige Beugungsbild aus Abb. 2.1 zu erzeugen. Dies ist eine deutlich schwächere Forderung als eine ikosaedrische Symmetrie der Streudichtefunktion und damit des "Gitters". Ein Modell für einen Quasikristall muß offenbar Ord-

nungsprinzipien beinhalten, die schwächer sind als die des Normalkristalls, die jedoch hinreichend stark sind, um in den Beugungsbildern scharfe Reflexe hervorzurufen.

Die Tiling-Modelle versuchen dies dadurch zu erreichen, daß statt eines einzigen Typus von Gitterbausteinen, wie es beim Normalkristall der Fall ist, zwei Typen von Bausteinen zugelassen werden, mit denen ein raumfüllendes sogenanntes Quasigitter aufgebaut wird. Zur Vereinfachung der Darstellung beschränken wir uns zunächst auf zweidimensionale Quasigitter.

2.1.1.1 Das Penrose-Muster

Ein Verfahren zum Aufbau eines zweidimensionalen Quasigitters wurde schon Anfang der 70er Jahre, d.h. vor der Entdeckung der Quasikristalle, von Penrose [33] entwickelt. Das Penrose-Muster ist aus zwei verschiedenen rautenförmigen Elementen aufgebaut, deren Winkel ganzzahlige Vielfache von 36° sind (siehe Abb. 2.3). Dabei müssen die wie in Abbildung 2.3 mit Markierungspfeilen versehenen Kacheln lückenlos derart zusammengefügt werden, daß zwei aneinandergrenzende Kachelseiten gleichartige Markierungspfeile (Einfach- bzw. Doppelpfeil) besitzen und die Pfeile zudem in die gleiche Richtung zeigen. Legt man diese Elemente entsprechend der beschriebenen Regeln zusammen, so erhält man das in Abb. 2.4 gezeigte Penrose-Muster.

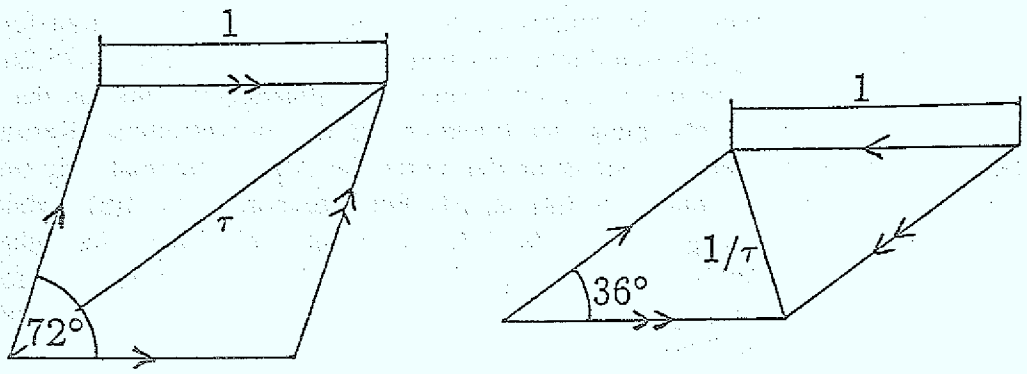


Abb. 2.3: Die Elemente des Penrose-Musters, die "dicke" und die "dünne" Raute.

Bei genauerer Betrachtung des Penrose-Musters erkennt man folgende Symmetrieeigenschaften:

- Auf Grund der Wahl der Winkel der Rauten (ganzzahlige Vielfache von 36°) weisen alle Kanten zu den Ecken eines regelmäßigen Zehnecks (Abb. 2.5a).
- Markiert man alle Kacheln mit parallelen Seiten, so erhält man Systeme von unregelmäßigen Streifen (Abb. 2.5b-e). Diese Streifen umgeben eine Schar von äquidistanten Linien. Insgesamt gibt es 5 derartige Liniensysteme, die sich unter Winkeln von 72° schneiden, d.h. das Muster besitzt eine langreichweitige fünfzählige Orientierungssymmetrie. Die Streifen haben im Quasigitter eine ähnliche Bedeutung wie die Netzebenen des Normalkristalls und sind für die scharfen Beugungs-

reflexe verantwortlich [35].

- Das Verhältnis der Anzahl von dicken Rauten zu der von dünnen Rauten (siehe Abb. 2.3) ist gleich der Zahl des Goldenen Schnitts τ:

$$\tau=\frac{1}{2}(1+\sqrt{5}) \quad . \tag{2.6}$$

Die Zahl des Goldenen Schnitts τ ist eine irrationale Zahl, die für die Physik der Quasikristalle von herausragender Bedeutung ist. So beträgt die Länge der großen Diagonale der dicken Raute das τ-fache der Kantenlänge, sowie die Länge der kleinen Diagonale der dünnen Raute das $1/\tau$-fache der Kantenlänge. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das Abstandsverhältnis aufeinanderfolgender Beugungsreflexe einer Reflexreihe in Beugungsbildern ikosaedrischer Quasikristalle eine Potenz von τ ist [32].

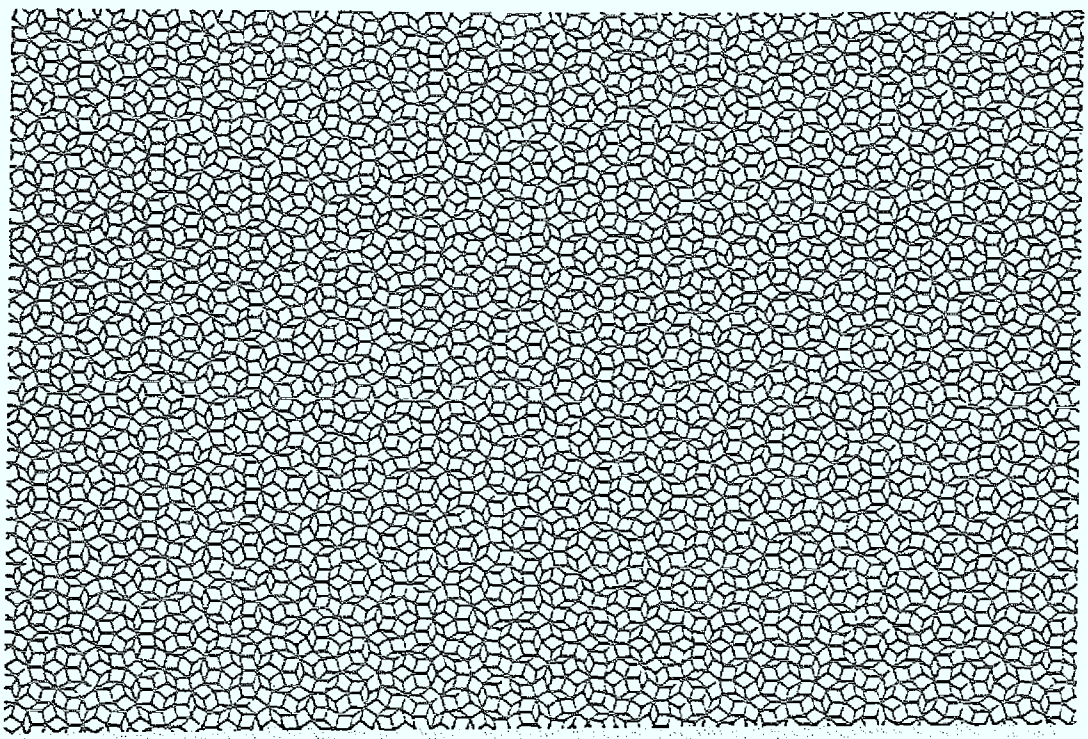


Abb. 2.4: Penrose-Muster

Das Penrosemuster ist ein Beispiel für ein zweidimensionales Quasigitter. Zweidimensionale quasiperiodische Gitter sind nicht nur von theoretischer, sondern auch von praktischer Bedeutung, denn es wurden quasikristalline Phasen gefunden, die quasiperiodisch in zwei Raumrichtungen und periodisch in der dazu orthogonalen Richtung sind. Das zugehörige Gitter kann somit als Schar von parallelen zweidimensionalen Quasigittern verstanden werden, die den gleichem Abstand haben. Beispiele für derartige "zweidimensionale Quasikristalle" sind die oktogonalen, dekagonalen und dodekagonalen Quasikristalle, die Beugungsbilder mit 8-, 10- bzw. 12-zähliger Symmetrie liefern.

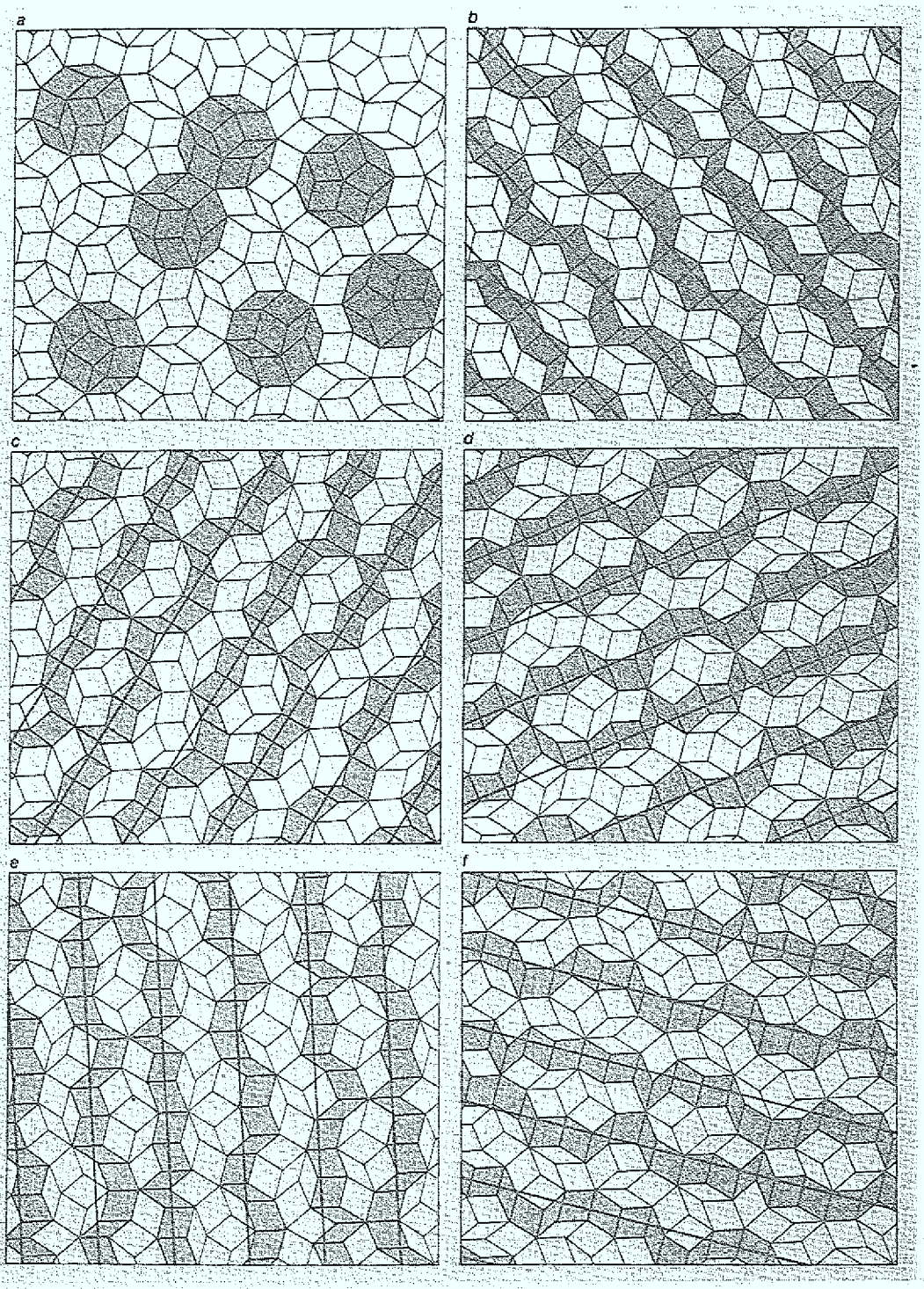


Abb. 2.5: Symmetrieeigenschaften des Penrose-Musters (aus [34]).

Ähnlich wie beim Penrose-Muster im zweidimensionalen Raum ist es auch im dreidimensionalen Raum möglich, ein Quasigitter aus zwei Bauelementen aufzubauen. Zuerst gaben Kramer und Neri [36] im Jahre 1983 eine Methode an, ein Quasigitter mit ikosaedrischer Symmetrie aus zwei Rhomboedern (siehe Abb. 2.6) aufzubauen. Das von Kramer und Neri entwickelte Muster wird auch "dreidimensionales Penrose-Muster" genannt. Die Seitenflächen der Kramerpolyeder sind Rauten mit Winkeln von 63.47° und 116.53° (Abb. 2.7). Aus 10 dicken und 10 dünnen Kramerpolyedern läßt sich ein Triakontaeder (Abb. 2.8) zusammensetzen. Dieses besitzt ikosaedrische Symmetrie und entspricht den Zehnecken im zweidimensionalen Penrose-Muster.

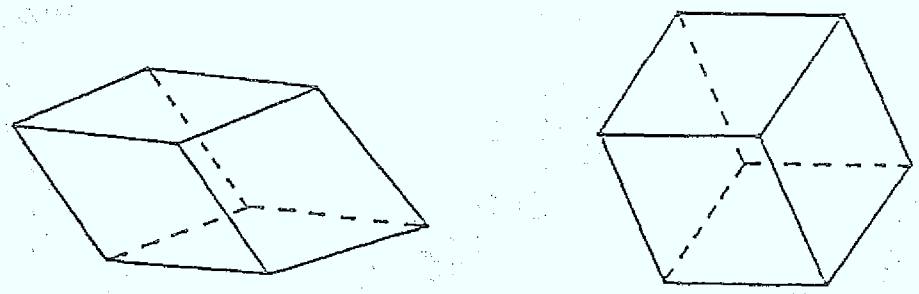


Abb. 2.6: Die Kramerpolyeder, das "dicke" (links) und das "flache" (rechts) Rhomboeder.

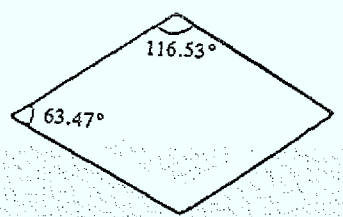


Abb. 2.7: Seitenfläche der Kramerpolyeder.

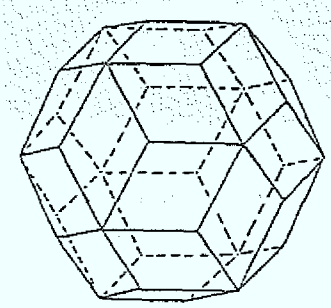


Abb. 2.8: Triakontaeder.

Ein Modell für einen ikosaedrischen Quasikristall erhält man, indem man das dreidimensionale Penrosemuster derart dekoriert, daß die Atome auf den Ecken der Rhomboeder liegen. Abb. 2.9 zeigt Projektionen des so gewonnenen Modellquasikristalls entlang der fünf-, drei- und zweizähligen Richtung. Zum Vergleich zeigt Abb. 2.10 Aufnahmen eines ikosaedrischen $Al_{86}Mn_{14}$-Quasikristalls entlang der gleichen Achsen in atomarer Auflösung, die mit hochauflösender Elektronenmikroskopie gewonnen wurden. Die Ähnlichkeit beider Abbildungen ist verblüffend und stützt das theoretische Modell.

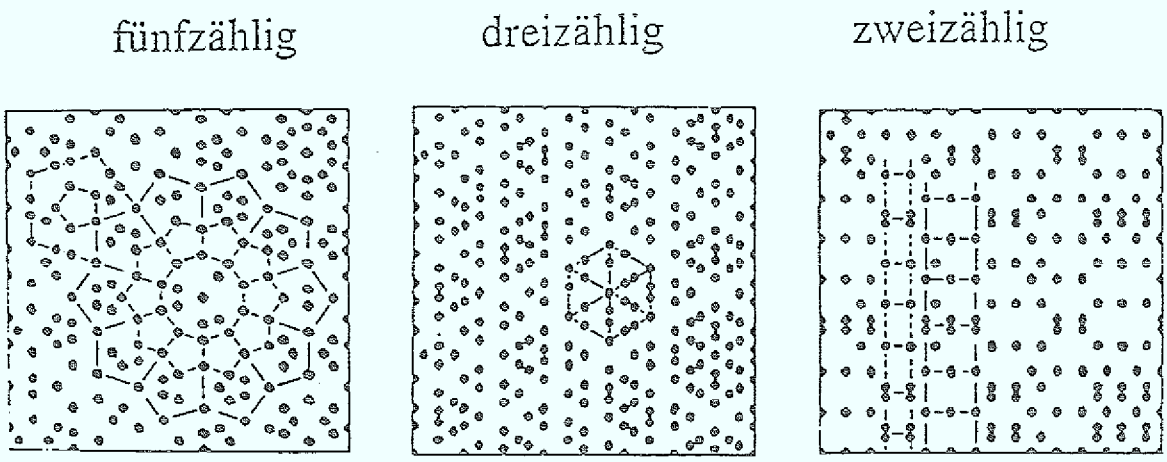


Abb. 2.9: Unterschiedliche Projektionen eines dreidimensionalen quasiperiodischen Gitters (aus [37]).

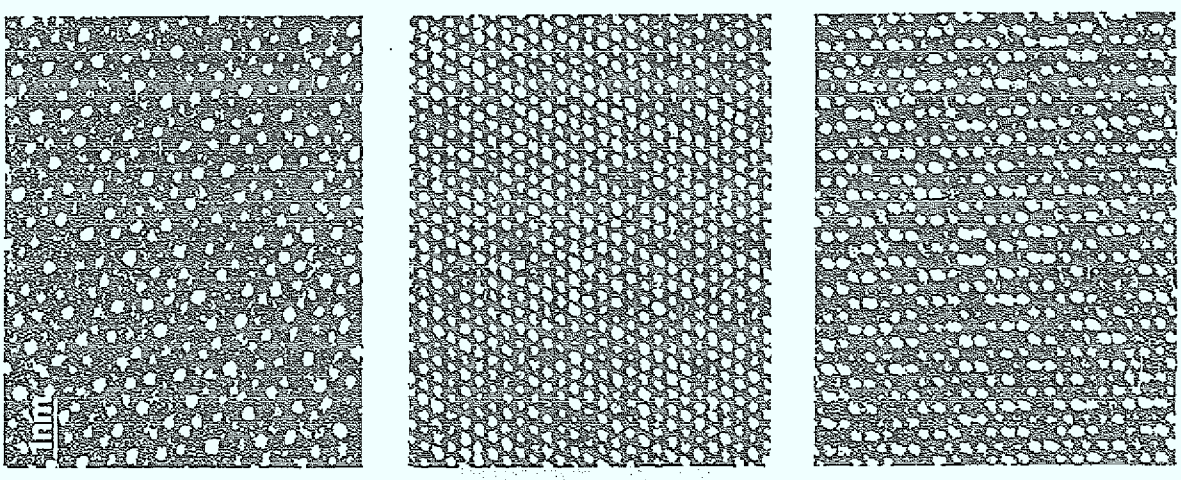


Abb. 2.10: Elektronenmikroskopische Hochauflösungsaufnahmen, gewonnen an $Al_{86}Mn_{14}$ (aus [37]).

2.1.1.2 Die Projektionsmethode

Bisher haben wir Quasigitter erzeugt, indem wir nach gewissen Regeln den ebenen Raum mit geeigneten Kacheln bzw. den dreidimensionalen Raum mit geeigneten Bausteinen ausgefüllt haben. Diese Methode, ein Quasigitter zu erzeugen, wird Tiling-Methode (Tile: (engl.) Ziegel) genannt. Sie ist zwar auf den ersten Blick anschaulich und einfach, erweist sich jedoch in der Praxis als recht unhandlich.

Die Projektionsmethoden zur Erzeugung von Quasigittern brachten entscheidende Verbesserungen. Bei diesen Methoden wird ein Quasigitter durch Projektion eines höherdimensionalen translationsinvarianten Gitters in einen Raum mit niedrigerer Dimension erzeugt. Im höherdimensionalen Raum liegt dann wieder die für eine mathematische Beschreibung vorteilhafte Translationsinvarianz vor. Mit Hilfe von Projektionsmethoden lassen sich alle mit der Tiling-Methode erzeugten Quasigitter herstellen. So erhält man z.B. das dreidimensionale Penrose-Muster auch durch eine geeignete Projektion eines sechsdimensionalen hyperkubischen Gitters in den dreidimensionalen Raum. Aufgrund dieser Dualität kann man, je nach Anforderung, das Projektions-Bild oder das Tiling-Bild verwenden.

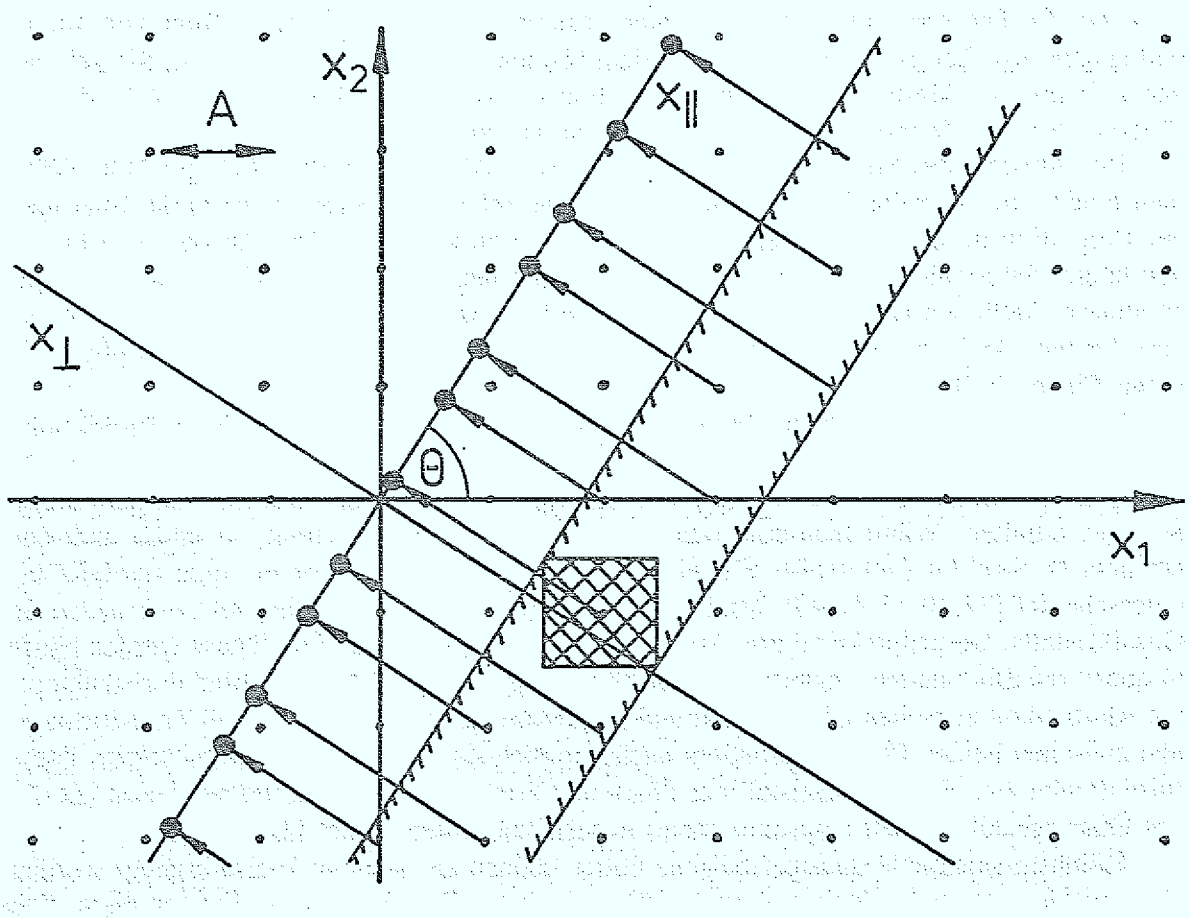


Abb. 2.11: Erzeugung eines eindimensionalen Quasigitters durch eine Projektion (nach [38]).

Um die Projektionsmethoden näher zu erläutern, wollen wir zunächst den einfachsten Fall betrachten, nämlich die Konstruktion eines eindimensionalen Quasigitters. Eindimensionale Quasigitter sind durchaus auch von praktischer Bedeutung, denn es wurden (im Legie-

rungssystem Al-Cu-Co) eindimensionale Quasikristalle gefunden, die quasiperiodisch in nur einer der drei Raumrichtungen sind [39].

Ausgangspunkt der Konstruktion ist ein zweidimensionales quadratisches Gitter (Abb. 2.11), dessen Gitterbasis das Koordinatensystem mit den Achsen x1 und x2 aufspannt. In dieses Gitter wird die sogenannte Parkettierungsgerade $x_{\parallel}$ eingezeichnet, die den physikalischen Raum repräsentiert. Die Steigung der Geraden ist gleich der Zahl des Goldenen Schnitts τ gewählt. Für den Winkel θ gilt:

$$\theta = \arctan(\tau) \quad . \tag{2.7}$$

Verschiebt man nun die Einheitszelle des quadratischen Gitters entlang einer Parallelen zur Gerade $x_{\parallel}$, so überstreicht diese einen Streifen der Breite

$$B = A \cdot (\sin(\theta) + \cos(\theta)) \quad . \tag{2.8}$$

Alle innerhalb dieses Streifens liegenden Punkte des quadratischen Gitters werden nun auf die Gerade $x_{\parallel}$ projiziert. Man erhält entlang der Geraden $x_{\parallel}$ eine quasiperiodische Struktur, bestehend aus kurzen Strecken der Länge $s = A \cdot \sin(\theta)$ und langen Strecken der Länge $t = A \cdot \cos(\theta)$. Die soeben konstruierte eindimensionale quasiperiodische Abfolge von kurzen und langen Strecken ist schon lange unter dem Namen Fibonacci-Folge bekannt. Sie geht auf den italienischen Mathematiker Leonardo Fibonacci von Pisa (1170-1230) zurück, der ein Modell über die Vermehrung von Kaninchen entwickelte.

Der Abstand des Streifens zur Geraden $x_{\parallel}$ ist in Abb. 2.11 willkürlich gewählt. Wählt man einen zum ursprünglichen Streifen parallel verschobenen Streifen, so erhält man nach der Projektion im betrachteten endlichen Abschnitt von $x_{\parallel}$ eine andere Abfolge von kurzen und langen Intervallen. Jeder endliche Ausschnitt des neuen Musters ist aber im alten Muster an anderer Stelle enthalten. Die Muster sind also lokal isomorph, global in der Regel jedoch verschieden. Aufgrund der lokalen Isomorphie haben beide Systeme die gleichen physikalischen Eigenschaften.

Entscheidend für die Entstehung einer quasiperiodischen Struktur durch die Projektionsmethode ist eine irrationale Steigung der Parkettierungsgeraden $x_{\parallel}$. Wäre die Steigung der Geraden $x_{\parallel}$ rational, so würde man anstatt einer quasiperiodischen Struktur eine periodische Struktur erhalten. Wählt man eine rationale Steigung, die nahe τ liegt, so erhält man eine periodische Struktur (mit großer Einheitszelle), die sich nur leicht von der quasiperiodischen unterscheidet [32,40,41,42,43]. Man spricht dann von einem *rationalen Approximanten* des Quasikristalls. Derartige kristalline Approximanten der quasikristallinen Phase werden häufig in quasikristallbildenden Legierungssystemen gefunden [42,43,44]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Quasikristall und Approximant ist zu erwarten, daß Transformationen zwischen beiden Phasen besonders leicht möglich sind. In der Tat wurden solche Transformationen zwischen quasikristalliner Phase und kristallinen Approximantenphasen (Zerfall des Quasikristalls in den Approximanten) experimentell beobachtet [42,45,46].

Höherdimensionale quasiperiodische Gitter können auf analoge Weise erzeugt werden: Das zweidimensionale Penrose-Muster läßt sich durch Projektion von Gitterpunkten eines fünfdimensionalen hyperkubischen Gitters auf eine zweidimensionale Ebene erzeugen, die das Gitter unter irrationalen Winkeln schneidet. Die projizierten Gitterpunkte liegen dabei in einem Streifen, der durch Entlangfahren der Einheitszelle des hyperkubischen Gitters an der Schnittebene umrissen wird.

Um das dreidimensionale Penrose-Muster zu erzeugen, wird ein sechsdimensionales

hyperkubisches Gitter in analoger Weise auf eine dreidimensionale "Schnittebene" projiziert.

2.1.2 Random-Tiling-Modell

Das Random-Tiling-Modell ist eng mit dem Modell des quasiperiodischen Kristalls (auch "deterministisches Tiling-Modell" genannt) verwandt und zur Zeit das bedeutsamste Alternativmodell. Ebenso wie beim Modell des Quasikristalls wird auch bei diesem Modell ein Gitter raumfüllend aus mindestens zwei Typen von Einheitszellen (z.B. den Rauten des Penrose-Musters) aufgebaut [47]. Allerdings wird auf strenge Aufbauregeln verzichtet, so daß das Gitter einen geringeren Grad an Ordnung besitzt als das eines streng deterministisch aufgebauten Quasikristalls. Als Folge hiervon wird im Rahmen des Random-Tiling-Modells eine endliche Halbwertsbreite der Beugungsreflexe erwartet, jedoch eine deutlich geringere als beim Modell des ikosaedrischen Glases (vgl. 2.1.3). Zudem ist die Entropie S eines Random-Tiling-Gitters größer als Null, während sie bei einem idealen deterministischen Quasikristall gleich Null ist. Daher ist die Gibbssche freie Energie $G = H - T \cdot S$ (H: Enthalpie) eines Random-Tiling-Quasikristalls durch den entropischen Beitrag $T \cdot S$ vermindert, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur T ist. Dies bedeutet, daß ein Random-Tiling-Quasikristall entropisch stabilisiert werden kann.

Zur Zeit wird kontrovers diskutiert, ob reale quasikristalline Phasen besser durch ein deterministisches Tiling-Modell oder durch ein Random-Tiling-Modell beschrieben werden können. Verfechter des Random-Tiling-Modells weisen auf experimentelle Beobachtungen hin, bei denen einige quasikristalline Phasen nur bei hohen Temperaturen stabil sind und bei niedrigen Temperaturen in eine kristalline Phase zerfallen [46,48], was durch die entropische Stabilisierung des Quasikristalls bei hohen Temperaturen erklärt werden kann. Jedoch wurden die Untersuchungen nur bei wenigen Zusammensetzungen durchgeführt, so daß bis heute nicht geklärt ist, ob der Zerfall von Quasikristallen bei niedrigen Temperaturen in allen Legierungssystemen bzw. bei allen Zusammensetzungen auftritt. Zudem besteht die Möglichkeit (Im System Al-Cu-Co wurde dies beobachtet [49]!), daß sich der Konzentrationsbereich des Einphasengebiets der quasikristallinen Phase mit der Temperatur verschiebt. Eine quasikristalline Phase, deren Zusammensetzung bei hohen Temperaturen der Gleichgewichtszusammensetzung entspricht, kann somit bei niedrigen Temperaturen übersättigt sein und sich in die bei diesen Temperaturen stabilen Gleichgewichtsphasen umwandeln [50]. Ein solcher Zerfall der quasikristallinen Phase bedeutet keineswegs, daß die quasikristallinen Phasen bei niedrigen Temperaturen prinzipiell instabil sind, da bei einer anderen Zusammensetzung möglicherweise eine stabile quasikristalline Phase existiert.

Atomar auflösende rastertunnelmikroskopische bzw. transmissionselektronenmikroskopischge Untersuchungen lieferten widersprüchliche Ergebnisse: Einige Autoren ziehen ihre Untersuchungen zur Stützung des Modells eines deterministischen Quasikristalls heran [51,52], während andere Autoren ihre Ergebnisse als Hinweis auf ein Random-Tiling interpretieren [53,54]. Derartige Untersuchungen konnten somit bislang keinen Aufschluß darüber geben, welches der beiden Modelle das geeignetere ist.

Hingegen sprechen neueste Beugungsexperimente an großen, nahezu perfekten Al-Pd-Mn-Einquasikristallen, welche erst seit kurzer Zeit gezüchtet werden können (vgl. Abschnitt 2.2.2), eher für ein deterministisches Modell. Die beobachteten Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe entsprechen der Instrumentenauflösung [55]. Während das Modell des deterministischen Quasikristalls solche scharfen Reflexe voraussagt, kann diese Beobachtung

im Rahmen eines Random-Tiling-Modells nur dann erklärt werden, wenn das Modell um zusätzliche Ordnungsmechanismen erweitert wird. Eine solche Erweiterung stellt aber einen Schritt in Richtung eines deterministischen Tiling-Modells dar [55].

2.1.3 Modell des ikosaedrischen Glases

Ein weiteres Konkurrenzmodell, welches zur Beschreibung der neuen Festkörperklasse diskutiert wurde, ist das Modell des ikosaedrischen Glases. In diesem Modell wird angenommen, daß in Quasikristallen ikosaedrische Cluster vorhanden sind [56,57,58]. Nimmt man weiter an, daß die Ikosaeder sich bevorzugt an gewissen ausgezeichneten Stellen (Scheitelpunkte, Ecken, Seitenflächen) aneinanderlagern, so erhält man einerseits eine langreichweitige Orientierungsfernordnung, andererseits eine kurzreichweitige ikosaedrische Ordnung. Unter diesen Voraussetzungen sind in Beugungsexperimenten verhältnismäßig scharfe Beugungsreflexe zu erwarten. Da durch aneinandergrenzende Ikosaeder der Raum nur zu etwa 50% ausgefüllt werden kann, würde ein ausschließlich aus Ikosaedern aufgebauter Festkörper eine Dichte besitzen, die weit niedriger als die experimentell ermittelten Dichten ist. Daher muß der Raum zwischen den Ikosaedern in geeigneter Weise (im einfachsten Fall durch eine amorphe Matrix) ausgefüllt werden.

Das Ikosaederglas nimmt eine Zwischenstellung zwischen den amorphen Festkörpern (mit ausschließlich kurzreichweitiger Nahordnung) und den kristallinen Festkörpern (strenge translatorische Fernordnung) ein. Entsprechend ist die Halbwertsbreite der für das Ikosaederglas erwarteten Beugungsreflexe deutlich geringer als beim amorphen Festkörper, jedoch signifikant größer als bei guten Normalkristalliten.

Das Modell des ikosaedrischen Glases erwies sich in den Anfängen der Quasikristallforschung als recht erfolgreich. Es konnte die auftretenden Beugungsreflexe erklären. Zudem entsprachen die erwarteten relativ großen Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe durchaus den experimentellen Beobachtungen an den zunächst untersuchten metastabilen Quasikristallen (Al-Mn, Al-V ...). Dieses Bild änderte sich jedoch mit der Entdeckung von Legierungssystemen mit stabiler quasikristalliner Phase (Al-Li-Cu, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn...). Bei Beugungsexperimenten an diesen Probensystemen fand man sehr scharfe Reflexe, die dem Modell des ikosaedrischen Glases widersprachen [32]. Dieses Modell konnte sich daher trotz Anfangserfolgen zur allgemeinen Beschreibung von Quasikristallen nicht durchsetzen.

Allerdings werden Modelle ikosaedrischer Gläser auch heute noch von einigen Autoren zur Beschreibung von metastabilen quasikristallinen Phasen herangezogen. Insbesondere ließen sich die Beugungsbilder von Quasikristallen auf Titanbasis, in denen Bögen diffuser Intensität auftreten, erfolgreich durch ein solches Modell beschreiben [59].

Den Versuch eines Brückenschlags zwischen dem Modell des ikosaedrischen Glases und den bei stabilen quasikristallinen Phasen heute allgemein akzeptierten Tiling-Modellen unternahmen Robertson und Moss [60]. Da auch stabile Quasikristalle bei Herstellung durch schnelles Abkühlen gestört sind (und die Reflexe eine endliche Halbwertsbreite besitzen), schlugen Robertson und Moss vor, daß sich bei der Nichtgleichgewichtserstarrung zunächst ein Ikosaederglas bildet. Bei Wärmebehandlung der Proben kann dieses dann durch Relaxationsprozesse in ein perfekteres Random-Tiling-Gitter (vgl. 2.1.2) übergehen. Dieser Vorschlag ist sicherlich nicht uninteressant, insbesondere da es Hinweise darauf gibt, daß sich in der unterkühlten Schmelze eine ikosaedrische Nahordnung ausbildet (vgl. 3.3). Die

in der unterkühlten Schmelze erwarteten ikosaedrischen Cluster könnten bei der Erstarrung der Probe vergleichsweise leicht ein Ikosaederglas bilden.

2.1.4 Zwillingsbildung/Mikrokristallmodell

Das Modell der Zwillingsbildung wurde maßgeblich von Linus Pauling [61] vertreten. Zur Erklärung der nichtkristallographischen Beugungsbilder mit ikosaedrischer Symmetrie wurde angenommen, daß die Quasikristalle aus mehrfach verzwillingten Normalkristallen bestehen. Mit Hilfe dieses Modells ließen sich die Beugungsbilder jedoch nicht ohne Widersprüche zu experimentellen Ergebnissen [62,32] erklären. Dieses Modell ist somit zur Beschreibung von perfekten Quasikristallen nicht geeignet.

Selbst bei Annahme verzwillingter Mikrokristallite können die an stabilen Quasikristallen beobachteten scharfen Beugungsmaxima nicht erklärt werden, ohne daß die Kristallitgröße derart klein gemacht wird, daß de facto eine quasiperiodische Struktur entsteht [55].

Das Mikrokristallmodell wird jedoch von einigen Autoren zur Beschreibung von Übergängen vom Quasikristall zum Normalkristall herangezogen [63,64,65]. Es wurde berichtet, daß sich bei der Umwandlung einiger Quasikristalle (z.B. im System Al-Cu-Fe) in den kristallinen Zustand mikrokristalline Domänen bilden, deren Orientierung noch der Orientierungsfernordnung des ursprünglichen Quasikristalls entspricht. Die Beugungsbilder eines derartigen mikrokristallinen Festkörpers zeigen zwar noch eine nichtkristallographische (z.B. 5-zählige) Symmetrie, die Reflexe in den Elektronenbeugungsbildern sind jedoch verschmiert und haben vielfach eine dreieckige Form [65,66]. Durch sorgfältige transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen können diese mikrokristallinen Strukturen daher von perfekten Quasikristallen unterschieden werden.

2.2 Quasikristallbildende Legierungssysteme: Stabilität, Herstellung und Eigenschaften

Die quasikristallinen Phasen können bezüglich ihrer Stabilität in 2 Klassen eingeteilt werden:

- metastabile Quasikristalle
- stabile Quasikristalle.

2.2.1 Metastabile Quasikristalle

Metastabile Phasen sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Gibbssche freie Energie nicht, wie bei stabilen Phasen, minimal ist, sondern nur in einem lokalen Minimum liegt (Abb. 2.12 Punkt B).

Zu den Legierungssystemen, die metastabile quasikristalline Phasen bilden, zählt das klassische System Al-Mn, an dem erstmalig eine quasikristalline ikosaedrische [10] und wenig später auch eine quasikristalline dekagonale Phase [29] entdeckt wurde. Neben dem System Al-Mn ist eine Vielzahl anderer Legierungssysteme bekannt, die metastabile quasikristalline Phasen bilden, z.B.: Al-V (ikosaedrische Phase) [67], Pd-U-Si (ikosaedrische

Phase) [68], Ti-Ni-Si (ikosaedrische Phase) [69], Cr-Ni-Si (oktogonale Phase) [28], Ni-Cr (dodekagonale Phase) [30].

Grundsätzlich können metastabile Phasen aus der Schmelze nur dann gebildet werden, wenn die Schmelze unter die virtuelle Liquidustemperatur der metastabilen Phase unterkühlt wurde [21], denn nur dann ist eine treibende Kraft zur Bildung dieser Phase vorhanden (vgl. auch Kapitel 3.1). Eine solche Unterkühlung kann einerseits auf transiente Weise durch schnelles Abschrecken erreicht werden (Melt-Spinning, Laserschmelzen, Splat-Kühlen, Verdüsung im Fallrohr ...), andererseits aber auch quasi-stationär (langame Abkühlung) durch Ausschaltung heterogener Keimstellen hoher katalytischer Wirksamkeit (elektromagnetische Levitation, Glaseinbettung,...) (vgl. Abschnitt 4.1).

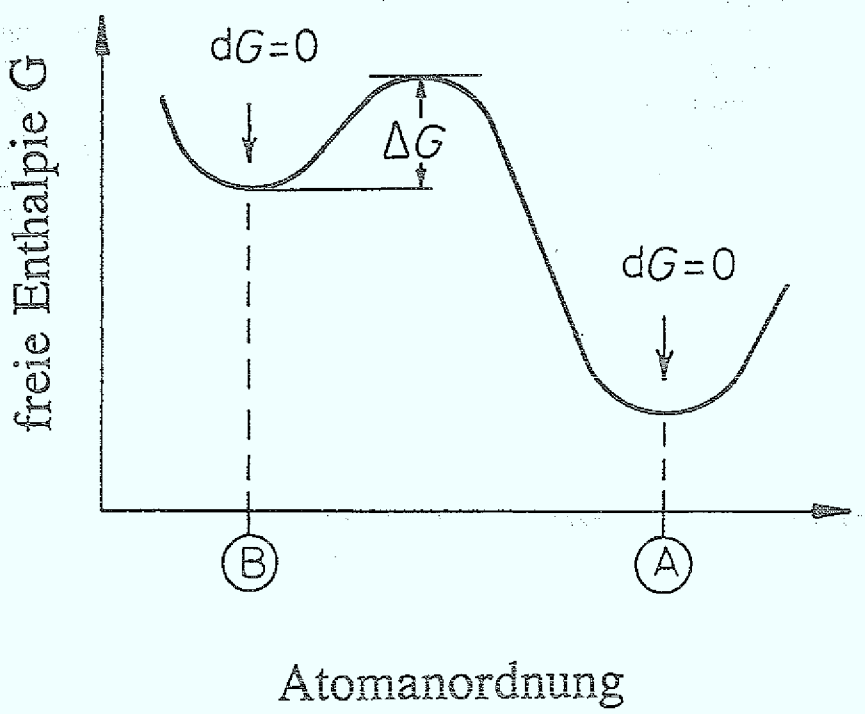


Abb. 2.12 Schematische Darstellung der Gibbsschen freien Energie als Funktion der Atomanordnung (Anordnung A: stabile Phase, Anordnung B: metastabile Phase).

Da eine metastabile Phase eine höhere Energie besitzt als eine stabile Phase, ist ein in einem metastabilen Zustand befindliches System bestrebt, sich in den stabilen Gleichgewichtszustand umzuwandeln. Dies geschieht, sobald dem System genügend Energie (z.B. in Form von thermischer Energie) zur Verfügung steht, um die Energiebarriere ΔG (vgl. Abb. 2.12) zur Phasenumwandlung zu überwinden. Als Konsequenz hiervon dürfen metastabile quasikristalline Phasen nicht zu stark (abhängig von der Höhe der Energiebarriere ΔG) erwärmt werden (z.B. durch Aufheizung der Probe während einer elektronenmikroskopischen Untersuchung). Zudem muß bei der Herstellung der metastabilen Quasikristalle aus der Schmelze die Temperatur ausreichend schnell vermindert werden, um zu verhindern, daß sich die

metastabile Phase kurze Zeit nach ihrer Bildung wieder umwandelt. Während dies bei den Methoden des schnellen Abschreckens in der Regel gewährleistet ist, besteht bei den langsamen Unterkühlungsmethoden stets die Möglichkeit einer solchen Umwandlung.

Bedingt durch die Herstellungsbedingungen (rasche Erstarrung, schnelle Wärmeabfuhr) sind metastabile Quasikristallite vergleichsweise klein (typischerweise einige μm groß) und verglichen mit langsam erstarrten (oder getemperten) stabilen Phasen strukturell stark gestört.

2.2.2 Stabile Quasikristalle

Stabile quasikristalline Phasen zeichnen sich dadurch aus, daß sie thermodynamisch stabil sind, d.h. eine minimale Gibbssche freie Energie besitzen (vgl. Abb. 2.12 Punkt A). Dies bedeutet nicht notwendigerweise, daß sie bei Raumtemperatur stabil sind, sondern vielfach handelt es sich um stabile Hochtemperaturphasen. Erstmalig wurde eine stabile quasikristalline (ikosaedrische) Phase im System Al-Li-Cu [70] entdeckt. Im Laufe der Zeit wurden weitere Legierungssysteme gefunden, die stabile quasikristalline Phasen bilden. Unter anderem bilden die in dieser Arbeit untersuchten Legierungssysteme Al-Cu-Fe (ikosaedrische Phase) [18,19] und Al-Cu-Co (dekagonale Phase) [22] stabile quasikristalline Phasen. Andere Systeme, die derartige Phasen bilden, sind z.B. Al-Ni-Co (dekagonale Phase) [71], Ga-Mg-Zn (ikosaedrische Phase) [72] und Al-Pd-Mn (ikosaedrische Phase) [73,74].

Zur Bildung stabiler quasikristalliner Phasen aus der Schmelze sind, im Gegensatz zu den metastabilen Phasen (wo unter die virtuelle Liquidustemperatur der metastabilen Phase unterkühlt werden muß), keine tiefen Unterkühlungen der Schmelze notwendig. Daher sind Verfahren mit kleinen Kühlraten zur Herstellung stabiler quasikristalliner Phasen möglich. Dies bedeutet, daß man den Quasikristallen Zeit zum Wachsen geben kann. Entsprechend ließen sich durch geeignete Kristallzuchttechniken (z.B. Bridgmantechnik, Czochralskiverfahren) nahezu perfekte Einquasikristalle mit Abmessungen von einigen Millimetern bis neuerdings sogar Zentimetern züchten [44,74,75]. Hierbei erwies sich das System Al-Pd-Mn als besonders geeignet zur Züchtung großer Einquasikristalle.

Diese makroskopisch großen Einquasikristalle machen es möglich, die Eigenschaften von Quasikristallen ohne störende Fremdphasen und Korngrenzen zu studieren (z.B. elektrischer Widerstand, Anisotropieeffekte, mechanische Eigenschaften [75]).

Darüber hinaus rufen die stabilen Quasikristalle, da sie im allgemeinen perfekter hergestellt werden können als die metastabilen, in Beugungsexperimenten sehr scharfe Beugungsreflexe hervor. Dies steht im Widerspruch zu den Vorhersagen des Modells des ikosaedrischen Glases (vgl. 2.1.3).

Betrachtet man die chemischen Zusammensetzungen der bislang gefundenen quasikristallinen Phasen, so fällt auf, daß für fast alle quasikristallinen Phasen das Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen einen Wert e/a $\approx$ 1.8 annimmt. Daher ist die Vermutung naheliegend, daß ein Hume-Rothery-Mechanismus einen Beitrag zur Stabilität quasikristalliner Phasen liefert [76,77]. Die Hume-Rothery-Theorie sagt voraus, daß eine intermetallische Phase energetisch besonders günstig ist, wenn ihr e/a-Verhältnis einen Wert annimmt, bei dem die Fermikugel den Rand der Brillouin-Zone über weite Bereiche im reziproken Raum berührt. Als Folge der Wechselwirkung von Kristallgitter und elektronischem System entsteht unter dieser Voraussetzung eine Bandlücke an der Fermikante. Die Ausbildung dieser Bandlücke führt zu einer Absenkung der elektronischen Energie und damit zur Stabilisierung der sogenannten Hume-Rothery-Phase [78].

Obwohl in Quasikristallen eigentlich keine Brillouinzonen existieren, kann das Modell auf quasikristalline Systeme übertragen werden, indem die stärksten Beugungsreflexe zur Konstruktion einer Pseudo-Brillouin-Zone (Joneszone) herangezogen werden [77,79].

Neben der Abhängigkeit der Stabilität quasikristalliner Phasen von der chemischen Zusammensetzung sprechen Messungen der Zustandsdichte an der Fermikante für das Modell einer Stabilisierung quasikristalliner Phasen durch einen Hume-Rothery-Mechanismus. In der Tat wurde in Quasikristallen experimentell eine verminderte Zustandsdichte (Pseudo-Bandlücke) an der Fermikante nachgewiesen [80,81].

3. Unterkühlung von Metallschmelzen

Die im vorausgehenden Kapitel vorgestellten Quasikristalle zeichnen sich durch eine polytetraedrische (z.B. ikosaedrische) Nahordnung aus. Eine ähnliche Nahordnung wird, wie in Abschnitt 3.3 näher erläutert wird, auch in unterkühlten Schmelzen vorausgesagt. Es wird erwartet, daß diese Ähnlichkeit der Nahordnungen Auswirkungen auf die Unterkühlbarkeit von Schmelzen quasikristallbildender Legierungen hat, die in dieser Arbeit untersucht werden sollen.

Wie bereits in den grundlegenden Arbeiten von Turnbull [1] systematisch gezeigt wurde, ist es möglich, metallische Schmelzen signifikant unter ihre Liquidustemperatur T_L zu unterkühlen. Hierbei wurden bei einer Vielzahl von Metallen experimentell relative Unterkühlungen $\Delta T/T_L$ erreicht, die in der Größenordnung von 20% liegen. Im Laufe der Zeit konnten bei einigen Systemen sogar noch größere relative Unterkühlungen beobachtet werden, z.B. für reines Fe $\Delta T/T_L=0.3$ [15] und für reines Ni $\Delta T/T_L=0.28$ [17]. In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Unterkühlungsphänomene dargestellt werden, in Abschnitt 4.1 die experimentellen Methoden zum Unterkühlen von Metallschmelzen.

3.1 Thermodynamik des Phasenübergangs flüssig-fest

Der makroskopische Zustand eines Systems sowie die Richtung von Zustandsänderungen lassen sich mit Hilfe von thermodynamischen Zustandsgrößen und den zugehörigen Zustandsvariablen beschreiben. Sind Temperatur T und Druck p die Zustandsvariablen, so ist die freie Enthalpie G die entsprechende Zustandsgröße.

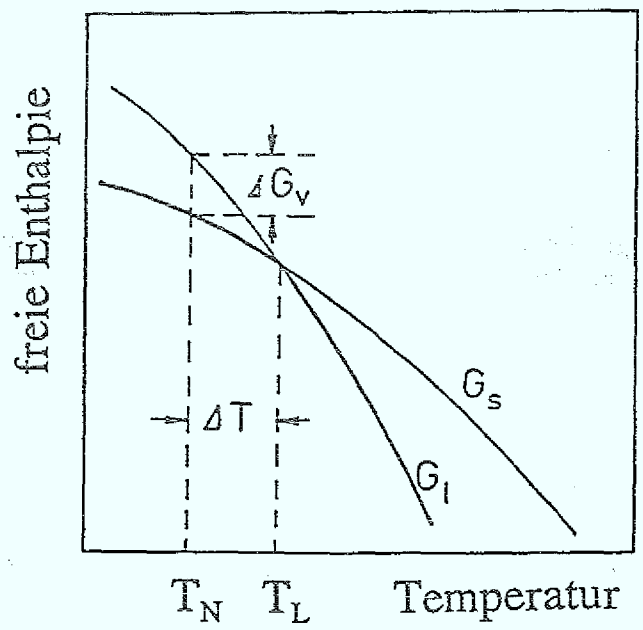


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der freien Enthalpie G für Schmelze (G_L) und Festkörper (G_S) als Funktion der Temperatur T.

Zur thermodynamischen Beschreibung des Phasenübergangs flüssig-fest betrachten wir daher zunächst die freie Enthalpie (Gibbssche freie Energie) der flüssigen und der festen Phase. Am Schmelzpunkt (T_L) schneiden sich die Kurven für die freie Enthalpie der flüssigen Phase (G_L) und der festen Phase (G_S) (vgl. Abb. 3.1). Oberhalb des Schmelzpunkts ist die flüssige Phase energetisch günstiger, unterhalb entsprechend die feste Phase. Unterkühlt man eine Schmelze auf eine Temperatur T_N unterhalb der Schmelztemperatur T_L (Unterkühlung $\Delta T=T_L-T_N$), so befindet sich das System in einem energetisch ungünstigen, metastabilen Zustand, in dem die Differenz $\Delta G_V = G_L - G_S$ größer als Null ist. Da bei einer Erstarrung diese Differenz der freien Enthalpien freigesetzt und somit die Energie des Systems vermindert würde, liefert das positive ΔG_V die thermodynamische "treibende Kraft" für den Phasenübergang.

Für die Differenz ΔG_V der freien Enthalpien von flüssiger und fester Phase gilt entsprechend elementarer thermodynamischer Überlegungen:

$$\Delta G_V(T)=\Delta H(T)-T\cdot\Delta S(T) \quad . \tag{3.1}$$

Hierbei lassen sich die Differenz ΔH der Enthalpie sowie die Differenz ΔS der Entropie von flüssiger und fester Phase durch die Schmelzenthalpie ΔH_f, die Schmelzentropie ΔS_f und die Differenz der spezifischen Wärme ΔC_p von flüssiger und fester Phase ausdrücken. Damit gilt:

$$\Delta H(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_L} \Delta C_p(T)\, dT \tag{3.2}$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_L} \frac{\Delta C_p(T)}{T}\, dT \quad . \tag{3.3}$$

Zwischen ΔH_f und ΔS_f besteht der elementare Zusammenhang:

$$\Delta H_f = T_L\cdot\Delta S_f \quad . \tag{3.4}$$

Die Temperaturabhängigkeit von ΔC_p ist, insbesondere bei tiefen Unterkühlungen, nur sehr schwer experimentell bestimmbar, so daß man ΔG_V meist nur unter Zuhilfenahme von Modellansätzen berechnen kann. Einige dieser Ansätze zur Beschreibung von ΔG_V in metallischen Systemen sollen im folgenden vorgestellt werden.

Die Näherung von Turnbull:

Der einfachste dieser Ansätze ist die Turnbullsche Näherung [1], bei der angenommen wird, daß ΔC_p verschwindet: $\Delta C_p(T)=0$. Dann ergibt sich ΔG_V gemäß Gleichung (3.1-3.4) direkt zu:

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_L} \quad . \tag{3.5}$$

Die Turnbullsche Näherung ist bei einigen reinen Metallen gerechtfertigt, bei denen eine kleine Differenz der spezifischen Wärme von Schmelze und Festkörper beobachtet wurde [82].

Der Ansatz von Jones und Chadwick:

Jones und Chadwick [83] nehmen im Gegensatz zu Turnbull [1] einen konstanten Wert von ΔC_p an, der dem Wert am Schmelzpunkt entspricht: $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(T_L)$
Unter dieser Annahme folgt:

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_L} - \Delta C_p \cdot (\Delta T - T \ln(\frac{T_L}{T})) \quad . \tag{3.6}$$

Die Abschätzung von Thompson und Spaepen:

Grundlage des Ansatzes von Thompson und Spaepen [84] ist die Annahme, daß die Entropiedifferenz ΔS zwischen Festkörper und unterkühlter Schmelze bei der idealen Glastemperatur T_0 verschwindet (Kauzmann-Paradoxon) [85]:

$$\Delta S(T_0) = \Delta S_f - \int_{T_0}^{T_L} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0 \quad . \tag{3.7}$$

Nimmt man ein konstantes ΔC_p an, so folgt daraus:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta S_f}{\ln(\frac{T_L}{T_0})} = \frac{\Delta H_f}{T_L \cdot \ln(\frac{T_L}{T_0})} \approx \frac{\Delta H_f}{T_L} \quad . \tag{3.8}$$

Die Näherung in Gleichung (3.8) ist für Systeme gerechtfertigt, bei denen $T_0 \approx T_L/3$ gilt. Die Enthalpiedifferenz ΔG_V läßt sich damit durch den Ausdruck

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_L} \cdot \frac{2T}{T_L + T} \tag{3.9}$$

beschreiben.

Der Ansatz von Singh und Holz:

Eine ähnliche Struktur wie die Formel von Thompson und Spaepen hat der empirische Ausdruck von Singh und Holz [86]:

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_L} \cdot \frac{7T}{T_L+6T} \quad . \tag{3.10}$$

Diese Beziehung liefert eine gute Beschreibung der experimentell durch Messung von C_p an unterkühlten Metallschmelzen bestimmten freien Energiedifferenz [82].

Die Näherung von Gillessen und Herlach:

Der Ansatz von Gillessen und Herlach [87] basiert auf den Überlegungen von Thompson und Spaepen. Jedoch wird auf die Näherung in Gleichung (3.8), die nur für den Fall $T_0 \approx T_L/3$ gültig ist, verzichtet. Für ΔG_V ergibt sich aus den Gleichungen (3.1)-(3.4) und (3.8) der etwas komplexere Ausdruck:

$$\Delta G_V = \Delta S_f \Delta T - [\ln(\tfrac{T_L}{T_0})]^{-1} \cdot \Delta S_f \cdot [\Delta T - T \ln(\tfrac{T_L}{T})] \quad . \tag{3.11}$$

Insbesondere bei quasikristallbildenden Legierungssystemen ist dieser Ansatz besser zur Beschreibung von ΔG_V geeignet als die Näherung von Thompson und Spaepen. Zum Beispiel wird für das System Al-Mn in der Literatur eine ideale Glastemperatur $T_0 = 658$ K [88] sowie eine Liquidustemperatur der ikosaedrischen Phase $T_L^I = 1081$ K [89] angegeben. Die in der Abschätzung von Thompson und Spaepen vorausgesetzte Beziehung $T_0 \approx T_L/3$ ist hier offensichtlich nicht erfüllt. Eine Analyse von Herlach et al. [11] zeigte, daß diese Näherung von allen Ansätzen am besten mit experimentellen Messungen der spezifischen Wärme von Al-Cu-V-Schmelzen [90] übereinstimmt.

Die Theorie von Dubey und Ramachandrarao:

Dubey und Ramachandrarao [91,92] haben ΔG_V im Rahmen des freien Volumenmodells für Flüssigkeiten [93,94] berechnet. Dabei wird die Flüssigkeit durch ein "Gitter" beschrieben, welches mit Atomen und Leerstellen besetzt ist, wobei die Flüssigkeit eine im Vergleich zum Kristall hohe Leerstellendichte aufweist. Betrachtet man die Leerstellen als zweite Atomsorte, so läßt sich analog zu entsprechenden thermodynamischen Überlegungen für binäre Legierungen ein Ausdruck für ΔG_V herleiten:

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_L} - \frac{\Delta C_p(T_L) \cdot \Delta T^2}{2T} \cdot (1 - \frac{\Delta T}{6T}) \quad . \tag{3.12}$$

In diesen Ausdruck geht nur die Liquidustemperatur T_L, die Schmelzenthalpie ΔH_f und die Differenz der spezifischen Wärme am Schmelzpunkt $\Delta C_p(T_L)$ ein.

3.2 Keimbildung

Thermodynamische Betrachtungen, wie die vorausgegangenen, vermögen zwar den Gleichgewichtszustand eines Systems zu beschreiben sowie Aussagen über die Richtung von Zustandsänderungen (Aufschmelzen, Erstarren) zu machen. Die in zahlreichen Experimenten (z.B. [1,15,17]) beobachtete signifikante Unterkühlbarkeit von Metallschmelzen ist jedoch entsprechend der makroskopischen thermodynamischen Überlegungen nicht denkbar. Offenbar spielen bei der Erstarrung einer Schmelze mikroskopische Prozesse eine entscheidende Rolle. Hier sind insbesondere Keimbildungsvorgänge zu nennen, die eine Erklärung für die Unterkühlbarkeit von Schmelzen liefern.

3.2.1 Homogene Keimbildung

Grundlage der klassischen Keimbildungstheorie ist ein Modell von Volmer und Weber [95], das ursprünglich zur Beschreibung der Kondensation aus der übersättigten Dampfphase entwickelt wurde. Hierbei wird davon ausgegangen, daß im Dampf durch statistische Dichtefluktuationen Cluster gebildet werden. Bei der Bildung eines solchen Clusters wird einerseits Kristallisationsenergie Φ (proportional zum Volumen des Clusters) frei, andererseits muß Grenzflächenenergie Ω (proportional zur Clusteroberfläche) aufgebracht werden. Somit ergibt sich die freie Enthalpie eines kugelförmigen Clusters mit Radius r zu:

$$\Delta G = \Phi+\Omega = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad , \tag{3.13}$$

wobei σ die Grenzflächenenergie ($\sigma>0$) und ΔG_v die Kristallisationsenergie ($\Delta G_v>0$) ist. Volumen- und Oberflächenterm (Φ bzw. Ω), sowie deren Summe ΔG, sind in Abb. 3.2 dargestellt.

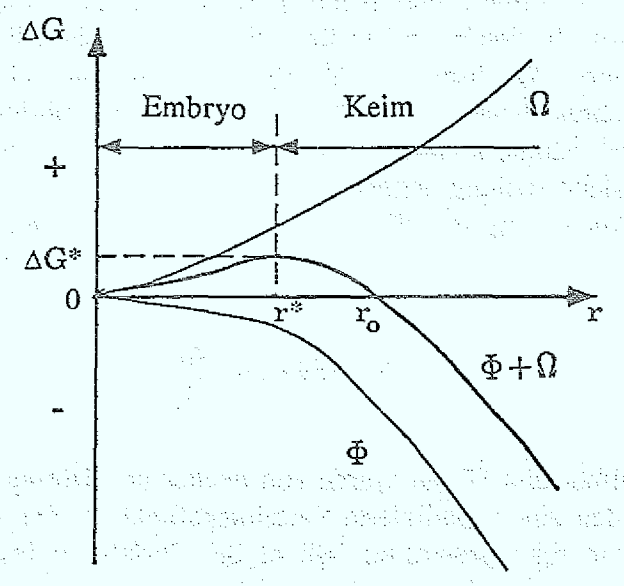


Abb. 3.2 Schematische Darstellung des Grenzflächen- (Ω) und Volumenterms (Φ) eines Clusters, sowie deren Summe (ΔG), als Funktion des Clusterradius r.

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG durchläuft ein Maximum bei einem Clusterradius r^*, dem kritischen Keimradius. Cluster, die kleiner als r^* sind, zerfallen mit einer großen Wahrscheinlichkeit, da sie dadurch ihre Energie vermindern können. Sie werden als Embryonen bezeichnet. Hat ein Cluster jedoch durch statistische Fluktuationen den kritischen Keimradius r^* überschritten, so kann er seine Energie durch weiteres Wachstum vermindern, so daß eine Tendenz zum Wachstum besteht. Es liegt ein wachstumsfähiger Keim vor. Durch elementares Lösen der zugehörigen Extremwertaufgabe ergibt sich für den kritischen Keimradius r^*:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad . \tag{3.14}$$

Die Höhe ΔG^* des Maximums ist die Aktivierungsschwelle zur Bildung eines kritischen Keims. Es gilt:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}\pi \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} \quad . \tag{3.15}$$

Zur Bildung eines Embryos mit n Atomen ist eine Energie $\Delta G(n)$ notwendig (Abb. 3.2). Versteht man die Keimbildung als thermisch aktivierten Prozeß, so ist es naheliegend, die Zahl N_n der Cluster mit n Atomen in einem System aus N_L Atomen durch einen Boltzmann-Ansatz zu beschreiben:

$$N_n = N_L \exp(-\frac{\Delta G(n)}{k_B T}) \quad . \tag{3.16}$$

Eine derartige Beschreibung führt jedoch bei großen Clusterradien zu Widersprüchen. Für $r > r^*$ würde N_n wegen des wieder abfallenden ΔG stark ansteigen. Schließlich wird ΔG für $r > r_0$ negativ, so daß sich aus Gleichung (3.16) ein N_n ergeben würde, daß größer ist als N_L - ein sicherlich unsinniges Ergebnis. Um diese Probleme zu umgehen, wird die Verteilungsfunktion im Modell von Volmer und Weber [95] bei r^* abgeschnitten. Dies wird dadurch begründet, daß Cluster, die den kritischen Keimradius r^* erreicht haben, selbständig wachsen können und somit durch Wachstum aus dem Gesamtensemble verschwinden. Um jedoch weiterhin ein stationäres dynamisches Gleichgewicht zu gewährleisten, müssen die dem System entnommenen Atome kontinuierlich durch neue ersetzt werden, d.h. es wird eine quasi-stationäre Clusterverteilung angenommen.

Sei nun k die Anlagerungsrate für ein weiteres Atom an einen Cluster, so ergibt sich nach Volmer und Weber für die Keimbildungsrate I_{ss} im quasi-stationären Zustand der Ausdruck:

$$I_{ss} = k \cdot N_{n^*} = k N_L \exp(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}) \quad . \tag{3.17}$$

Das Modell von Volmer und Weber wurde von Becker und Döring [96] verfeinert. Becker und Döring verwenden eine modifizierte Verteilungsfunktion, die auch Cluster zuläßt, die größer als r^* sind. Dadurch wurde es ermöglicht, den Zerfall von überkritischen Clustern im Keimbildungsmodell zu berücksichtigen. Im Rahmen dieses Modells erhält man einen Ausdruck für die Keimbildungsrate I_{ss}, der sich nur durch den sogenannten Zeldovich-Faktor Γ_z von Gleichung (3.17) unterscheidet:

$$I_{SS}=k\cdot N_L\cdot\Gamma_z\cdot\exp(-\frac{\Delta G^*}{k_BT}) \quad mit \quad \Gamma_z=\sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi k_BT}} \quad . \tag{3.18}$$

Da der Zeldovich Faktor nur eine unwesentliche Korrektur darstellt [21], sei er im folgenden vernachlässigt.

Zur Beschreibung der Anlagerungskonstante nimmt Becker [97] an, daß die Anlagerung der Atome durch Diffusionsprozesse kontrolliert wird. Das zunächst zur Beschreibung der Kondensation aus der Dampfphase entwickelte Modell wurde von Turnbull und Fischer [98] auf die Erstarrung einer Schmelze übertragen. Hierbei wurde angenommen, daß ein Atom bei der Anlagerung an den Embryo zunächst durch die Grenzfläche flüssig-fest diffundieren, und dazu die Aktivierungsschwelle ΔG_a für die atomare Diffusion überwinden muß. Die Anlagerung der Atome ist im Rahmen dieses Modells somit ein thermisch aktivierter Prozeß, so daß die Anlagerungskonstante k durch einen Boltzmannansatz beschrieben werden kann. Für die Keimbildungsrate I_{SS} folgt dann

$$I_{SS}=N_L\cdot\nu_0\cdot\exp(-\frac{\Delta G^*}{k_BT})\cdot\exp(-\frac{\Delta G_a}{k_BT}) \quad , \tag{3.19}$$

wobei $\nu_0=k_BT/h$ die Vibrationsfrequenz der Atome ist und h das Plancksche Wirkungsquantum. Nimmt man an, daß ΔG_a gleich der Aktivierungsenergie für die atomare Selbst-Diffusion ist, so läßt sich ΔG_a aus dem Diffusionskoeffizienten D und dem interatomaren Abstand a_0 gemäß

$$D=a_0^2\nu_0\exp(-\frac{\Delta G_a}{k_BT}) \tag{3.20}$$

bestimmen. Der Diffusionskoeffizient D kann mit Hilfe der Einstein-Stokes-Gleichung aus der Viskosität $\eta(T)$ berechnet werden:

$$D=\frac{k_BT}{3\pi\,\eta(T)\,a_0} \quad . \tag{3.21}$$

Insgesamt ergibt sich damit der folgende Ausdruck für die Keimbildungsrate I_{SS}:

$$I_{SS}(T)=\frac{k_BT\,N_L}{3\pi\,\eta(T)\,a_0^3}\cdot\exp(-\frac{\Delta G^*}{k_BT}) \quad . \tag{3.22}$$

Neben einigen Konstanten und dem in der Regel hinreichend bekannten interatomaren Abstand a_0 gehen in Gleichung (3.21) im wesentlichen die Viskosität $\eta(T)$ und die Aktivierungsenergie für die Bildung eines kritischen Keims $\Delta G^*(T)$ ein.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann, wie von Turnbull [99] für reine Metalle und von Battezzati et al. [88] auch für quasikristallbildende Systeme vorgeschlagen, durch einen empirischen Vogel-Fulcher-Ansatz beschrieben werden:

$$\eta(T)=\eta_0 \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right) \quad . \tag{3.23}$$

Hierin ist T_0 die ideale Glastemperatur, während η_0 und A freie Parameter sind.

Die Aktivierungsschwelle $\Delta G^*(T)$ zur Bildung eines kritischen Keims hängt gemäß Gleichung (3.15) vom Quadrat der freien Enthalpiedifferenz $\Delta G_V(T)$ und von der dritten Potenz der Grenzflächenenergie $\sigma(T)$ zwischen fester und flüssigen Phase ab. $\Delta G_V(T)$ kann durch die in Abschnitt 3.1 vorgestellten Ansätze beschrieben werden. σ konnte bislang in metallischen Systemen nicht als Funktion der Temperatur direkt experimentell bestimmt werden. Es existieren jedoch einige Modelle zur Beschreibung von $\sigma(T)$, die im folgenden Kapitel kurz vorgestellt werden sollen.

3.2.2 Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase

Die Energie σ der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase wird durch einen enthalpischen und einen entropischen Beitrag bestimmt. Der Enthalpieterm berücksichtigt die Energiedifferenz zwischen den Atomen, die im Kristall allseitig gebunden sind, und den Grenzflächenatomen, die unabgesättigte Bindungen besitzen. Der Entropieterm trägt der Verringerung der Entropie von Atomen aus der Schmelze bei der Anlagerung an die Grenzfläche Rechnung.

Skapski [100] lieferte die einfachste Abschätzung der Grenzflächenenergie σ zwischen fester und flüssiger Phase, indem er σ als Differenz der Grenzflächenenergie σ_s von Festkörper und Vakuum und der Grenzflächenenergie σ_l von Flüssigkeit und Vakuum ansetzt: $\sigma = \sigma_s - \sigma_l$.

Ewing [101] gibt einen Ausdruck für die Grenzflächenenergie an, bei dem der entropische Beitrag basierend auf experimentell ermittelten radialen Verteilungsfunktionen abgeschätzt wurde. Dabei wurde angenommen, daß die Anlagerung eines Atoms aus der Flüssigkeit an den Festkörper mit einer Verminderung der Entropie verbunden ist. Zur Berechnung des enthalpischen Beitrags wurden Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn in der festen Phase und zwischen Atomen an der Phasengrenze betrachtet. Diese Überlegungen führten zu einem Ausdruck für die Grenzflächenenergie:

$$\sigma = \frac{A}{V^{2/3}}(\Delta H_f + S^* \cdot T_L) \quad . \tag{3.24}$$

Für den Parameter A wurde ein Wert $A = 2.5 \cdot 10^{-9}$ angegeben, während die Grenzflächenentropie S^* materialabhängig Werte zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ J/K und $3.1 \cdot 10^{-8}$ J/K annimmt.

Miedema [102] bestimmte S^* durch Anpassen von Gleichung (3.24) an die durch Messungen der maximalen Unterkühlbarkeit von Schmelzen reiner Metalle abgeschätzten Grenzflächenenergien zu $S^* = 5 \cdot 10^{-8}$ J/K.

Die zuvor genannten Modelle geben eine Abschätzung der Grenzflächenenergie σ, die unabhängig von der Struktur der festen Phase ist. Im Gegensatz dazu berücksichtigt ein Modell vom Spaepen und Thompson [103,104,105,106] auch Struktureinflüsse an der Grenzfläche. Hierbei wird der Kristall durch eine dichteste geordnete Kugelpackung, die Flüssig-

keit durch eine dichteste ungeordnete Kugelpackung beschrieben. Die zwischen beiden Phasen befindliche Grenzschicht wird so konstruiert, daß tetraedrische Nahordnung bevorzugt und oktaedrische Nahordnung verboten ist. Die Bevorzugung der tetraedrischen Ordnung führt zu einer Maximierung der Dichte in der Grenzschicht und zu einem äußerst geringen Dichtedefizit an der Phasengrenze. Dieses verschwindend kleine Dichtedefizit steht in Einklang mit den Ergebnissen von während der Kristallisation metallischer Gläser durchgeführten Positronen-Anihilations-Messungen [107]. Die im Modell von Thompson und Spaepen konstruierte Atomanordnung der ersten Flüssigkeitsschicht weist parallel zur Grenzfläche bereits keinerlei Translationsordnung auf, während die Ordnung in der dazu senkrechten Richtung vergleichsweise langsam abnimmt.

Auf Grund des verschwindend kleinen Dichtedefizits in der Grenzschicht kann der enthalpische Beitrag zur Grenzflächenenergie vernachlässigt werden, während die Konfigurationsentropie den Hauptbeitrag liefert. Die Berechnung des entropischen Beitrags liefert die Beziehung für die Grenzflächenenergie σ:

$$\sigma = \alpha \frac{\Delta S_f T}{(N_L V_m^2)^{1/3}} \quad . \tag{3.25}$$

Hierin bezeichnet ΔS_f die Schmelzentropie, V_m das molare Volumen und N_L die Loschmidtsche Zahl. Die Strukturabhängigkeit der Grenzflächenenergie σ wird durch den Faktor α berücksichtigt. Die Rechnungen lieferten für einen Keim mit kubisch-flächenzentrierter Struktur (fcc) oder hexagonal dichtester Packung (hcp) $\alpha_{fcc/hcp}=0.86$ [104], für einen Keim mit kubisch-raumzentrierter Struktur (bcc) $\alpha_{bcc}=0.71$ [105].

3.2.3 Heterogene Keimbildung

Bei den bisherigen Überlegungen zur homogenen Keimbildung haben wir Systeme betrachtet, die nur aus einer Schmelze und einer daraus gebildeten festen Phase bestanden. In der Praxis ist ein solches System jedoch meist nicht isoliert, sondern steht in Kontakt mit Fremdphasen (Tiegelwände, Oxidhäute, Verunreinigungen, ...). Durch eine katalytische Wirkung der Fremdphasen kann die Aktivierungsschwelle zur Bildung eines kritischen Keims empfindlich herabgesetzt werden. In einem solchen Fall spricht man von "heterogener Keimbildung". Die katalytische Wirkung einer Fremdphase wird verständlich, wenn man den besonders einfachen Fall der heterogenen Keimbildung auf einem planaren Substrat betrachtet, der erstmals von Volmer [108] beschrieben wurde. Ein kalottenförmiger Keim auf einem ebenen Substrat, wie er in Abb. 3.3 dargestellt ist, befindet sich nur dann im Kräftegleichgewicht, wenn sich die zum Substrat parallelen Komponenten aller Grenzflächenspannungen kompensieren.

Dann gilt für die Grenzflächenspannungen σ zwischen kristallinem Keim (s), Substrat (w) und Schmelze (l) und für den Benetzungswinkel ϑ:

$$\sigma_{l,w} = \sigma_{s,w} + \sigma_{l,s}\cos(\vartheta) \quad . \tag{3.26}$$

Der in Abb. 3.3 gezeigte heterogene Keim mit Krümmungsradius r^* hat ein Volumen, das

um den Faktor $f(\vartheta)$ kleiner ist als das eines kugelförmigen homogenen Keims mit gleichem Krümmungsradius, wobei für $f(\vartheta)$ gilt:

$$f(\vartheta)=\frac{1}{4}(2-3\cos\vartheta+\cos^3\vartheta) \quad . \tag{3.27}$$

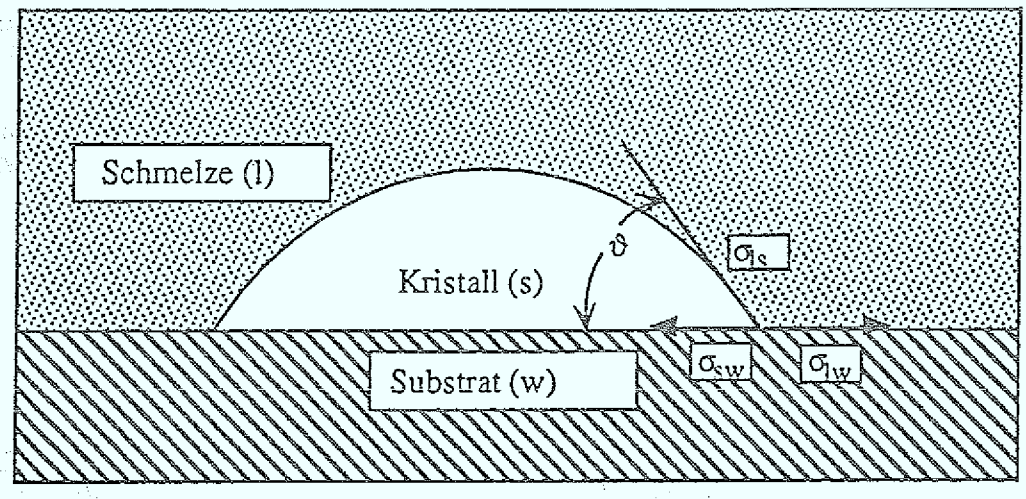


Abb. 3.3 Wachstum eines heterogenen Keims (s) auf einem Substrat (w).

Im Falle heterogener Keimbildung ist die Aktivierungsenergie zur Bildung eines kritischen Keims um den gleichen Faktor $f(\vartheta)$ im Vergleich zur homogenen Keimbildung verringert:

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{hom} \cdot f(\vartheta) \quad . \tag{3.28}$$

Der Faktor $f(\vartheta)$ wird katalytischer Faktor genannt und nimmt, abhängig vom Benetzungswinkel ϑ ($0° \le \vartheta \le 180°$), Werte zwischen 0 und 1 an. Hierbei entspricht der Grenzfall $\vartheta=180°$ (d.h. keine Benetzung) der homogenen Keimbildung mit $f(\vartheta)=1$. Für den Fall vollständiger Benetzung ($\vartheta=0°$) gilt hingegen $f(\vartheta)=0$, d.h. es wird keine Aktivierungsenergie zur Bildung eines kritischen Keims benötigt. In diesem Fall wächst der Kristall epitaktisch auf das Substrat auf.

Der für den Fall homogener Keimbildung hergeleitete Ausdruck für die Keimbildungsrate I_{ss} (Gleichung (3.22)) kann direkt auf den Fall der heterogenen Keimbildung übertragen werden. Hierzu ist statt der Keimbildungsschwelle für die homogene Keimbildung ΔG^* die um den katalytischen Faktor $f(\vartheta)$ reduzierte Keimbildungsschwelle für die heterogene Keimbildung $\Delta G_{het}^* = \Delta G^* \cdot f(\vartheta)$ zu verwenden. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, daß bei heterogener Keimbildung nur Atome, welche sich an der Grenzfläche von Fremdphase und Schmelze befinden, an der Keimbildung beteiligt sind. Die Zahl N_n dieser Atome ist um einen Faktor $\zeta \le 1$ geringer als die Gesamtzahl N_L aller Atome der Schmelze: $N_n = \zeta \cdot N_L$. Damit ergibt sich die Keimbildungsrate I_{ss}^{het} zu:

$$I_{SS}^{het}=\frac{k_B\,T\,N_n}{3\pi\,\eta(T)\,a_0^3}\cdot\exp\left(-\frac{\Delta G^*_{het}}{k_B\,T}\right)=\frac{k_B\,T\,\zeta\,N_L}{3\pi\,\eta(T)\,a_0^3}\cdot\exp\left(-\frac{\Delta G^*\,f(\vartheta)}{k_B\,T}\right) \quad . \tag{3.29}$$

Für den Grenzfall homogener Keimbildung gilt $\zeta=1$ und $N_n=N_L$.

Da $f(\vartheta)$ in Gleichung (3.29) im Exponentialterm steht, kann heterogene Keimbildung drastische Auswirkungen auf die Keimbildungsrate und damit auf die Unterkühlbarkeit haben. Der katalytische Faktor hängt stark von der Prozeßführung sowie vom untersuchten Probensystem ab. Bei konventioneller Erstarrung im Tiegel liegt in der Regel ein derart kleines $f(\vartheta)$ vor, daß die Schmelze nicht signifikant unterkühlt. Bei unter hochreinen Bedingungen mit Hilfe der elektromagnetischen Levitationstechnik durchgeführten tiegelfreien Unterkühlungsexperimenten an Ni, Cu, Fe sowie den Legierungssystemen Fe-Ni und Cu-Ni bestimmten Willnecker et al. katalytische Faktoren zwischen 0.19 und 0.24 [16,109,110]. Katalytische Faktoren dieser Größenordnung können bei gleicher Temperatur zu einer um mehr als 20 Größenordnungen höheren Keimbildungsrate im Vergleich zu homogener Keimbildung [16,111] führen.

3.2.4 Transiente Keimbildung

Bei den bisherigen Überlegungen zur Keimbildung wurde eine quasi-stationäre Verteilungsfunktion N_n (siehe Gleichung (3.16)) der Cluster mit Größe n vorausgesetzt, d.h. das System befindet sich im (dynamischen) Gleichgewicht. Dies ist sicherlich bei langsamer Prozeßführung (z.B. dem langsamen Abkühlen der Proben in einer Levitationsanlage) gerechtfertigt, jedoch in der Regel nicht beim schnellen Abschrecken der Schmelze (z.B. beim Schmelzspinnen oder beim Splatkühlen). Da im Rahmen dieser Arbeit einige Proben durch Splatkühlen hergestellt wurden, sollen an dieser Stelle beim schnellen Abschrecken auftretende transiente Effekte näher erläutert werden.

Zur Beschreibung der transienten Keimbildung wird angenommen, daß in einem System zur Zeit $t=0$ keine Cluster vorhanden sind ($N_n(t=0)=0$) [112]. Die Bildung eines Clusters benötigt Zeit, so daß die Verteilungsfunktion N_n erst nach einer charakteristischen Zeit τ, die Transiente genannt wird, im dynamischen Gleichgewicht ist. Dies bedeutet, daß ein kritischer Keim erst nach Ablauf einer Inkubationszeit gebildet wird. Sind die Experimentierzeiten, was beim schnellen Abschrecken der Fall sein kann, kleiner als τ, so kann die Schmelze durch transiente Effekte unterkühlt werden.

Bei allen Modellen zur quantitativen Beschreibung der transienten Keimbildung ist die Transiente τ abhängig von der atomaren Diffusion D über die Grenzfläche Schmelze-Keim. Der wohl erfolgreichste dieser Ansätze zur Beschreibung der transienten Nukleationsrate I_t stammt von Kashchiev [113]:

$$I_t = I_{SS} \cdot [1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot \exp(-\frac{m^2 \cdot t}{\tau})] \quad mit \quad \tau \sim D^{-1} \quad . \tag{3.30}$$

Die meisten Ansätze zur Beschreibung transienter Effekte wurden für den Fall homogener Keimbildung hergeleitet. Diese Überlegungen können jedoch auf den in der Praxis besonders wichtigen Fall der heterogenen Keimbildung übertragen werden [114] (Bei vielen Methoden des schnellen Abschreckens, z.B. beim Schmelzspinnen oder beim Splatkühlen, wird die Schmelze auf einem kalten Substrat erstarrt!). Die Auswirkung transienter Effekte auf homogene und heterogene Keimbildung ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

Im wesentlichen führen die transienten Effekte zu einer Verschiebung der zeitlichen Entwicklung der Keimzahl um die Transiente τ. Sind die Experimentierzeiten groß gegenüber τ, so können transiente Effekte vernachlässigt werden.

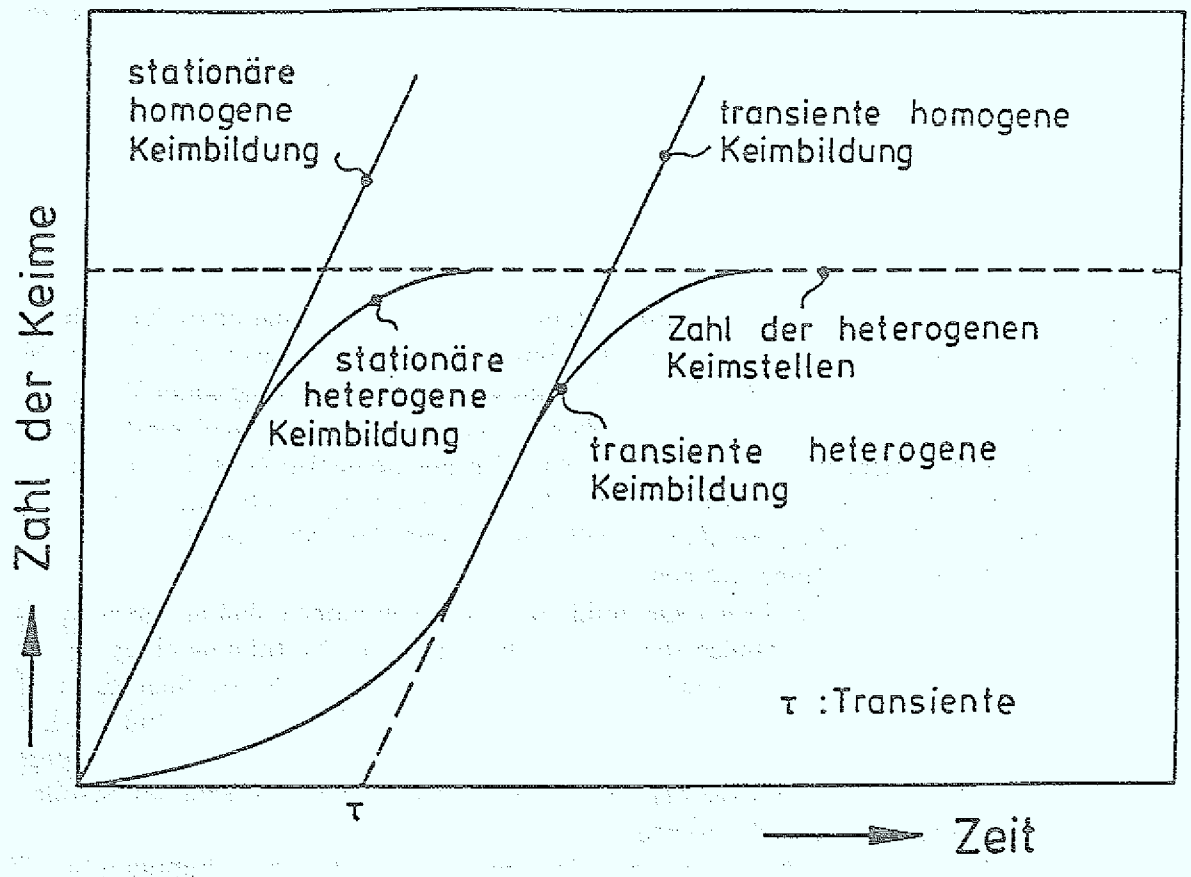


Abb. 3.4 Zeitliche Entwicklung der Zahl der Keime für homogene und heterogene Keimbildung mit und ohne Berücksichtigung transienter Effekte (aus [21]).

3.3 Nahordnung in unterkühlten Schmelzen

Wird die Erstarrung aus der unterkühlten Schmelze im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie beschrieben, so bleiben strukturelle Einflüsse unberücksichtigt. In der unterkühlten Schmelze bilden sich jedoch durch Dichte- und Konzentrationsfluktuationen Atomcluster und damit auch eine strukturelle Nahordnung. Es gibt Hinweise, daß diese Nahordnung einen Einfluß auf die Keimbildung hat.

Zur Beschreibung der Nahordnung kann davon ausgegangen werden, daß in der unterkühlten Schmelze bevorzugt solche Atomcluster vorhanden sind, die eine minimale Energie besitzen. In entsprechenden Modellen wird die Wechselwirkungsenergie V zwischen zwei Atomen eines Clusters üblicherweise durch ein Mie-Potential beschrieben:

$$V(r)=C[(\frac{\epsilon_1}{r})^m-(\frac{\epsilon_2}{r})^n] \quad . \tag{3.31}$$

Hierbei bezeichnet r den Abstand der Atome, C, ϵ_1 und ϵ_2 sind Konstanten. Ein Spezialfall eines Mie-Potentials ist das häufig verwendete Lennard-Jones-Potential (m=12, n=6).

Der energetisch günstigste Zustand liegt bei dem Atomabstand D vor, bei dem die potentielle Energie nach Gleichung (3.31) minimal ist. Nimmt man vereinfachend an, daß die Atome harte Kugeln mit dem Atomdurchmesser D sind, so ist der energetisch günstigste Zustand derjenige mit der größtmöglichen Raumfüllung bzw. der höchsten Dichte.

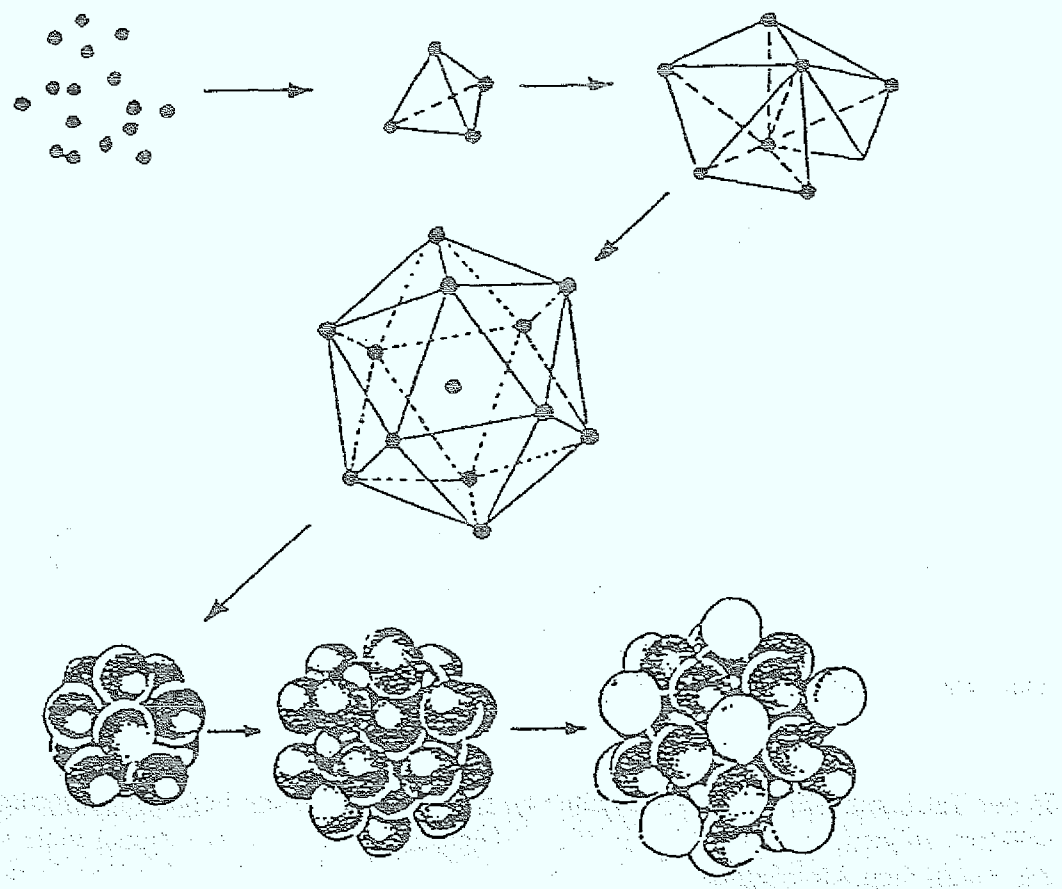


Abb. 3.5: Bildung von Clustern mit ikosaedrischer Symmetrie.

Um diesen Zustand zu erreichen, werden sich in der Schmelze zunächst Paare von Atomen bilden. Die Energie der Schmelze kann dadurch weiter minimiert werden, daß sich an ein Atompaar zwei weitere Atome unter Bildung eines Tetraeders anlagern (Abb. 3.5). Das Tetraeder ist der einfachste Cluster mit vergleichsweise hoher Packungsdichte. Diese Tetraeder können sich zu größeren Clustern zusammenfügen. Aus 20 solcher Tetraeder kann unter leichter Verformung ein Ikosaeder aufgebaut werden, das den günstigsten Raumfüllungsgrad und damit die niedrigste Energie besitzt. Sie ist um circa 8% geringer als die von Clustern mit ebenfalls 13 Atomen und hcp- oder fcc-Struktur. Bereits im Jahre 1952 postulierte daher Frank [2], daß sich in Systemen mit näherungsweise sphärischer Symmetrie der Atome (z.B. Edelgase oder Metalle) eine ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Flüssigkeit ausbildet.

Geht man davon aus, daß die ikosaedrischen Cluster durch sukzessive Anlagerung von Atomen wachsen und berechnet die Energie pro Clusteratom unter Zugrundelegung von Wechselwirkungspotentialen der Form (3.31) mit m=14 und n=7, so erhält man den in Abb. 3.6 gezeigten Verlauf der Energie pro Clusteratom als Funktion der Clustergröße [115]. Auffallend sind Energieminima bei bestimmten "magischen" Atomzahlen (13, 55, 147 ...). Diese Zahlen entsprechen gerade den abgeschlossenen Schalen der Mackay-Ikosaeder höherer Ordnung [116] (Abb. 3.5).

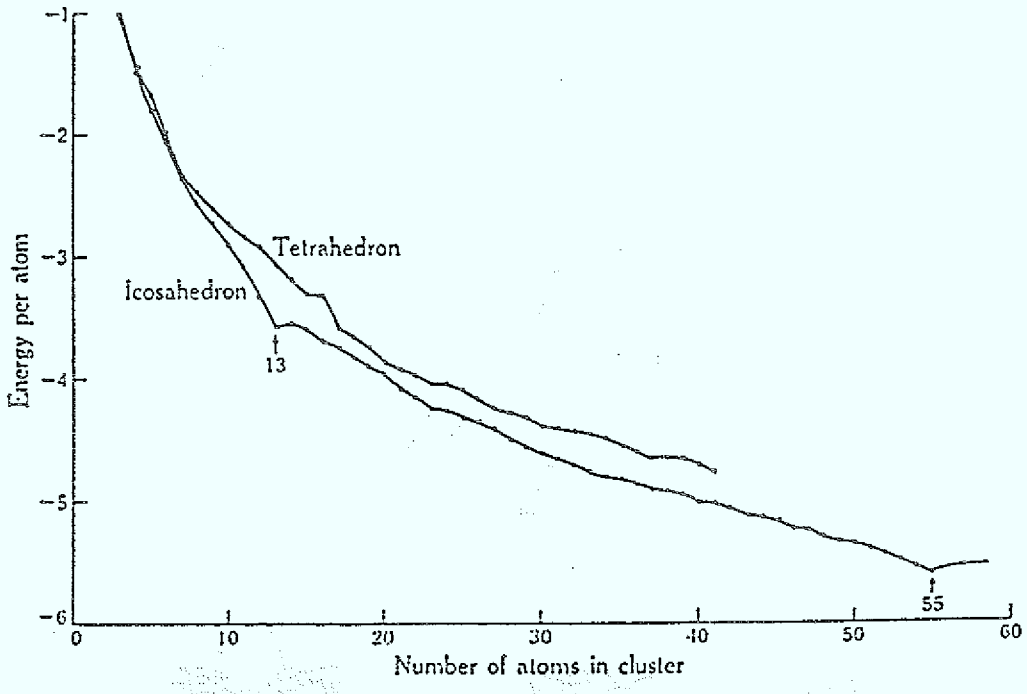


Abb. 3.6: Energie pro Clusteratom als Funktion der Clustergröße aus [115].

In der Tat konnte ein solches Verhalten an freien Atomclustern beobachtet werden. Clusterspektren zeigten, vorwiegend bei freien Edelgasclustern, überproportional viele Cluster mit den magischen Atomzahlen (13, 55, 147 ...) und somit das in Abb. 3.5 skizzierte Verhalten [5,6,7,8,9]. Obwohl freie Atomcluster sicherlich nur eingeschränkt mit den Clustern in einer

unterkühlten Schmelze vergleichbar sind, können diese Experimente als ein deutlicher Hinweis auf die energetische Bevorzugung ikosaedrischer Nahordnung angesehen werden.

Neuere molekulardynamische Computersimulationen [5,117,118,119] an Lennard-Jones-Flüssigkeiten unterstützen die Voraussagen von Frank. Erstmalig beobachteten Steinhardt et al. [5] in einer monoatomaren Lennard-Jones-Flüssigkeit die Ausbildung von ikosaedrischer Nahordnung. Während die Simulationen in der Schmelze bei Temperaturen oberhalb von T_L keine ikosaedrische Ordnung zeigten, stellte sich ab circa 10% relativer Unterkühlung eine ikosaedrische Ordnung ein, wobei der Ordnungsparameter mit wachsender Unterkühlung zunahm. Dabei ist die ikosaedrische Nahordnung um so ausgeprägter, je langsamer die Schmelze abgekühlt wurde. Nosé und Yonezawa [117,119] beobachteten in ähnlichen Simulationsexperimenten ebenfalls eine ausgeprägte ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze. Bei Kristallisation der Flüssigkeit in die stabile fcc-Struktur nimmt der ikosaedrische Ordnungsparameter schlagartig ab. Jónsson und Andersen [118] untersuchten eine zweikomponentige Lennard-Jones-Flüssigkeit, die zu 20% aus einer größeren Atomsorte bestand. In der aus 1500 Atomen bestehenden, tief unterkühlten Flüssigkeit wurden 138 sich teilweise überlappende Ikosaeder gefunden, d.h. ca. 61% aller Atome befanden sich in einem Ikosaeder.

Maret et al. haben Neutronenbeugungsexperimente an Schmelzen von $Al_{80}Mn_{20}$ [120] und $Al_{80}Ni_{20}$ [121] bei Temperaturen oberhalb von T_L durchgeführt. Basierend auf diesen Untersuchungen wurden interatomare Paarpotentiale berechnet, die einer molekulardynamischen Analyse zu Grunde gelegt wurden [122]. Diese Simulationen zeigten im Falle der Legierung $Al_{80}Mn_{20}$ bereits oberhalb von T_L in der Schmelze Anzeichen von ikosaedrischer Nahordnung, während in der $Al_{80}Ni_{20}$-Schmelze keine nennenswerte ikosaedrische Nahordnung ausgebildet wurde. In der unterkühlten Schmelze ($T=0.8T_L$) zeigten die Berechnungen bei Al-Mn eine ausgeprägte ikosaedrische Nahordnung, bei Al-Ni den Beginn der Ausbildung von ikosaedrischer Nahordnung. Die Autoren erklären die stärkere Neigung der Al-Mn-Schmelze zur Bildung ikosaedrischer Nahordnung dadurch, daß Al-Mn ein quasikristallbildendes System ist, Al-Ni aber nicht. Diese Interpretation ist nicht völlig unumstritten, denn in schnell abgeschreckten Al-Ni-Proben wurde eine metastabile quasikristalline Phase [67,123] beobachtet. Es handelt sich hierbei zwar nicht um eine ikosaedrische, sondern um eine dekagonale Phase, jedoch bleibt es dennoch fraglich, ob sich das System Al-Ni so signifikant in Bezug auf Quasikristallbildung und Ausbildung von ikosaedrischer Nahordnung vom System Al-Mn unterscheidet, wie es in diesen Arbeiten angenommen wurde. Unabhängig von dieser Frage zeigen die Computersimulationen die auch in den anderen molekulardynamischen Analysen beobachtete Ausbildung von ikosaedrischer Nahordnung in der unterkühlten Schmelze, wobei die zugrundegelegten, aus den Neutronenbeugungsexperimenten bestimmten Paarpotentiale wahrscheinlich eine realistischere Beschreibung der Wechselwirkungsenergien in einer Schmelze liefern, als die in den anderen Simulationen verwendeten Mie-Potentiale.

Da offensichtlich ikosaedrische Nahordnung energetisch günstig ist, stellt sich die Frage, weshalb keine makroskopischen Festkörper mit ikosaedrischer Struktur gefunden wurden. Selbst die ikosaedrischen Quasikristalle sind keineswegs "Riesen-Mackay-Ikosaeder", sondern besitzen nur ein Quasigitter mit ikosaedrischen Symmetrieelementen (vgl. Kapitel 2). Eine genaue Analyse der Ikosaederstruktur liefert eine Antwort auf diese Frage. Der interatomare Abstand zwischen den Atomen an der Oberfläche eines aus gleich großen Atomen bestehenden Ikosaeders ist etwa 5% größer als der Abstand der Oberflächenatome zum Zentralatom [124]. Beim Auffüllen höherer Ikosaederschalen potenziert sich diese Packungslücke. Während die ikosaedrische Struktur bei kleinen Clustern energetisch am

günstigsten ist, ist eine ikosaedrische Struktur ab einer gewissen Clustergröße auf Grund dieser, mit der Größe des Clusters zunehmenden, "Raumfrustration" energetisch ungünstiger als eine geordnete fcc- oder hcp-Struktur mit gleich vielen Atomen. Die Clustergröße, ab der die fcc- bzw. hcp-Struktur günstiger ist als eine Ikosaederstruktur, kann unter Annahme von Potentialen der Form (3.31) abgeschätzt werden. Für ein solches Potential mit $m=14$ und $n=7$ wurde berechnet [115], daß die ikosaedrische Struktur bis zu Clustergrößen von ca. 600 Atomen energetisch bevorzugt ist.

Hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen an Gold-Clustern zeigten Phasenfluktuationen zwischen ikosaedrischer und fcc-Ordnung bei Clustergrößen von ca. 20 Å, was einer Atomzahl von ca. 300 Atomen entspricht [125]. Dieses experimentelle Ergebnis läßt daher vermuten, daß bei einer Clustergröße von ca. 300 Atomen die Energie von ikosaedrischem Cluster und fcc-Cluster ungefähr gleich ist. Die theoretisch abgeschätzte Clustergröße wird somit größenordnungsmäßig bestätigt.

Nach der klassischen Keimbildungstheorie (vgl. Kapitel 3.2) liegt die zu erwartende Größe kritischer Keime ebenfalls in der Größenordnung von einigen hundert Atomen, selbst wenn tiefe Unterkühlungen angenommen werden. Es stellt sich daher die Frage, welche Auswirkungen eine ikosaedrische Nahordnung in unterkühlten Schmelzen auf die Keimbildung und damit auf die Unterkühlbarkeit der Systeme hat. Inwieweit sich die ikosaedrische Nahordnung auf die Keimbildung auswirkt, dürfte u.a. auch davon abhängen, ob die kritische Keimgröße größer oder kleiner ist als die Clustergröße, oberhalb derer eine kristalline Struktur energetisch günstiger ist als die ikosaedrische.

3.3.1 Erwartete Auswirkungen einer ikosaedrischen Nahordnung in der unterkühlten Schmelze auf die maximale Unterkühlbarkeit

Die vorausgesagte ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze könnte für die beachtliche Unterkühlbarkeit vieler Metallschmelzen (relative Unterkühlungen $\Delta T/T_L \approx 0.2$ [1]) verantwortlich sein [2]. Da die ikosaedrische Nahordnung inkompatibel zur Translationssymmetrie von Kristallen ist, müßte sie zunächst aufgebrochen werden, bevor sich eine kristalline Phase bilden kann. Dies würde zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie zur Bildung eines kritischen Keims führen, so daß die Unterkühlung der Schmelze erleichtert wird. Insbesondere könnte ein Unterkühlungsexperiment [15], bei dem eine Fe-Schmelze mit Hilfe der elektromagnetischen Levitationstechnik um 538 K unterkühlt werden konnte, für diese Annahme sprechen. Nach der klassischen Keimbildungstheorie sind selbst bei Annahme homogener Keimbildung für reines Fe nur Unterkühlungen von maximal 420 K zu erwarten [110]. Allerdings ist es bislang nicht bekannt, daß die in [15] erreichte tiefe Unterkühlung von einem anderen Experimentator reproduziert werden konnte.

Die Frage nach dem Vorhandensein einer ikosaedrischen Nahordnung in der unterkühlten Schmelze und ihren Auswirkungen auf die Unterkühlbarkeit der Schmelze erweckte neues Interesse durch die Entdeckung quasikristalliner Festkörper (vgl. Kapitel 2). Mit den (ikosaedrischen) Quasikristallen existieren Festkörper, die ihrerseits eine ikosaedrische Nahordnung besitzen. Da die postulierte ikosaedrische (oder polytetraedrische) Nahordnung in der Schmelze der der quasikristallinen Phase ähnelt, ist die Annahme naheliegend, daß die Grenzflächenenergie zwischen quasikristallinem Keim und Schmelze herabgesetzt wird [126]. Die daraus resultierende niedrige Aktivierungsenergie zur Bildung eines kritischen Keims

hätte in quasikristallbildenden Systemen eine schlechtere Unterkühlbarkeit der Schmelze in Bezug auf die Liquidustemperatur der quasikristallinen Phase zur Folge als bei Systemen mit kristallinen Phasen. Für Schmelzen, die dekagonale quasikristalline Phasen bilden, welche quasiperiodisch in zwei Raumrichtungen und periodisch in der dritten Richtung sind, ist entsprechend eine bessere Unterkühlbarkeit als bei den ikosaedrischen Systemen zu erwarten, jedoch eine schlechtere als bei kristallinen.

Über die Reduktion der Grenzflächenenergie hinaus, wäre es ebenfalls denkbar, daß in der Schmelze vorhandene ikosaedrische Cluster zum Aufbau eines quasikristallinen Keims "verwertet" werden. Da es Hinweise gibt, daß quasikristalline Phasen über eine ausgeprägte chemische Ordnung verfügen (vgl. 2.2.2), ist es jedoch fraglich (aber selbstverständlich nicht ausgeschlossen), ob in der Schmelze vorhandene ikosaedrische Cluster dieser chemischen Ordnung entsprechen. Trotz ähnlicher topologischer Ordnung könnte eine unzureichende Ähnlichkeit der chemischen Ordnung von Quasikristall und Ikosaedercluster die direkte Verwertung der Cluster unmöglich machen. Darüber hinaus müßten sich die ikosaedrischen Cluster in geeigneter Orientierung aneinanderlagern, die Zwischenräume zusätzlich geeignet ausgefüllt werden, um einen Quasikristall zu bilden. Die Wahrscheinlichkeit für eine solche Anlagerung von Clustern in richtiger Orientierung ist möglicherweise gering. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß das Modell des Einbaus vorhandener ikosaedrischer Cluster in den Quasikristall eine gewisse Verwandtschaft zum Modell des ikosaedrischen Glases besitzt.

Eine Sonderstellung unter den kristallinen Phasen nehmen die Kasper-Frank-Phasen [127] ein. Diese Phasen haben eine komplexe Struktur mit einer großen Einheitszelle (z.B. 162 Atome bei $(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$) und besitzen polytetraedrische (ikosaedrische) Symmetrieelemente innerhalb dieser Einheitszelle. Kasper-Frank-Phasen treten häufig in quasikristallbildenden Systemen auf und stellen kristalline Approximantenphasen (vgl. 2.1.1.2) der quasikristallinen Phasen dar. Da die Kasper-Frank-Phasen wie die quasikristallinen Phasen eine ikosaedrische Nahordnung besitzen, ist aus den gleichen Gründen wie bei den quasikristallinen Phasen eine niedrige Aktivierungsschwelle zur Bildung eines kritischen Keims und damit eine schlechte Unterkühlbarkeit der Schmelze zu erwarten.

3.3.2 Bisherige Experimente zur Unterkühlbarkeit und zum Nukleationsverhalten von Schmelzen quasikristallbildender Legierungen

Vor den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gab es nur indirekte experimentelle Untersuchungen zur Unterkühlbarkeit und zum Nukleationsverhalten von Schmelzen quasikristallbildender Legierungssysteme. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stützen die zuvor dargestellten Überlegungen und sollen im folgenden vorgestellt werden.

Die ersten dieser Experimente wurden von Bendersky und Ridder am System $Al_{86}Mn_{14}$ durchgeführt [12]. Es wurden mit einer elektrohydrodynamischen Schmelzverdüsungsanlage flüssige Tröpfchen mit Durchmessern von 20 nm bis 2 μm hergestellt und unter Vakuum im freien Fall erstarrt, wobei die Abkühlgeschwindigkeiten abhängig von der Tröpfchengröße zwischen 10^4 K/s bei den größten und 10^6 K/s bei den kleinsten Tröpfchen lagen. Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen wurde in den Tröpfchen eine feinkörnige Struktur bestehend aus der ikosaedrischen Phase nachgewiesen. Die Dichten der quasikristallinen Körner lagen zwischen 10^{19} m^{-3} in den größten Tröpfchen und 10^{24} m^{-3} in den kleinsten Tröpfchen. Diese Korndichten sind weit höher als die Korndichten, die üblicherweise in nicht quasikristall-

bildenden Systemen beobachtet werden. Derart hohe Korndichten sind ein Hinweis auf eine hohe Nukleationsrate und deuten auf eine niedrige Aktivierungsschwelle für die Bildung eines ikosaedrischen Keims hin. Gleichzeitig können diese hohen Dichten der quasikristallinen Körner als ein Indiz für homogene Keimbildung angesehen werden, denn sie sind einige Größenordnungen höher als die üblicherweise zu erwartende Konzentration von heterogenen Keimstellen [99]. In der Tat dürfte homogene Keimbildung in solchen Systemen leichter zu beobachten sein, in denen ohnehin eine niedrige Aktivierungsschwelle zur Bildung eines (homogenen) kritischen Keims überwunden werden muß. Die Untersuchungen von Bendersky und Ridder sind somit ein erster Hinweis, der für die Richtigkeit der zuvor vorgestellten Überlegungen spricht.

Holzer und Kelton [90] untersuchten die Kinetik der Umwandlung von amorphen $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$-Proben in die ikosaedrische quasikristalline Phase durch isotherme und nichtisotherme DSC-Messungen sowie durch isotherme Messungen des elektrischen Widerstands. Die Auswertung dieser Messungen im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie unter Berücksichtigung transienter Effekte erlaubte es, die Grenzflächenenergie σ zwischen amorpher und ikosaedrischer Phase abzuschätzen zu $0.002\ J/m^2 \leq \sigma \leq 0.015\ J/m^2$. Betrachtet man die amorphe Phase als eingefrorene unterkühlte Schmelze, so läßt sich diese Grenzflächenenergie mit den für kristalline Festkörper typischen Grenzflächenenergien zwischen Festkörper und Schmelze vergleichen. Zum Beispiel beträgt die Grenzflächenenergie von reinem Aluminium (der Hauptlegierungskomponente) am Schmelzpunkt $\sigma_{Al}=0.108\ J/m^2$ [90], d.h. das für die quasikristalline Phase abgeschätzte σ ist deutlich niedriger. Dieses Ergebnis entspricht den oben beschriebenen Vorstellungen.

Ebenso stützen Fallrohr- und Verdüsungsexperimente von Herlach et al. [11] das Modell. In diesen Experimenten wurden $Al_{88}Mn_{12}$-Tröpfchen mit Durchmessern zwischen 20 μm und 1 mm im freien Fall unter He-Schutzgasatmosphäre erstarrt. Die dabei erreichten Kühlraten lagen zwischen 800 K/s für die 1mm großen Tröpfchen und $3\cdot10^5$ K/s für die 20 μm großen Teilchen. Anschließend wurde der Volumenanteil der unterschiedlichen in den Tropfen gebildeten Phasen als Funktion der Tropfengröße (und damit der Abkühlgeschwindigkeit) mit Röntgenbeugung, differentieller Thermoanalyse, Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Es wurde für die einzelnen Phasen ein Temperatur-Zeit-Umwandlungs-Diagramm (TZU-Diagramm) erstellt, welches die experimentellen Ergebnisse beschreibt. Diese Analyse basiert auf der klassischen Keimbildungstheorie, wobei die Keimbildungsrate durch Gleichung (3.29) beschrieben wurde. ΔG_V wurde entsprechend Gleichung (3.11) angesetzt, die Viskosität durch einen Vogel-Fulcher-Ansatz (3.23) beschrieben. Die Grenzflächenenergie σ wurde entsprechend dem Modell von Spaepen und Thompson durch Gleichung (3.25) ausgedrückt, wobei der strukturabhängige Faktor α der ikosaedrischen bzw. der dekagonalen quasikristallinen Phase ein freier Parameter war. Es zeigte sich, daß das TZU-Diagramm die experimentellen Ergebnisse gut beschrieb, wenn für die ikosaedrische Phase (homogene Keimbildung vorausgesetzt) $\alpha_{ico}=0.36$ und für die dekagonale Phase $\alpha_{dec}=0.45$ angesetzt wurde. Diese strukturabhängigen Faktoren sind deutlich kleiner als die von Spaepen und Thompson berechneten strukturabhängigen Faktoren für Kristalle mit fcc- bzw. hcp-Struktur ($\alpha_{fcc/hcp}=0.86$) bzw. für Kristalle mit bcc-Struktur ($\alpha_{bcc}=0.71$), wobei der für die ikosaedrische I-Phase bestimmte strukturabhängige Faktor niedriger ist, als der für die dekagonale T-Phase. Die Fallrohruntersuchungen deuten somit darauf hin, daß gemäß Gleichung (3.25) die Grenzflächenenergie σ zwischen ikosaedrischer Phase und Schmelze niedriger ist als die zwischen dekagonaler Phase und Schmelze, welche wiederum niedriger ist als die Grenzflächenenergie zwischen kristalliner Phase und Schmelze. Dies entspricht genau dem im Rahmen der vorausgehenden Überlegungen zu erwarten-

den Verhalten.

3.3.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Bei den zuvor vorgestellten Arbeiten handelt es sich um sehr indirekte Untersuchungen zum Unterkühlungs- und Nukleationsverhalten quasikristallbildender Legierungssysteme. Bislang sind keine erfolgreichen direkten Messungen der maximalen Unterkühlbarkeit quasikristallbildender Legierungsschmelzen bekannt.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es daher, das Unterkühlungsverhalten quasikristallbildender Legierungsschmelzen durch eine direkte Messung der Unterkühlung zu untersuchen. Eine Auswertung der maximalen Unterkühlbarkeit im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie erlaubt es, die Grenzflächenenergien zwischen flüssiger und fester Phase bzw. die strukturellen Faktoren α von unterschiedlichen quasikristallinen (ikosaedrischen und dekagonalen) und kristallinen Phasen zu bestimmen und miteinander zu vergleichen. Hierdurch wird es möglich, die in diesem Kapitel vorgestellten Überlegungen zur Nahordnung in unterkühlten Schmelzen und deren Auswirkung auf die Unterkühlbarkeit experimentell zu überprüfen.

4. Experimentelles

4.1 Experimentelle Methoden zur Unterkühlung von Metallschmelzen

Es gibt zwei unterschiedliche Verfahren, eine Schmelze tief zu unterkühlen:
- Schnelles Abschrecken
- Reduktion bzw. Ausschaltung von heterogener Keimbildung.

Bei den Methoden des schnellen Abschreckens (Melt-Spinning, Splat-Kühlen, Laserschmelzen ...) wird eine tiefe Unterkühlung dadurch erreicht, daß die Schmelze in einer Zeit abgekühlt wird, die kleiner als die Zeit ist, die zur Bildung von Kristallisationskeimen benötigt wird. Bei gegebener Keimbildungsrate I_{ss} muß nämlich eine gewisse Zeit t_N, die Nukleationszeit, verstreichen, bis die Bildung des ersten Keims im Probenvolumen V wahrscheinlich wird: $I_{ss} \cdot V \cdot t_N > 1$. Darüber hinaus sind auch transiente Effekte (vgl. Abschnitt 3.2.4) zu berücksichtigen, die dazu führen, daß die Keimbildungsrate selber erst mit einer zeitlichen Verzögerung um die Transiente τ anwächst. Die Verfahren des schnellen Abschreckens sind einfach in ihrer Anwendung und können zum Teil bereits industriell genutzt werden. Sie haben jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die Erstarrung der Schmelze nicht in situ beobachtet werden kann (keine Temperaturmessung möglich).

Im Gegensatz dazu erlaubt es die Reduktion heterogener Keimbildung die Keimbildungsrate $I_{ss}(T)$ klein zu halten, so daß eine Schmelze auch bei langsamer Abkühlung tief unterkühlt werden kann. Da Tiegelwände sowie Volumen- und Oberflächenverunreinigungen (z.B. Metalloxide) der Probe als heterogene Keimstellen fungieren, müssen die Unterkühlungsexperimente quasitiegelfrei oder tiegelfrei unter hochreinen Bedingungen durchgeführt werden.

Bei den quasitiegelfreien Methoden wird die Probe in eine Glas- oder Salzschmelze eingelagert, die den Kontakt der Probe mit der Tiegelwand verhindert [128,129]. Ein kritischer Faktor bei diesen Techniken ist die Wahl des Einbettmaterials, denn dieses muß einerseits eine niedrige katalytische Wirksamkeit auf das Probenmaterial haben (daher Gläser bzw. Schmelzen), andererseits darf das Einbettmaterial die Proben nicht kontaminieren oder gar mit ihnen chemisch reagieren. Für die in dieser Arbeit untersuchten Aluminiumlegierungen scheiden z.B. alle Gläser auf SiO_2-Basis als Einbettmaterial aus, da Aluminium bei hohen Temperaturen das Glas unter Bildung von Al_2O_3 reduziert.

Eleganter, jedoch experimentiertechnisch aufwendiger, sind die vollständig tiegelfreien Methoden. Um eine Berührung der Schmelze mit Tiegelwänden zu verhindern, muß die Probe entweder im freien Fall erstarren können oder aber die Wirkung der Gravitationskraft auf die Probe durch Levitationskräfte kompensiert werden [130]. Fallexperimente [111,131,132] sind in ihrem Prinzip einfach, haben jedoch die Nachteile, daß die Experimentierzeit durch die Fallzeit auf wenige Sekunden beschränkt ist und daß die Unterkühlung nicht oder nur sehr schwierig bestimmt werden kann.

Im Gegensatz dazu ist es durch Levitationstechniken möglich, eine Probe fast beliebig lang frei schwebend an einem Ort zu positionieren und zu prozessieren. Dabei ist die Probe frei zugänglich z.B. für die Temperaturmessung oder die externe Stimulation der Erstarrung. Eine tiegelfreie Positionierung kann durch unterschiedliche Verfahren erreicht werden [130]:

* Gasfilm-Levitation
* akustische Positionierung
* aerodynamische Levitation
* elektrostatische Positionierung
* elektromagnetische Levitation.

Bei der Gasfilm-Levitation [133], der akustischen Positionierung und der aerodynamischen Levitation wird die Levitationskraft durch Stöße von Gasatomen auf die Probe übertragen. Die elektrostatische Levitation ermöglicht das Positionieren von elektrostatisch geladenen oder polarisierten Proben durch geeignete elektrische Felder [134,135]. Dieses Verfahren erfordert jedoch einen großen steuerungstechnischen Aufwand zum Erreichen einer stabilen Probenposition.

Beim Verfahren der elektromagnetischen Levitation wird eine elektrisch leitende Probe durch Wechselwirkung mit hochfrequenten elektromagnetischen Feldern positioniert. Das Verfahren zeichnet sich durch eine gute Stabilität der Positionierung aus und kann (zumindest prinzipiell) auch im Vakuum angewandt werden. Neben der Positionierung der Probe wird diese durch das elektromagnetische Wechselfeld gleichzeitig induktiv geheizt, so daß keine zusätzliche Heizquelle notwendig ist. Die Technik der elektromagnetischen Levitation wurde bereits in zahlreichen Fällen erfolgreich zum tiegelfreien Prozessieren und zum Unterkühlen metallischer Schmelzen eingesetzt [14,15,16,17,136] und kann im Gegensatz zur elektrostatischen Levitation als zuverlässig und ausgereift angesehen werden. Sie erscheint somit als das geeignetste Verfahren zur Durchführung der beabsichtigten Unterkühlungsexperimente an Schmelzen quasikristallbildender Legierungssysteme.

Zum experimentellen Aufgabenteil dieser Arbeit gehörte daher der Aufbau einer elektromagnetischen Levitationsanlage. Mit dieser Anlage können metallische Schmelzen tiegelfrei unter hochreinen Umgebungsbedingungen prozessiert und unterkühlt werden. Dabei ist die Probe gut beobachtbar, z.B. zur pyrometrischen Temperaturmessung, zur Messung der Erstarrungsgeschwindigkeit [137] oder zur Untersuchung von Probenoszillationen zwecks Bestimmung der Oberflächenspannung [138,139]. Ein in die Anlage integrierter Splatkühler ermöglicht gleichzeitig das schnelle Abschrecken der Schmelzen.

4.1.1 Das Prinzip der elektromagnetischen Levitation

Das Verfahren der elektromagnetischen Levitation geht zurück auf ein deutsches Patent von O. Muck aus dem Jahre 1923 [140] und wurde ca. 30 Jahre später erstmalig von Okress [141] praktisch angewendet. Die Funktionsweise einer elektromagnetischen Levitationsanlage ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt.

Eine konusförmige Levitationsspule wird von einem hochfrequenten Wechselstrom der Frequenz f durchflossen und erzeugt daher ein magnetisches Wechselfeld $\underline{B}(\underline{r},t) = \underline{B}_0(\underline{r},t)\cdot\sin(2\pi ft)$. Eine metallische Probe befindet sich in der Höhe z auf der Symmetrieachse der Spule . Als Folge des sich zeitlich ändernden magnetischen Feldes werden in die Probe Wirbelströme induziert ($\nabla\times\underline{E} = -\partial\underline{B}/\partial t$). Einerseits bewirken diese Ströme durch ohmsche Verluste eine Aufheizung der Probe. Andererseits erzeugt die Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments $\underline{m}$ der von den Wirbelströmen durchflossenen Probe mit dem äußeren Feld $\underline{B}$ eine auf die Probe wirkende Kraft $\underline{F}_L$, die auf Grund der Lenzschen Regel in Rich-

tung niedrigerer magnetischer Feldstärke zeigt [142,143,144,145]. Bei geeigneter Wahl der Anordnung kann diese Kraft so eingestellt werden, daß sie die Schwerkraft $\underline{G}$ kompensiert: $\underline{F_L} = -\underline{G}$. Die Probe schwebt dann kräftefrei in der Levitationsspule.

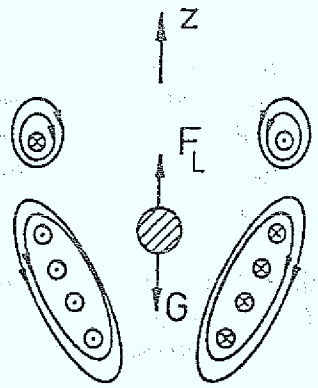


Abb. 4.1 Schematische Darstellung der Funktionsweise einer elektromagnetischen Levitationsanlage.

Meist besitzen Levitationsspulen, wie auch die in Abb. 4.1 gezeigte Spule, neben den eigentlichen Tragwicklungen, die die Levitationskraft erzeugen, eine oder mehrere Gegenwicklungen oberhalb der Tragspule. Hierdurch wird die Lage der Probe vertikal und horizontal stabilisiert [145].

Um das Verfahren der elektromagnetischen Levitation quantitativ zu beschreiben, sei im folgenden zur Vereinfachung des Problems vorausgesetzt, daß sich die Probe auf der Symmetrieachse einer rotationssymmetrischen Spule in der Höhe z befindet und daß ihr Radius r klein gegenüber dem Spulendurchmesser R ist. Eine allgemeinere Theorie der elektromagnetischen Levitation, die insbesondere auf die Näherung $r \ll R$ verzichtet, wurde von Lohöfer [146] entwickelt. Das Magnetfeld $\underline{B}$, sein Gradient $\nabla\underline{B}$ und das magnetische Moment $\underline{m}$ der Probe können unter diesen Vorraussetzungen als näherungsweise konstant über dem Probenvolumen angesehen werden. Für die Levitationskraft $\underline{F_L}$ am Ort z gilt dann:

$$\underline{F_L} = (\underline{m}\nabla)\cdot\underline{B} \quad . \tag{4.1}$$

Berechnet man unter Berücksichtigung des Skineffekts das magnetische Moment $\underline{m}$, so folgt [142]:

$$F_L(z) = -\frac{2\pi}{\mu_r \mu_0} r^3 G\left(\frac{r}{\delta}\right)(B(z)\nabla)B(z) \quad mit \quad G(x) = 1 - \frac{3}{2x}\frac{\sinh(2x)-\sin(2x)}{\cosh(2x)-\cos(2x)} \quad . \tag{4.2}$$

Hierin bezeichnet μ_0 die magnetische Feldkonstante, μ_r die Permeabilität der Probe (für nicht ferromagnetische Proben gilt $\mu_r \approx 1$) und $\delta = (\pi f \mu_0 \mu_r \sigma)^{-1/2}$ die Skintiefe. Die Funktion G(x) ist

eine Korrekturfunktion, die die Auswirkungen des Skineffektes berücksichtigt.
Für die Leistungsaufnahme der Probe gilt [142]:

$$P(z) = \frac{3\,\pi\,\rho(T)\,r}{(\mu_r\,\mu_0)^2}\,F(\frac{r}{\delta})\,B(z)^2 \quad mit \quad F(x) = \frac{x(\sinh(2x)+\sin(2x))}{\cosh(2x)-\cos(2x)} - 1 \quad . \quad (4.3)$$

$\rho(T)$ bezeichnet den spezifischen elektrischen Widerstand der Probe bei der Temperatur T, F(x) ist wiederum eine Korrekturfunktion, die dem Skineffekt Rechnung trägt.

Während die Levitationskraft sowohl von der Stärke des magnetischen Feldes $\underline{B}(z)$ als auch vom Feldgradienten $\nabla\underline{B}(z)$ abhängt, ist die Leistungsabsorption proportional zu $\underline{B}^2(z)$. Dieser Unterschied der Funktionen für Levitationskraft und Leistungsabsorption ermöglicht es, die Leistungsabsorption, und damit die Probentemperatur, in gewissen, durch die Anordnung gegebenen Grenzen, zu variieren und gleichzeitig die Probe stabil zu positionieren.
Bei einfachen Levitationssystemen (mit einem HF-Generator) kann die Probentemperatur durch Variation des Orts z der Probe in der Spule geregelt werden. Dieser liegt an dem Punkt in der Spule, an dem Levitationskraft und Schwerkraft im Gleichgewicht sind ($F_L(z)=-G$) und kann durch Variation des Spulenstroms I eingestellt werden. Da im unteren Bereich einer konischen, vom Strom I durchflossenen Spule eine größere magnetische Flußdichte B herrscht als im oberen, ist im unteren Bereich die Leistungsabsorption höher als im oberen [142,144]. Die Einstellmöglichkeit der Probentemperatur ist bei gegebener Spulengeometrie einerseits durch die zur Verfügung stehende HF-Leistung begrenzt, andererseits durch die Bedingung $F_L(z)=-G$, die zur Levitation erfüllt werden muß.

Der Bereich, in dem die Leistungsabsorption variiert werden kann, kann durch die Verwendung eines Levitationsspulensystems, das aus zwei Spulen besteht, erweitert werden. Hierbei werden die einzelnen Spulen von unterschiedlichen HF-Generatoren gespeist, deren Ausgangsleistungen unabhängig eingestellt werden können. Bei den Zwei-Spulen-Systemen kann zwischen zwei Konzepten unterschieden werden:

* Zwei-Frequenz-Verfahren
* Gleichfrequenzverfahren.

Beim Zwei-Frequenz-Verfahren [143] werden zwei konzentrische Spulen von Strömen unterschiedlicher Frequenz durchflossen und erzeugen zwei sich überlagernde magnetische Wechselfelder hoher ($f > 100$ kHz) und mittlerer Frequenz ($10\text{ kHz} < f < 100\text{ kHz}$). Durch Variation beider Felder kann die Probentemperatur in einem weiten Bereich eingestellt werden [143]. Derartige Anlagen sind seit Anfang der siebziger Jahre im Einsatz. Nachteil dieses Konzepts ist der schlechte Wirkungsgrad durch Abschirmung des Feldes der äußeren Spule durch die innere Spule sowie durch wechselseitige induktive Erwärmung der Spulen. Da der Mittelfrequenzgenerator mit vergleichsweise niedriger Frequenz betrieben wird, besteht die Gefahr, daß die an unterschiedlichen Punkten des Schmelztropfens wirkenden Levitationskräfte sich so stark unterscheiden, daß die Oberflächenspannung der Schmelze nicht ausreicht, um den Tropfen zusammenzuhalten [143].

Das Gleichfrequenzverfahren [147] ist ein neuartiges Verfahren, bei dem zwei axial angeordnete Spulen mit gleicher Frequenz und einer Phasenverschiebung von 180° betrieben werden. Dabei bringt die untere Spule die Levitationskraft auf, während die obere Spule eine einstellbare entgegengerichtete Kraft auf die Probe erzeugt. Einerseits stabilisiert das Feld

der oberen Spule, wie das der Gegenwicklungen herkömmlicher Levitationsspulen, die Positionierung der Probe; andererseits kann durch Variation des Gegenfeldes die Position der Probe im Spulensystem und damit auch die Heizleistung kontrolliert werden. Bei einspuligen Systemen werden die Schwebewicklungen und die Gegenwicklungen vom gleichen Strom durchflossen, so daß das von beiden Spulen erzeugte magnetische Wechselfeld bei Änderung des Spulenstroms zwar eine andere Stärke, jedoch die gleiche Geometrie hat. Beim Gleichfrequenzverfahren läßt sich das Verhältnis der Ströme durch die Tragwicklungen und die Gegenwicklungen variieren und damit die Geometrie des resultierenden Gesamtfeldes ändern. Diese größere Flexibilität erlaubt es, die Leistungsabsorption in einem deutlich größeren Bereich zu regeln. Verglichen mit dem Zwei-Frequenz-Verfahren zeichnet sich das Gleichfrequenzverfahren durch einen höheren Wirkungsgrad aus. Da zudem nur bei hohen Frequenzen gearbeitet wird, unterscheiden sich die an verschiedenen Probenstellen wirkenden Levitationskräfte nur in geringem, so daß die Oberflächenspannung der Schmelze in der Regel ausreicht, um den Schmelztropfen sicher zusammenzuhalten.

4.1.2 Die elektromagnetische Schwebeschmelzanlage

Abb. 4.2 zeigt ein Foto der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Schwebeschmelzanlage. Ihr Aufbau soll anhand der schematischen Darstellung (Abb. 4.3) erläutert werden. Kernstück der Anlage ist ein selbstentwickeltes Levitationsspulensystem, welches aus zwei Spulen besteht und in Abschnitt 4.1.3 näher beschrieben ist.

Das Spulensystem wird von einem Gleichfrequenz-Schwebeschmelz-Aggregat Typ SSI 260 [148] der Firma Systemtechnik Skorna mit hochfrequenten Wechselströmen gespeist. Dieses Aggregat besteht aus zwei HF-Generatoren mit 6kW (untere Spule) sowie 3kW (obere Spule) Ausgangsleistung, die in Halbleitertechnologie aufgebaut sind.

Da die Proben unter hochreinen Bedingungen prozessiert werden sollen, befindet sich das Levitationsspulensystem in einem Ultra-Hoch-Vakuum- (UHV-) Rezipienten. Die Kammer ist aus Edelstahlkomponenten gefertigt und ausheizbar bis 150 °C (bei Verwendung von Cu-Dichtungen bis 400 °C). An den Rezipienten sind UHV-kompatible Komponenten angeschlossen, wobei CF-Flanschverbindungen (meist kupfergedichtet) verwendet wurden.

Das Pumpsystem besteht aus einer Turbomolekularpumpe (TPU510 der Firma Balzers) mit einer Saugleistung von 500 l/s und einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Typ 2033 der Firma Alcatel), die das Vorvakuum der Turbomolekularpumpe erzeugt.

Der Kammerdruck wird durch diverse Vakuummeßgeräte kontrolliert, wobei der komplette Druckbereich zwischen 10^{-9} mbar und 2 bar abgedeckt wird. Zur Restgasanalyse ist ein Massenspektrometer an die Anlage angeschlossen. Nach Ausheizen der Anlage sind Drücke $< 10^{-9}$ mbar erreichbar.

Vor dem Experiment wird die Probe über einen Teller aus Al_2O_3 oder Bornitrid (oder auf einem Dreibein aus Mo-Drähten) mit Hilfe eines Probenmanipulators (Abb. 4.4) in die Spule eingefahren. Sobald die Probe nach Einschalten des HF-Feldes schwebt, kann der Teller nach unten aus der Spule herausgefahren werden. Der Probenteller selber ist auf einem Al_2O_3-Rohr plaziert, welches vertikal an einem von vier Armen des Probenmanipulators befestigt ist.

Der Manipulator erlaubt es, diesen Teller in alle drei Raumrichtungen translatorisch zu bewegen sowie durch eine Drehung um die Manipulatorachse wegzuschwenken. Nach einer

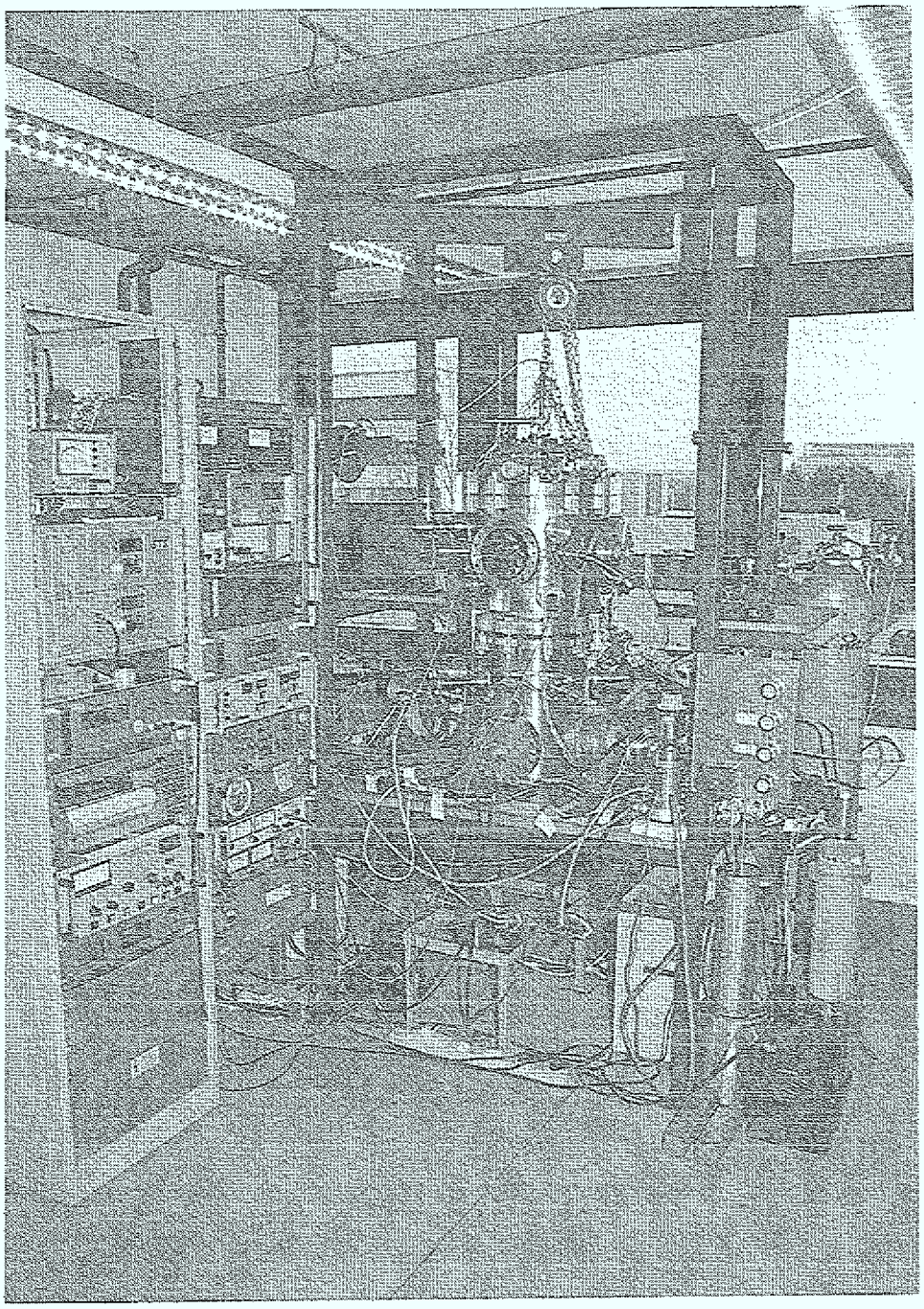


Abb. 4.2 Die Levitationsanlage.

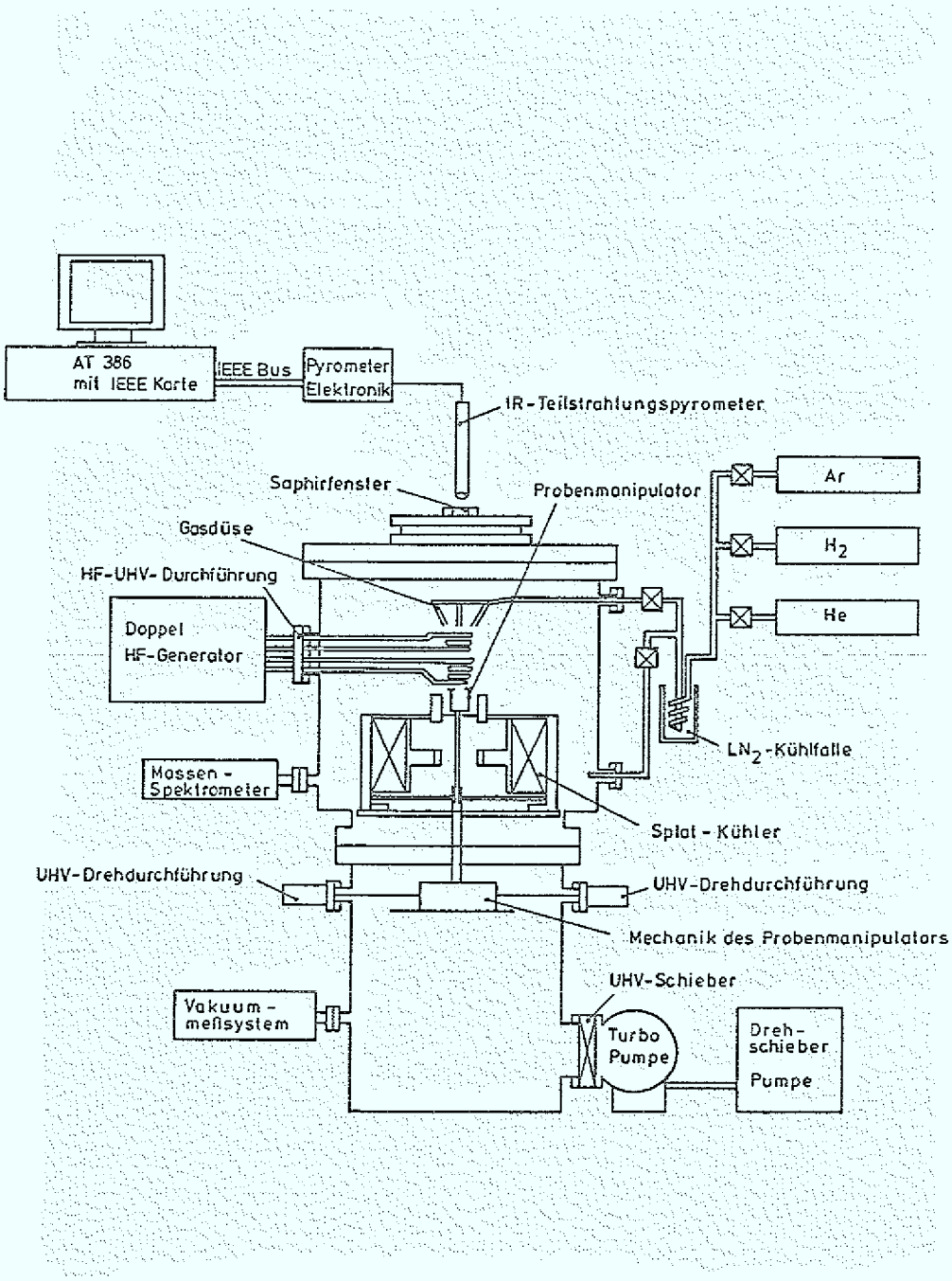


Abb. 4.3 Schematische Darstellung der Levitationsanlage.

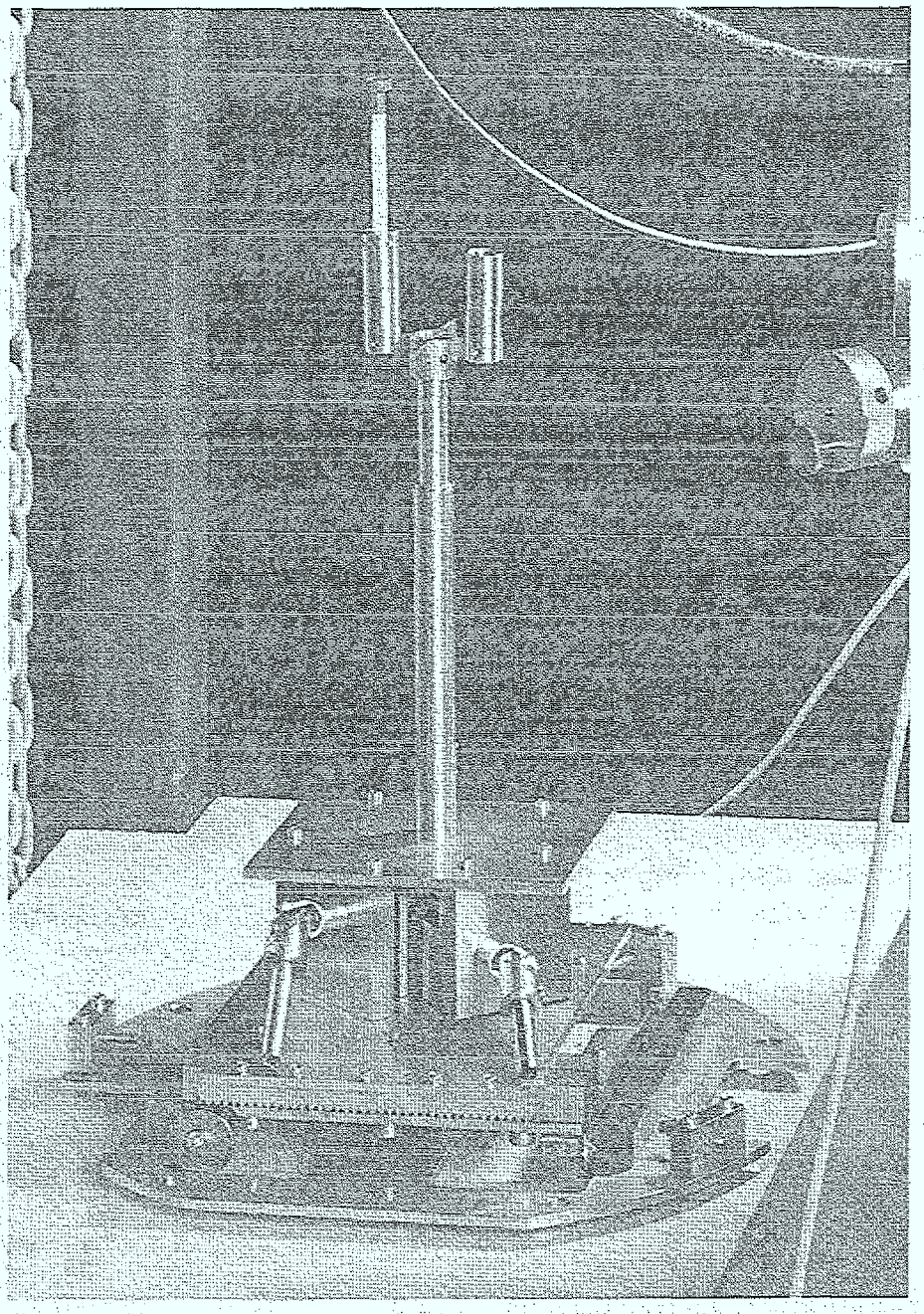


Abb. 4.4: Der Probenmanipulator.

Drehung der Achse um 45° (selbstverständlich nur möglich, nachdem der Probenteller aus der Spule herausgefahren wurde) befindet sich kein Teil des Probenmanipulators unterhalb der Spule. Somit kann in dieser Stellung des Probenmanipulators die Probe beim Ausschalten des Levitationsfeldes ungehindert herabfallen (z.B. zum Splatkühlen, s.u.). Durch Drehen der Manipulatorachse um weitere 45° befindet sich ein anderer der vier Arme des Manipulators unterhalb der Spule. An diesen kann bei Bedarf z.B. ein weiterer Probenteller (mit aufliegender Probe) oder eine Triggernadel zur Stimulation der Erstarrung einer unterkühlten Schmelze montiert werden. Der Probenmanipulator ist vollständig aus Edelstahl

gefertigt.

Obwohl die Leistungsabsorption der Probe durch das verwendete Gleichfrequenzverfahren in weiteren Grenzen als bei einer Einspulenanordnung geregelt werden kann, ist die minimale zur Levitation notwendige Leistungsabsorption noch immer so groß, daß die in dieser Arbeit untersuchten Aluminiumlegierungen nicht im Vakuum erstarrt werden können. Daher ist eine konvektive Kühlung der Probe notwendig. Hierzu können über das Gasversorgungssystem Reinstgase in die Kammer eingelassen werden. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde ausschließlich reines He und das Gasgemisch He10%H_2 (beide der Reinheit 6.0) verwendet. Die Gase wurden durch ein Gasreinigungssystem (Oxisorb der Firma Messer-Griesheim) sowie durch eine Stickstoffkühlfalle nachgereinigt. Zur Verstärkung der Kühlwirkung kann die Probe durch drei oberhalb der Levitationsspule ringförmig angebrachte Düsen direkt mit Gas angeblasen werden (erzwungene Konvektion). Da bei dieser Art der Probenkühlung ständig Gas in den Rezipienten strömt, wodurch dort ein Überdruck erzeugt würde, muß Gas über ein Überdruckventil abgelassen werden. Konventionelle Überdruckventile erwiesen sich auf Grund ihrer hohen Leckrate nicht als UHV-tauglich. Zudem besteht die Gefahr, daß Sauerstoff beim Öffnen des Überdruckventils von der Außenluft in den Rezipienten hineindiffundiert. Daher wird bei dieser Anlage ein UHV-kompatibles elektropneumatisches Ventil zum Ablassen des überschüssigen Gases verwendet, welches durch eine elektronische Schaltung geöffnet wird, sobald der Rezipientendruck einen einstellbaren Schwellwert (typischerweise 1030 mbar) überschritten hat. Als Druckmeßgerät für diese Steuerung dient ein piezoelektrisches Vakumeter, welches den Rezipientendruck in einem Bereich zwischen 1 mbar und 2000 mbar gasartunabhängig mißt und über einen Schaltausgang verfügt. Um zu verhindern, daß Luft bei geöffnetem Überdruckventil entgegen dem Gasstrom in den Rezipienten diffundiert, wird das überschüssige Gas nicht direkt in die Außenluft, sondern in die Vorvakuumleitung abgelassen. Hier ist der Sauerstoffpartialdruck im Vergleich zur Außenluft um mehr als 6 Größenordnungen vermindert, so daß eine Kontamination des Schutzgases im Rezipienten beim Abblasen wirkungsvoll verhindert wird.

Die Probentemperatur wird berührungslos mittels Pyrometrie [149] gemessen. Hierzu dient ein Einfarben-Pyrometer der Firma Dr. Maurer (Typ TMR 485-d). Dieses wurde oberhalb des Rezipientendeckels montiert und hat durch ein Saphirfenster freie Sicht auf die Probe. Das verwendete Pyrometer mißt bei einer Wellenlänge von 900 nm. Der Durchmesser des Meßflecks beträgt 3.4 mm, der meßbare Temperaturbereich liegt zwischen 550 °C und 2000 °C. Da die Strahlungsleistung der Probe von deren Emissivität abhängt [149], muß diese am Pyrometer eingestellt werden. Diese wurde derart eingestellt, daß die mit dem Pyrometer gemessenen Phasenumwandlungstemperaturen der Probe (Plateaus im Temperatur-Zeit-Profil) mit den durch differentielle Thermoanalyse unabhängig ermittelten Übergangstemperaturen übereinstimmen. Es hat sich hierbei gezeigt, daß bei den in dieser Arbeit prozessierten Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co-Proben ein Emissivitätswert $\epsilon \approx 0.2$ zu guten Ergebnissen führt. Dabei konnte eine Meßgenauigkeit von ± 10 K im für die Analyse relevanten Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1500 °C erreicht werden. Hierbei ist bemerkenswert, daß, anders als bei anderen Probensystemen (z.B. reinen Metallen), bei Phasenumwandlungen nur ein minimaler Emissivitätssprung (führt zu einer Unstetigkeit im Temperatur-Zeit-Profil bei der Umwandlungstemperatur) festgestellt wurde. Vermutlich ist hierfür die Tatsache verantwortlich, daß bereits unterhalb von 600 °C die ersten Niedertemperaturphasen (Al_2Cu und AlCu) aufschmelzen, so daß die Proben im interessanten Temperaturbereich bereits teilweise flüssig sind. Die bei den hier untersuchten Proben beobachteten Emissivitätsänderungen am Schmelzpunkt der quasikristallinen Phase führten zu

einem Sprung im Meßsignal von nur ca. 10 K. Obwohl dies nur ein geringer Fehler ist, wurde der Emissivitätssprung bei der Auswertung der Meßkurve berücksichtigt. Zum Beispiel wurde zur Bestimmung von Unterkühlungen die Emissivität der Schmelze verwendet, da die Probe bis zur Nukleationstemperatur flüssig ist.

Die Temperaturmeßwerte, die Leistung des HF-Generators sowie der Kammerdruck können mit einem Rollenschreiber und/oder durch ein Meßwerterfassungssystem auf PC-Basis als Funktion der Zeit registriert werden. Die maximal erreichbare Zeitauflösung beträgt in beiden Fällen 0.01 s (100 Hz Abtastrate).

Unterhalb der Levitationsspule ist ein Splatkühler [150,151] installiert, mit dem eine flüssige Probe schnell abgeschreckt werden kann. Hierzu wird das Levitationsfeld abgeschaltet, und die Probe fällt in den Splatkühler. Dieser wird in Kapitel 4.1.4 näher beschrieben.

4.1.3 Das Levitationsspulensystem

4.1.3.1 Besonderheiten der Spulensysteme von Gleichfrequenz-Schwebeschmelz-Anlagen

Da das Gleichfrequenz-Verfahren ein neuartiges Konzept darstellt, sollen in diesem Abschnitt die Besonderheiten dieses Verfahrens in Hinblick auf das Levitationsspulensystem beschrieben werden.

Das Spulensystem des Gleichfrequenz-Schwebeschmelz-Aggregats besteht aus zwei Spulen, die von zwei unterschiedlichen HF-Generatoren gespeist werden. Eine elektronische Steuerung erzwingt, daß der obere Generator mit der gleichen Frequenz arbeitet wie der untere und daß die Phasenverschiebung der Spulenströme 180° beträgt. Die Arbeitsfrequenz der Anlage ist somit gegeben durch die Resonanzfrequenz des Schwingkreises des unteren Generators. Um einen guten Wirkungsgrad des oberen Generators zu erreichen, sollte die Resonanzfrequenz seines Schwingkreises möglichst gleich der Arbeitsfrequenz des unteren Generators sein. Die Levitationsspulen, die Teil der sonst identischen Generatorschwingkreise sind, sollten somit möglichst die gleiche Induktivität besitzen.

Da beide Spulen direkt übereinander angeordnet sind, induzieren die Spulen wechselseitig Ströme in die jeweils andere Spule. Diese Wechselwirkung würde den reibungslosen Betrieb der Anlage in Frage stellen und kann im Extremfall sogar zur Zerstörung der Generatorendstufen führen. Daher ist eine Kompensation der Induktionsströme notwendig. Um dies zu erreichen, befindet sich in den Zuleitungen zu den Levitationsspulen ein Kompensationsspulensystem. Dieses ist so ausgelegt, daß die Ströme, die die Kompensationsspulen wechselseitig ineinander induzieren, den Induktionsströmen in den Levitationsspulen entsprechen, jedoch bezüglich letzterer eine Phasenverschiebung von 180° besitzen. Somit addieren sich die wechselseitigen Induktionsströme der Levitationsspulen mit denen der Kompensationsspulen zu Null. Da die wechselseitigen Induktionsströme empfindlich von der Geometrie und vom Abstand der beiden Levitationsspulen abhängen, muß bei jeder Veränderung am Spulensystem die Kompensation neu eingestellt werden. Zudem muß berücksichtigt werden, daß sich die beiden Levitationsspulen beim Betrieb der Anlage auf Grund der Lorentz-Kraft abstoßen, was zu einer elastischen Verbiegung ihrer Zuleitungen und damit zu einer Vergrößerung des Spulenabstandes führt. Da dies eine Fehlkompensation des Spulensystems verursachen würde, müssen geeignete Versteifungen an den Spulenzuleitungen eingebaut werden, die einer zu starken Aufweitung des Spulensystems entgegenwirken.

4.1.3.2 Entwicklung eines geeigneten Spulensystems

Da sich das vom Hersteller des Gleichfrequenz-Schwebeschmelz-Aggregats vorgeschlagene Spulensystem als ungeeignet für unsere Anwendungen erwies, mußte ein Spulensystem entwickelt werden, welches folgenden Anforderungen genügt:

1.) Die obere und die untere Levitationsspule müssen ungefähr gleiche Induktivität haben (vgl. Abschnitt 4.1.3.1).
2.) Eine stabile Levitation von quasikristallbildenden Legierungen (Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co) muß möglich sein.
3.) Das Spulensystem sollte möglichst "kalt" sein, aber gleichzeitig müssen Probentemperaturen T ~ 1800 K (zur Reinigung der Proben vgl. Kapitel 4.3.4) erreichbar sein.
4.) Der minimale Durchmesser der unteren Spule sollte größer als ca. 9 mm sein, damit die Proben ohne Spulenberührung sicher in den Splatkühler fallen können.
5.) Da die Spulenströme typischerweise einige 100 A betragen, muß auf ausreichende Kühlung bzw. ausreichende Spulenquerschnitte geachtet werden.

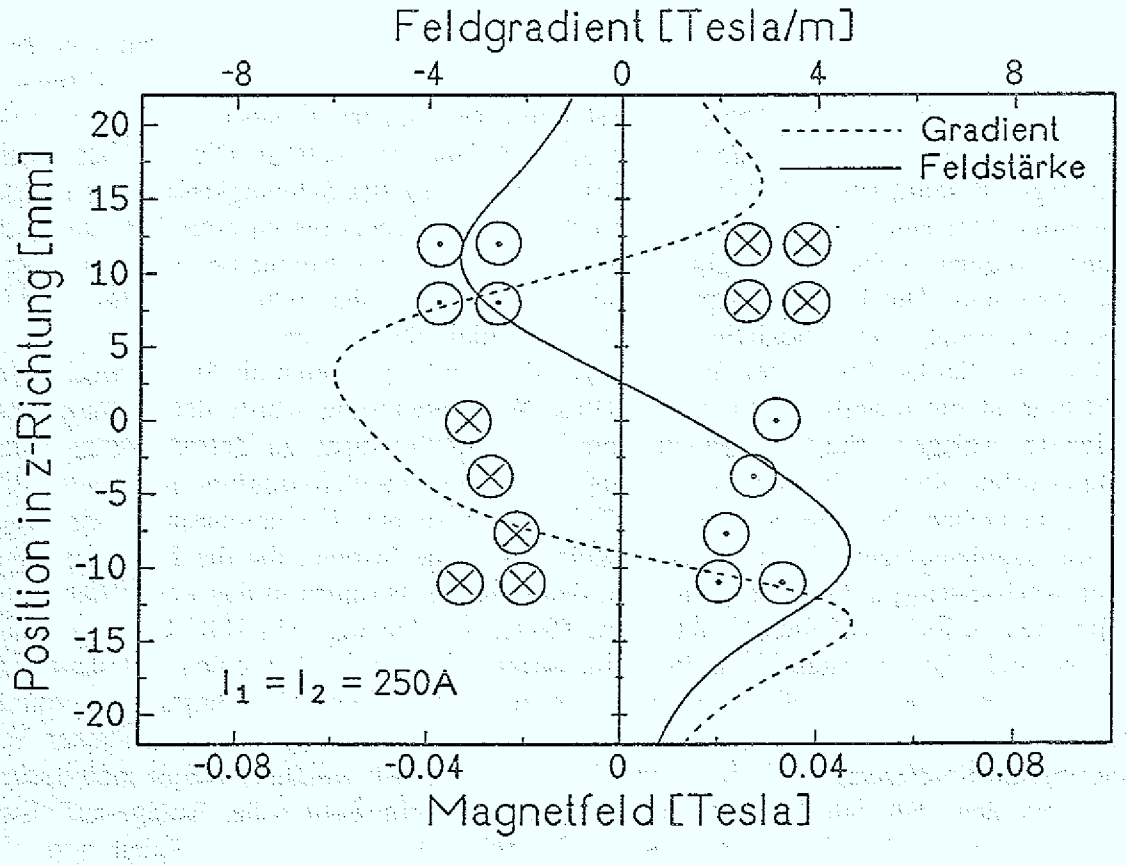


Abb. 4.5 Maßstabsgerechte Darstellung des für die Unterkühlungsexperimente an quasikristallbildenden Legierungen entwickelten Spulensystems, sowie berechnete magnetische Feldstärke B(z) und Feldgradient dB(z)/dz als Funktion des Ortes z (Spulenströme $I_1=I_2=250$ A).

Um die letzte dieser Forderungen zu erfüllen, wurden die Levitationsspulen entsprechend der Empfehlung des Generatorherstellers aus Cu-Rohr mit 3 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 0.5 mm gewickelt. Durch dieses Rohr wird über die ebenso als Rohr gestalteten elektrischen Zuleitungen Kühlwasser geleitet. Der Wasserdurchfuß wird durch einen im HF-Generator eingebauten Durchflußwächter überwacht. Die relativ geringe Wandstärke des Rohres erlaubt einen hohen Kühlwasserdurchfluß und hat zudem keinen nachteiligen Einfluß auf die ohmschen Verluste im Spulensystem, da der hochfrequente Strom auf Grund des Skineffektes ohnehin nur nahe der Spulenoberfläche (Skintiefe $\delta < 0.2$ mm) fließt.

Zur Entwicklung einer geeigneten Spulengeometrie wurden Versuche mit unterschiedlichen Spulendesigns durchgeführt. Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, daß das in Abb. 4.5 gezeigte System von allen getesteten Spulensystemen die obigen Anforderungen am besten erfüllt. In Abb. 4.5 sind zudem die berechnete magnetische Flußdichte B(z) sowie der Feldgradient dB(z)/dz als Funktion der Ortes z eingezeichnet, wobei angenommen wurde, daß durch obere und untere Spule ein Strom von $I_1=I_2=250$ A fließt. Verglichen mit anderen Levitationsspulen, wie z.B. den in [152] gezeigten, zeichnet sich dieses System durch einen hohen Feldgradienten bei niedriger Feldstärke aus, so daß es sich um ein "kaltes" Spulensystem handelt (vgl. 4.1.1), was angesichts der niedrigen Schmelztemperaturen der zu untersuchenden Proben vorteilhaft ist (Forderung 3).

Unter den getesteten Spulensystem befand sich ein Spulensystem, bei dem die obere und die untere Spule aus zwei gleichartigen Spulen bestanden, die beide eine mit der oberen Spule des in Abbildung 4.5 gezeigten Systems vergleichbare Geometrie besaßen (Forderung 1 ist in idealer Weise erfüllt). Dieses System erlaubte zwar prinzipiell die Levitation der Proben. Die Positionierung erwies sich jedoch als äußerst instabil gegenüber zufälligen Bewegungen der Probe, so daß es sich als in der Praxis unbrauchbar erwies. Eine bessere Stabilität ließ sich durch Verwendung von unteren Spulen mit konischer Form erzielen. Hierbei erwiesen sich insbesondere Spulen mit großem Öffnungswinkel auf Grund ihrer größeren Tragkraft und niedrigen Leistungsabsorption [145] als vorteilhaft. Leider ist der Öffnungswinkel durch die Forderung eines minimalen Durchmessers der unteren Wicklung begrenzt. Um trotz relativ großen Durchmessers der unteren Wicklung eine hohe Tragkraft der Spule zu erreichen, wurde beim in Abb. 4.5 gezeigten Spulensystem die untere Wicklung als Doppelwicklung ausgestaltet.

Die grundlegenden Eigenschaften eines Spulensystems (z.B. seine Tragkraft und seine Leistungsabsorption) können zumindest qualitativ berechnet bzw. durch Erfahrung vorausgesagt werden [142,143,144,145,146]. Darüber hinaus entscheiden jedoch Feinheiten über den praktischen Gebrauchswert einer Levitationsspule. Zum Beispiel wirkt sich nachteilig auf die Stabilität der Levitation aus, daß bei realen Spulensystemen das Magnetfeld nicht völlig rotationssymmetrisch ist. Verantwortlich für diese Asymmetrie des Magnetfeldes sind unter anderem die Spiralenform der Spulen (keine idealen, horizontal ausgerichteten Leiterschleifen), die Spulenzuleitungen sowie Wicklungstoleranzen. Um dennoch zu gewährleisten, daß die Probe in der Spule ruhig (d.h. ohne stark zu taumeln, zu oszillieren oder zu rotieren) levitiert wird, ist eine sorgfältige Feinabstimmung des Spulensystems notwendig. Dazu wurde das Spulensystem so lange durch Kippen und Verbiegen modifiziert, bis eine Testprobe (z.B. Aluminium) sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand ruhig levitiert werden konnte.

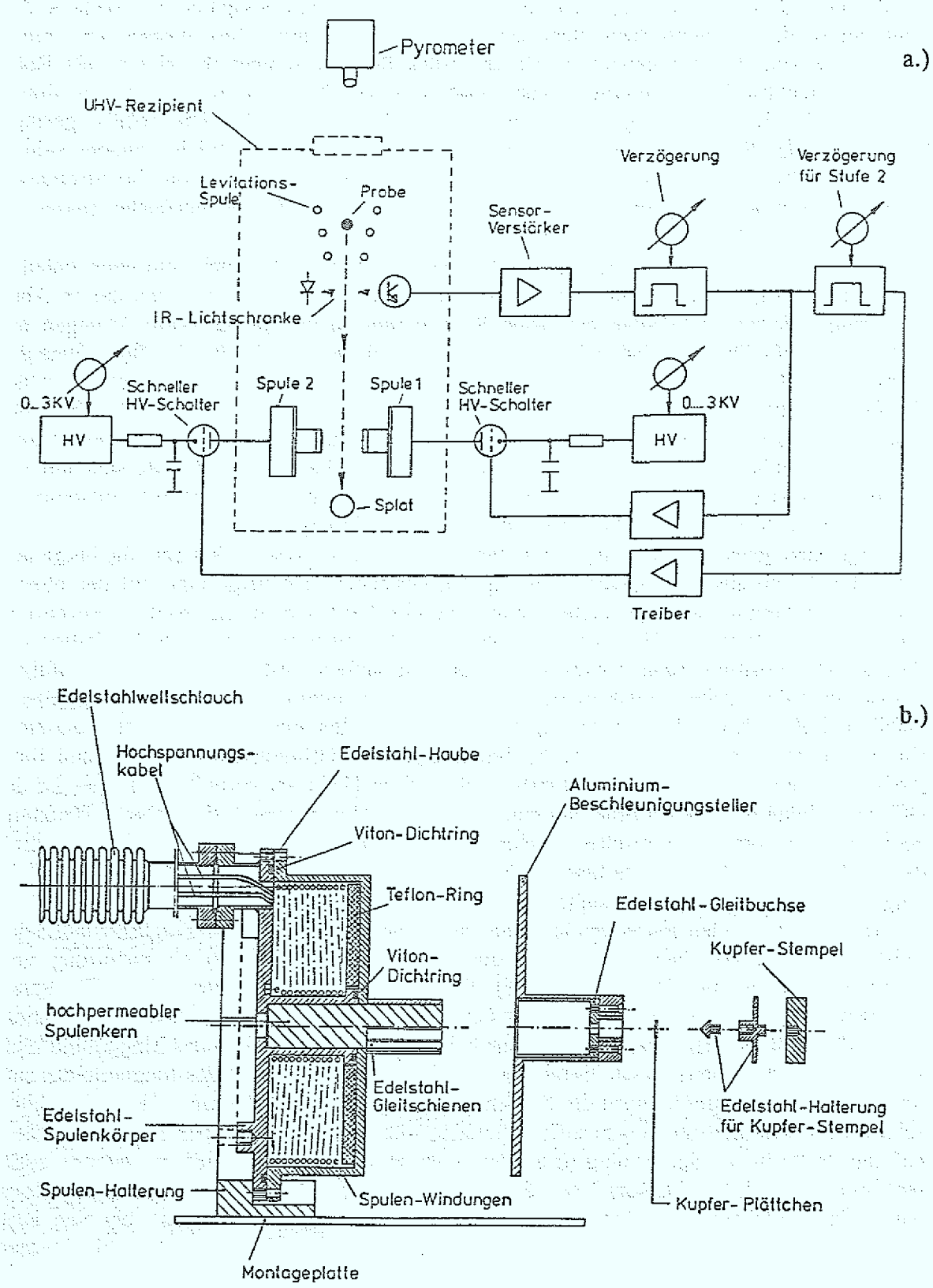


Abb. 4.6 Schematische Darstellung des Splatkühlers.
a.) Funktionsschema b.) Aufbau des Schlagbolzensystems

4.1.4 Der Splatkühler

In die Levitationsanlage wurde ein Splatkühler (Abb. 4.6) integriert, der es ermöglicht, eine Schmelze sowohl im überhitzten, als auch im unterkühlten Zustand schnell abzuschrecken. Das in dieser Arbeit eingesetzte System geht auf eine Entwicklung von Herlach et. al. [151] zurück. Zum Splatkühlen einer schmelzflüssigen Probe wird zunächst das Levitationsfeld ausgeschaltet, so daß die Probe in den unter der Levitationsspule installierten Splatkühler herabfällt. Dabei passiert sie zunächst eine Lichtschranke (Abb 4.6a). Gesteuert durch diese Lichtschranke, werden zwei Kupferstempel des Schlagbolzensystems (Abb. 4.6b) genau zu dem Zeitpunkt aufeinandergeschossen, zu dem sich die Probe zwischen den Stempeln befindet. Hierdurch wird die schmelzflüssige Probe zwischen den Stempeln zusammengepreßt ("gesplattet") und die Wärme rasch in die Kupferstempel abgeführt. Auf diese Weise werden Abkühlraten der Probe in der Größenordnung von 10^6-10^7 K/s erreicht [153].

Die beiden Kupferstempel sind beim hier verwendeten System auf jeweils einem Beschleunigungsteller aus Aluminium (leicht, hohe Leitfähigkeit und UHV-tauglich) montiert (Abb. 4.6b). Die Beschleunigungsteller sind auf die Kerne zweier Beschleunigungsspulen leichtgängig (Gleitschienen!) aufgesteckt. Zum Aufeinanderschießen der Stempel werden Hochspannungskondensatoren ($C = 20\ \mu F$, $U_{max} = 3$ kV), getriggert durch die Lichtschranke, über die Beschleunigungsspulen entladen (Abb. 4.6b). Durch den Entladungsstrom der Kondensatoren erzeugen die Spulen ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld, welches in die Beschleunigungsteller Wirbelströme induziert. Entsprechend der Lenzschen Regel erfahren die Teller eine Kraft, die sie von den Spulen abstößt. Die mit diesem System erreichten maximalen Stempelgeschwindigkeiten betragen etwa 8 m/s.

Da der Splatkühler in einer UHV-Anlage eingesetzt werden soll, ist er UHV-kompatibel aufgebaut. Deshalb sind die Spulen in einen UHV-dichten Edelstahlbehälter eingebaut, um ein Ausgasen der Spulenwicklungen in den Rezipienten zu vermeiden.

Bei der vor Beginn dieser Arbeit vorliegenden Entwicklungsstufe des Splatkühlers wurde die zum Betrieb des Systems notwendige Hochspannung über eine UHV-Durchführung in den Rezipienten geleitet. Über Kabel im Rezipienten und über jeweils zwei an den Edelstahlbehältern der Spulen befindliche UHV-Stromdurchführungen gelangte die Spannung zur Beschleunigungsspule. In dieser Form konnte der Splatkühler im Vakuum oder an Luft (letzteres ist auf Grund der Probenkontamination ohne praktischen Nutzen) betrieben werden. Bei Betrieb unter Helium-Atmosphäre traten jedoch entlang der im Rezipienten befindlichen Zuleitungen Gasentladungen auf, wodurch die in den Kondensatoren gespeicherte Energie aufgezehrt wurde, ohne die gewünschte Wirkung zu erzielen. Um die Schmelze auch bei niedrigen Temperaturen, ggf. sogar im unterkühlten Zustand, abschrecken zu können, muß die Probe jedoch durch einen Helium-Gasstrom gekühlt werden (vgl. Kapitel 4.1.2). Daher bestand die Notwendigkeit, einen Betrieb des Splatkühlers unter Heliumatmosphäre durch geeignete Maßnahmen zu ermöglichen.

Versuche, die Gasentladungen durch eine verbesserte Isolation der Zuleitungen des Splatkühlers zu verhindern, scheiterten. Ebenso erwies sich eine Verminderung der Hochspannung auf $U = 500$ V bei gleichzeitiger Erhöhung der Kondensatorkapazität (damit die gleiche Energie gespeichert wird) als ungeeignete Maßnahme, da das System aus Spule und Kondensator einen Schwingkreis darstellt, dessen Eigenfrequenz sich bei einer Erhöhung der Kapazität vermindert. Entsprechend verlängert sich die Anstiegszeit des Entladungsstroms, wodurch die zeitliche Änderung $\dot{\Phi}$ des magnetischen Flusses sinkt. Daher waren die mit dem Niederspannungskonzept erreichten Stempelgeschwindigkeiten unbefriedigend.

Als ebenso einfach wie wirkungsvoll erwies sich die Maßnahme, die elektrischen Leitungen durch UHV-kompatible Edelstahlwellschläuche von außen zu den Spulen zu führen. Innerhalb der Wellschläuche und in den Edelstahlspulenbehältern befindet sich bei dieser Anordnung Luft (unter Normaldruck), so daß das gesamte elektrische System des Splatkühlers in einer Luft-Atmosphäre betrieben wird. Da Luft bei Normaldruck gute elektrische Isolationseigenschaften besitzt, treten keine Gasentladungen oder Funkenüberschläge mehr auf. Das luftgefüllte elektrische System des Splatkühlers ist UHV-tauglich gegenüber dem Rezipienteninneren abgedichtet.

Der Abschuß der Schlagbolzen wird mit einer einstellbaren zeitlichen Verzögerung ausgelöst, sobald die herabfallende Probe die über dem Splatkühler installierte Lichtschranke durchläuft. Die Verzögerungszeit ist für beide Spulen getrennt einstellbar und wird so gewählt, daß die Stempel des Splatkühlers die Probe mittig treffen.

Um einen guten thermischen Kontakt von Kupferstempeln und Probe zu gewährleisten, werden die Kupferstempel vor jedem Experiment plangeschliffen und mit Diamantschleifpaste hochglanzpoliert.

Werden die beiden Stempel mit gleicher Geschwindigkeit aufeinandergeschossen, so laufen sie als Folge des nicht vollständig inelastischen Stoßes entsprechend des Impulserhaltungssatzes anschließend wieder auseinander. Da die gesplattete Probe in diesem Fall keinen Kontakt zu den Kupferstempeln mehr hat, ist die Kühlwirkung nicht optimal. Um diesen Effekt zu verhindern, werden die Stempel mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (3 kV und 2.5 kV Kondensatorspannung) aufeinander geschossen.

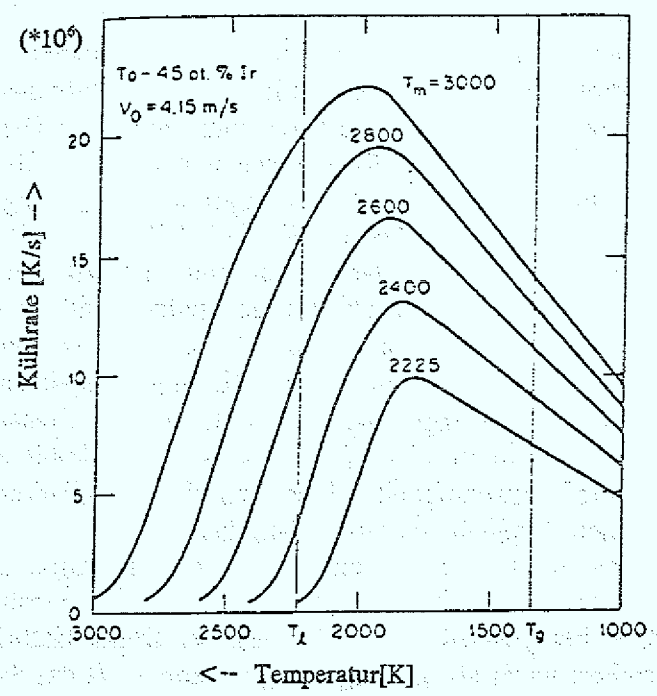


Abb. 4.7 Kühlrate als Funktion der Probentemperatur, berechnet für das Splatkühlen einer $Ta_{55}Ir_{45}$-Schmelze mit einer Stempelgeschwindigkeit von 4.15 m/s bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen (aus [153]).

Die mit dem Splatkühler erreichbaren Kühlraten hängen von unterschiedlichen Parametern ab. Neben den Probeneigenschaften (z.B. Viskosität der Schmelze, Wärmekapazität der Probe) und den Eigenschaften der Stempel (z.B. Wärmeleitfähigkeit, Oberflächenbeschaffenheit) hängt die Abkühlgeschwindigkeit insbesondere von der Stempelgeschwindigkeit und der Temperatur ab [153]. Selbstverständlich führen dabei hohe Stempelgeschwindigkeiten zu hohen Kühlraten. Zunächst etwas überraschender ist der Einfluß der Temperatur. Abb. 4.7 (aus [153]) zeigt für eine unterschiedlich stark temperierte $Ta_{55}Ir_{45}$-Schmelze die berechnete Kühlrate als Funktion der Probentemperatur.

Es zeigt sich, daß die Kühlraten an und unterhalb der Liquidustemperatur T_L mit der Ausgangstemperatur zunehmen. Um eine tiefe Unterkühlung der Schmelze zu erreichen, ist somit eine starke Aufheizung der Schmelze vorteilhaft.

4.1.5 Tiegelfreies elektromagnetisches Prozessieren unter Schwerelosigkeit (TEMPUS)

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 näher erläutert wurde, ist die elektromagnetische Levitation einer Probe immer mit einer induktiven Erwärmung der Probe verbunden. Auf der Erde ist die minimale Leistungsaufnahme, bei der eine Levitation möglich ist, bei den meisten Materialien so groß, daß die Proben ohne konvektive Kühlung in einer Gasatmosphäre nicht erstarrt werden können. Beim Prozeß in einer Inertgasatmoshäre besteht die Gefahr einer Kontamination der Probe durch Verunreinigungen im Gas, denn selbst Reinstgase der Qualität 6.0 haben eine Verunreinigungskonzentration, die der eines Vakuums von 10^{-3} mbar entspricht. Um eine Probenkontamination und damit heterogene Keimbildung zu verhindern, ist es somit erstrebenswert, Unterkühlungsexperimente im Ultrahochvakuum durchzuführen. Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet das Prozessieren unter reduzierter Schwerkraft, d.h. im Weltraum. Unter Mikrogravitationsbedingungen (μg) sind nur minimale Positionierungskräfte zur Kompensation der Restbeschleunigung notwendig. Die damit verbundene Leistungsabsorption in der Probe ist so klein, daß die Wärmeabfuhr durch Wärmestrahlung ausreicht, um eine Temperatur deutlich unter der Schmelztemperatur zu erreichen, so daß ein Prozessieren im UHV möglich ist. Gleichzeitig haben die μg-Bedingungen den Vorteil, daß magnetische Rühreffekte in der Schmelze dank der deutlich geringeren Positionierungsfelder signifikant vermindert sind. Derartige Effekte könnten ebenfalls einen Einfluß auf die Unterkühlbarkeit der Schmelze haben (dynamische Keimbildung).

Um zusätzlich zu den Unterkühlungsexperimenten in der Bodenlevitationsanlage Meßpunkte für die maximale Unterkühlbarkeit quasikristallbildender Legierungsschmelzen unter optimierten Bedingungen zu erhalten, ist ein Weltraumexperiment geplant, bei dem solche Schmelzen unter UHV-Bedingungen unterkühlt werden sollen [154]. Dieses Experiment soll während der IML2-Space-Shuttle-Mission (geplanter Start Mitte 1994) in einer Anlage zum tiegelfreien elektromagnetischen Prozessieren unter Schwerelosigkeit (TEMPUS) [155] durchgeführt werden. Die von der Firma Dornier entwickelte und von unterschiedlichen Experimentatoren aus Deutschland und den U.S.A. genutzte TEMPUS-Anlage erlaubt es, insgesamt 20 unterschiedliche Proben zu prozessieren. Aus unseren Arbeitsgruppen sollen davon 3 quasikristallbildende Proben in der Anlage unterkühlt werden.

Ein Teil dieser Arbeit bestand darin, dieses Weltraumexperiment vorzubereiten und begleitende Bodenexperimente durchzuführen. Vor Beginn dieser Arbeit lagen keinerlei

erfolgreiche Unterkühlungsexperimente (mit direkter Messung der Unterkühlungen) an massiven Proben quasikristallbildender Legierungen vor. Bevor ein kostenintensives Weltraumexperiment durchgeführt wird, war es daher notwendig, in der Bodenlevitationsanlage zu testen, ob und unter welchen Bedingungen quasikristallbildende Legierungsschmelzen signifikant unterkühlen. In der Tat (vgl. Kapitel 5) erwies es sich bei geeigneter Prozeßführung als möglich, solche Schmelzen tief zu unterkühlen. Basierend auf diesen Erfahrungen und unter Berücksichtigung der Anforderungen der "Flughardware" mußten geeignete Probenzusammensetzungen für das Weltraumexperiment gefunden werden, sowie die Prozeßführung und die Experimentparameter definiert werden. Des weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit die Flugproben präpariert und das hierzu notwendige Präparationsverfahren und die "Präparationshardware" (Erweiterung der Levitationsanlage) entwickelt. Die Experimentvorbereitungen und die Flugprobenpräparation werden näher in den Anhängen A und B beschrieben.

4.2 Analyse der Proben

Nach Beendigung eines Unterkühlungsexperiments wurde die in der Levitationsanlage (aus der unterkühlten Schmelze) erstarrte Probe auf den Probenteller abgesetzt und anschließend aus der Anlage entnommen. Diese Proben, aber auch die mit dem Splatkühler angefertigten Splats sowie, als Referenz, das Probenausgangsmaterial wurden durch diverse Untersuchungsmethoden charakterisiert. Im Mittelpunkt des Interesses stand dabei die Untersuchung der Phasenselektion während der Erstarrung, die Analyse der Mikrostruktur der Proben sowie die Ermittlung der Phasenumwandlungstemperaturen. Daher wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen, transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sowie thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die verwendeten Untersuchungsmethoden sollen in den folgenden Kapiteln kurz vorgestellt werden.

4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an Mikroskopen vom Typ JEOL 2000EX [156] und JEOL 4000FX durchgeführt. Die verwendete Beschleunigungsspannung betrug 200 kV bzw. 400 kV (beim 4000FX). Beide Mikroskope verfügen über eine Lanthanhexaborid(LaB_6)-Kathode und sind mit Doppel-Kipp-Probenhaltern ausgestattet, mit denen die Probe um zwei zueinander senkrechte Achsen gekippt werden kann.

Im folgenden sollen die Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM), die Grundlagen der Elektronenbeugung sowie die Probenpräparation kurz erläutert werden. Für ausführlichere Informationen sei auf die einschlägige Literatur, z.B. [24,156,157,158,159], verwiesen.

4.2.1.1 Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops vom Typ JEOL 2000EX ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die Strahlengänge bei einer Hellfeldabbildung bzw. bei Elektronenbeugung werden in Abb. 4.9 schematisch gezeigt.

Im oberen Teil der evakuierten Mikroskopsäule befindet sich eine Haarnadelkathode, die durch Glühemission Elektronen emittiert. Diese Elektronen werden durch die zwischen Kathode und Anode anliegende Hochspannung beschleunigt und durch den Wehnelt-Zylinder gebündelt. Anschließend durchlaufen die Elektronen das Kondensorsystem. Je nach Ansteuerung der Kondensorlinsen entsteht ein paralleler oder ein mehr oder minder stark konvergenter Elektronenstrahl, welcher die elektronentransparente Probe beleuchtet. Beim Durchstrahlen der Probe wird dieser Elektronenstrahl an den Strukturen in der Proben gebeugt. Befindet sich z.B. ein Kristallit in der Probe, der so orientiert ist, daß er die Bragg-Bedingung erfüllt, so wird ein Teil der Intensität abgebeugt. Sowohl der Nullstrahl als auch die abgebeugten Strahlen werden in der hinteren Brennebene der Objektivlinse fokussiert, so daß in dieser Ebene ein scharfes Elektronenbeugungsbild der Probe entsteht.

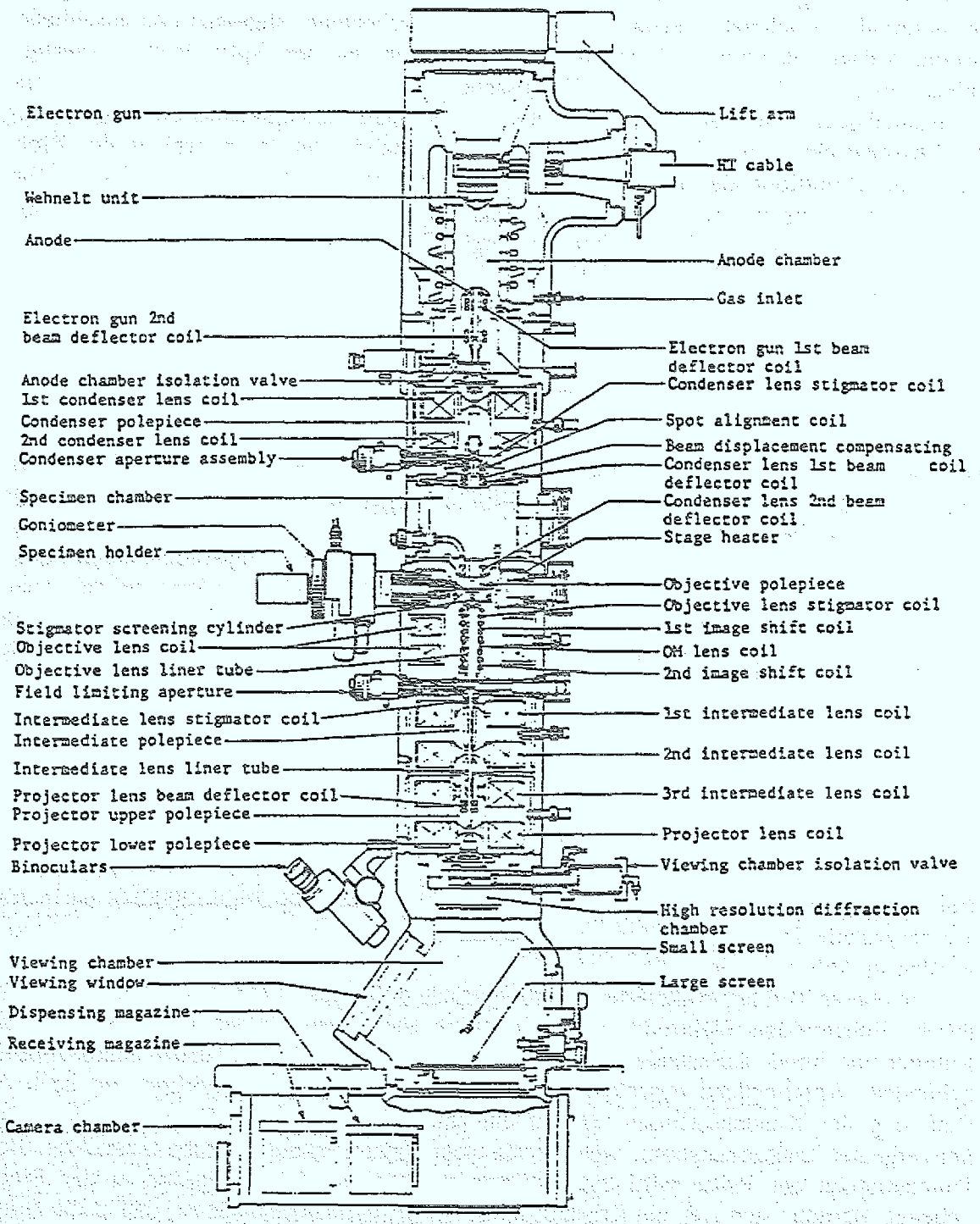


Abb. 4.8 Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops JEOL 2000EX (aus [156]).

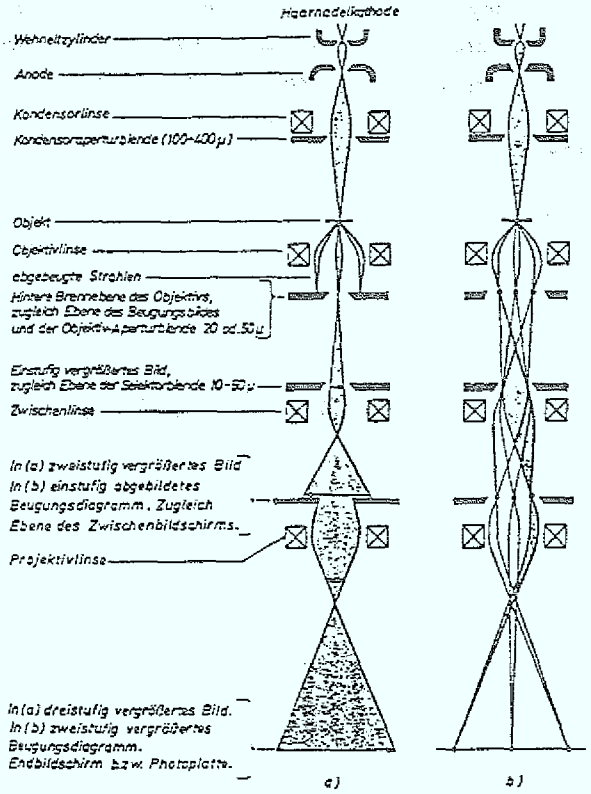


Abb. 4.9 Schematische Darstellung des Strahlengangs eines Transmissionselektronenmikroskops bei einer Hellfeldabbildung (a) und bei Elektronenbeugung (b) (aus [24]).

Um eine Hellfeldabbildung der Probe anzufertigen, wird die Aperturblende des Objektivs in Höhe der hinteren Brennebene des Objektivs in den Strahlengang gebracht (Abb. 4.9a). Hierdurch können die zu größeren Winkeln abgebeugten Strahlen ausgeblendet werden. Die Abbildung erfolgt somit nur mit den von der Aperturblende durchgelassenen Strahlen. Bereiche der Probe, die viel Intensität in den ausgeblendeten Winkelbereich beugen (z.B. der unter dem Braggschen Winkel orientierte Kristallit), erscheinen in diesem Zwischenbild dunkler als solche Bereiche, von denen kaum Intensität zu höheren Winkeln hin abgebeugt wird. Das so entstandene kontrastreiche Zwischenbild wird über die nachfolgende Elektronenoptik (mehrere Zwischenlinsen) weiter vergrößert und schließlich mit Hilfe der Projektivlinse auf den Leuchtschirm abgebildet. Auf diesem Schirm kann das elektronenmikroskopische Bild betrachtet werden.

Um ein Elektronenbeugungsbild der Probe aufzunehmen, wird die Aperturblende des Objektivs aus dem Strahlengang entfernt (siehe Abb. 4.9b), so daß die abgebeugten Strahlen nicht ausgeblendet werden. Wird nun die Brennweite der Zwischenlinse durch Verminderung des Linsenstroms derart geändert, daß die Objektebene der Zwischenlinse mit der hinteren Brennebene der Objektivlinse zusammenfällt, so wird das Beugungsbild von der Zwischenlinse abgebildet, von den weiteren Linsen nachvergrößert und auf den Leuchtschirm projiziert. Mit Hilfe von Sektorblenden (SAD-Blenden), die in Höhe der Bildebene des Objektivs in den Strahlengang gebracht werden, können kleine Bereiche der Probe (z.B. einzelne Kristallite) ausgewählt werden, die durch Elektronenbeugung untersucht werden sollen

(Feinbereichsbeugung, selected area diffraction: SAD).

Es sei darauf hingewiesen, daß ein Transmissionselektronenmikroskop neben den erwähnten Elektronenlinsen über weitere Linsen und Ablenkeinrichtungen verfügt, die u.a. der Korrektur von Bildfehlern (z.B. des Astigmatismus) dienen (vgl. Abb. 4.8).

Zum Anfertigen eines Fotos von den elektronenmikroskopischen Bildern kann der Leuchtschirm weggeklappt werden, so daß das Elektronenbild direkt auf eine darunterliegende Fotoplatte abgebildet wird und diese belichtet.

4.2.1.2 Elektronenbeugung

Trifft ein Elektronenstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_o$ auf einen Kristall (Bravaisgitter $\mathcal{L}$), so gilt für die Streuintensität $I(\underline{k})$ (für den Fall elastischer Streuung):

$$I(\underline{k}) = |\, A(\underline{k}) \,|^2 \quad . \tag{4.4}$$

Die Streuamplitude $A(\underline{k})$ kann durch

$$\begin{aligned} A(\underline{k}) &= \sum_{\underline{R} \in \mathcal{L}} \sum_{j=1}^{n} f_j(\underline{k})\, e^{-i(\underline{k}-\underline{k}_o)\cdot(\underline{R}+\underline{r}_j)} \\ &= [\sum_{j=1}^{n} f_j(\underline{k})\, e^{-i(\underline{k}-\underline{k}_o)\cdot\underline{r}_j}] \cdot [\sum_{\underline{R} \in \mathcal{L}} e^{-i(\underline{k}-\underline{k}_o)\cdot\underline{R}}] \\ &= \qquad F \qquad \cdot \qquad G \end{aligned} \tag{4.5}$$

ausgedrückt werden, wobei der Vektor $\underline{r}_j$ den Ort des j-ten Atoms (j=1,...,n) in der aus insgesamt n Atomen bestehenden Einheitszelle beschreibt und $f_j(\underline{k})$ (vgl. dazu z.B. [25]) dessen atomare Streuamplitude [22,24,25]. Der Term F wird Strukturfaktor genannt und hängt nur von der Anordnung und der atomaren Streuamplitude der einzelnen Atome in der Einheitszelle ab, während der Gitterterm G von der Periodizität des Gitters abhängt.

Eine Analyse von G zeigt, daß nur bei solchen Wellenvektoren $\underline{k}$ ein Intensitätsmaximum auftreten kann, für die gilt:

$$\forall\, \underline{R} \in \mathcal{L} : \quad \underline{R} \cdot (\underline{k}_o - \underline{k}) = 2\pi n \quad , \tag{4.6}$$

wobei n eine ganze Zahl ist. Dies ist genau dann erfüllt, wenn $\underline{k}$-$\underline{k}_o$ gleich einem reziproken Gittervektor $\underline{g}$ ist: $\underline{g}=\underline{k}-\underline{k}_o$.

Gleichung (4.6) ist eine äquivalente Formulierung der bekannten Bragg-Bedingung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad . \tag{4.7}$$

Hierin bezeichnet d den Netzebenenabstand, $\theta = \sphericalangle(\underline{k},\underline{k}_o)/2$ den Glanzwinkel und $\lambda = 2\pi / |\, \underline{k}_0 \,|$ die Wellenlänge der Strahlung.

Da TEM-Proben eine endliche Abmessung haben (TEM-Proben sind, um Elektronentransparenz zu gewährleisten, sehr dünn), haben die reziproken Gitterpunkte eine endliche Ausdehnung, die um so größer ist, je dünner die Probe ist. Daher kann auch dann noch Beugungsintensität beobachtet werden, wenn die Bragg-Bedingung nicht exakt erfüllt ist,

d.h. wenn ein Anregungsfehler $\underline{s} := \underline{k} - \underline{k}_0 - \underline{g} > \underline{0}$ vorhanden ist. Dabei nimmt die Intensität des Reflexes um so stärker ab, je größer der Anregungsfehler s ist.

Ist die Probe so orientiert, daß neben dem Nullstrahl im wesentlichen nur ein einziger Reflex auftritt, so liegt der sogenannte "Zweistrahlfall" vor. Fällt der Elektronenstrahl hingegen mit einem Wellenvektor $\underline{k}_0$ auf die Probe, der parallel zu einer Zonenachse ist, so entsteht ein symmetrisches Beugungsbild ("Lauefall").

4.2.1.3 Probenpräparation

Um eine Probe transmissionselektronenmikroskopisch untersuchen zu können, muß diese zumindest an einigen Stellen elektronentransparent sein, d.h. die Stellen müssen je nach Material und Beschleunigunsspannung dünner als 50-500 nm sein [158]. Da die in dieser Arbeit zu untersuchenden Proben zunächst massiv vorliegen, müssen die Proben vor einer TEM-Untersuchung entsprechend gedünnt werden. Um dies zu erreichen, wurden zwei unterschiedliche Präparationsverfahren angewendet:
- Ionendünnung
- Zermörserung.

Das Verfahren der Ionendünnung, welches bei den meisten Proben angewendet wurde, erlaubt es, Präparate hoher Qualität herzustellen. Um die Proben für die Ionendünnung vorzubereiten, wird aus der massiven Probe zunächst eine Scheibe mit einer Dicke von maximal 1 mm mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge herausgesägt. Aus dieser Scheibe wird mit einem Ultraschallschneider (Gatan Ultrasonic Disc Cutter, Mod. 601) eine kreisrunde Scheibe mit 3 mm Durchmesser ausgeschnitten. Diese Scheibe wird mit Heißklebewachs auf einen Schleifhalter aufgeklebt und anschließend mit Naßschleifpapier auf eine Dicke von ca. 100-150 μm heruntergeschliffen, wobei die Körnung stufenweise von p800 auf p4000 reduziert wird. (Bei der Präparation von splatgekühlten Proben kann auf das Herunterschleifen verzichtet werden, da die Splats bereits dünner als 100 μm sind.) Danach wird die Probenscheibe mit Diamantschleifpaste poliert. Das Scheibchen wird in den folgenden Präparationsschritten in seiner Mitte weiter gedünnt, während der Rand der Probe nicht weiter gedünnt wird, damit die Probe handhabbar bleibt. Zunächst wird daher mit Hilfe eines Muldenschleifgeräts (Gatan Dimple Grinder, Mod. 656), unter Verwendung von 3 μm Diamantschleifpaste auf der unpolierten Probenseite eine Mulde in die Probe geschliffen, bis die Probe an der dünnsten Stelle eine Restdicke von ca. 30 μm besitzt. Danach wird die Probe ebenfalls mit Hilfe des Muldenschleifgeräts und 1 μm Diamantschleifpaste geläppt und abschließend mit Al_2O_3-Suspension poliert (jeweils ca. 10 min). Die so vorbehandelte Probe ist nun bereit für die abschließende Dünnung in einer Ionenmühle (Gatan Dual Ion Mill, Mod. 600). In dieser Anlage wird die Probe von beiden Seiten unter einem einstellbaren Winkel mit Ar^+-Ionen beschossen, wodurch Material von der Probenoberfläche abgetragen wird. Zunächst wird die Probe unter einem Winkel von 18° solange gedünnt, bis das an der Anlage befindlichen Abschaltgerät ein Loch in der Probe detektiert (das Licht eines Lasers leuchtet durch das Loch auf einen unter der Probe befindlichen Fotosensor). Während des folgenden Dünnungsschritts wird dieses Loch durch Dünnung unter einem Winkel von 12° auf eine Größe von ca. 300 μm vergrößert. Abschließend wird die Probe mit flach einfallendem Ionenstrahl (unter einem Winkel von 9°) für ca. eine Stunde nachgedünnt, um die durch das Ionenbombardement geschädigte Probenoberfläche abzusputtern. Eine solche

Schädigung (Bildung einer kristallinen Deckschicht) wurde von verschiedenen Autoren bei der Dünnung quasikristalliner Proben [160,161,162] beobachtet. Da sich eine kristalline Deckschicht besonders dann bildet, wenn mit Ionen hoher kinetischer Energie (ca. 5 keV oder mehr) gedünnt wird, wurde bei allen Proben mit einer vergleichsweise niedrigen Beschleunigungsspannung von 3 kV gearbeitet. Zudem wurde die Probe während der Dünnung durch eine LN_2-Kühleinrichtung gekühlt, um eine Schädigung durch Erwärmung zu vermeiden.

Das zweite in dieser Arbeit angewandte Präparationsverfahren erlaubt es, innerhalb weniger Minuten ein elektronenmikroskopisches Präparat anzufertigen. Bei dieser Methode wird die Probe mit einem Mörser unter Ethanol feingemörsert. Nach dem Zermörsern wird ein durch ein Cu-Netz stabilisierter Carbonfilm kurz in das Ethanolbad eingetaucht. Dabei bleiben einige im Ethanol schwebende Probenpartikel durch Oberflächenkräfte auf dem Carbonfilm haften. Ein Großteil dieser feinen Partikel ist, zumindest an den Rändern, elektronentransparent. Nach dem Trocknen des Präparats können diese Partikel im Elektronenmikroskop untersucht werden. Dieses Präparationsverfahren hat den Vorteil, daß mit minimalem Aufwand in kürzester Zeit ein Präparat hergestellt werden kann. Zudem kann die Zermörserung bei solchen Proben vorteilhaft sein, die Texturen (z.B. durch gerichtete Erstarrung) zeigen, da das feingemörserte Pulver mit statistischer Orientierung auf dem Carbonfilm haftet. Bei texturbehafteten, ionengedünnten, massiven Proben ist es vielfach auf Grund des eingeschränkten Kippwinkelbereichs des Mikroskopprobenhalters nicht möglich, jede gewünschte Zonenachse (z.B. die 10-zählige Achse dekagonaler Quasikristalle) im Mikroskop einzustellen. Bei den Pulverpräparaten finden sich in der Regel immer Partikel, die so orientiert sind, daß die gewünschte Achse eingestellt werden kann. Jedoch wird bei der Zermörserung das Gefüge der Probe zerstört, so daß dessen Struktur nicht mehr untersucht werden kann. Daher eignet sich dieses Präparationsverfahren nur für solche Untersuchungen, bei denen ausschließlich eine Phasenanalyse durch Elektronenbeugung durchgeführt werden soll. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, daß meist nur ein vergleichsweise kleiner Bereich am Rand der feingemörserten Partikel elektronentransparent ist. Daher ist die Qualität der an solchen Pulverpräparaten gewonnenen Elektronenbeugungsbilder oft schlechter als bei ionengedünnten Proben. Auf Grund dieser Nachteile wurde die Zermörserung nur in Ausnahmefällen angewandt, z.B. wenn die 10-zählige Achse einer dekagonalen quasikristallinen Phase (diese Achse ist im reziproken Gitter nur einmal vorhanden!) in einer ionengedünnten, tief unterkühlten und daher texturbehafteten Probe nicht einstellbar war.

4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Gefügemorphologie der Proben wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) des Typs Cambridge Stereoscan 360 untersucht. Das Mikroskop verfügt über eine EDX-Einrichtung (Energy dispersive X-ray analysis) der Firma Link, mit der die chemische Zusammensetzung der Phasen mit einer Genauigkeit von ± 0.5 at.% bestimmt werden kann. Bei den EDX-Messungen wurde eine ZAF-Korrektur durchgeführt.

Vor den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die zu untersuchenden Probenstücke mit einer Warmeinbettpresse der Firma Struers in eine elektrisch leitfähige Einbettmasse auf Acrylbasis eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden mit Schleifpapier plangeschliffen, wobei die Körnung schrittweise von p800 bis auf p4000 reduziert wurde.

Anschließend wurden die Proben mit 1 μm Diamantschleifmittel poliert.

Der Aufbau eines REM ist schematisch in Abb. 4.10 dargestellt. Anders als beim TEM wird die Probe beim REM nicht im eigentlichen Sinn elektronenoptisch abgebildet. Vielmehr wird der in der Elektronenkanone erzeugte Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Mit Hilfe einer Ablenkeinheit wird dieser Elektronenstrahl, ähnlich wie in einer Fernsehbildröhre, zeilenweise über die Probenoberfläche geführt, wodurch diese "abgerastert" wird. An der Stelle, an der der Elektronenstrahl auf die Probe auftrifft, werden einerseits Sekundärelektronen und Röntgenstrahlen erzeugt, andererseits wird ein Teil der auftreffenden Elektronen zurückgestreut. Die Intensität der Sekundärelektronen und der Rückstreuelektronen sowie das Röntgenspektrum hängen von der Beschaffenheit der Probenoberfläche ab. Die Sekundärelektronen (Energien $\approx$ 50 eV) und die rückgestreuten Elektronen (Energien annähernd gleich der Energie der einfallenden Elektronen) werden durch zwei unterschiedliche, für die jeweilige Energie sensitive Detektoren detektiert. Das Signal dieser Detektoren kann elektronisch verstärkt an das Steuergitter einer Bildröhre angelegt werden, deren Ablenkeinheit mit der Ablenkeinheit des Mikroskops synchronisiert ist. Auf diese Weise entsteht auf dem Bildschirm ein vergrößertes Bild der Probe. In moderneren Geräten, wie dem hier verwendeten, werden die Detektorsignale digitalisiert und abgespeichert. Sie können dann in digital aufbereiteter Form auf einem Ausgabegerät (z.B. Monitor, Filmbelichter, Videoprinter) ausgegeben werden.

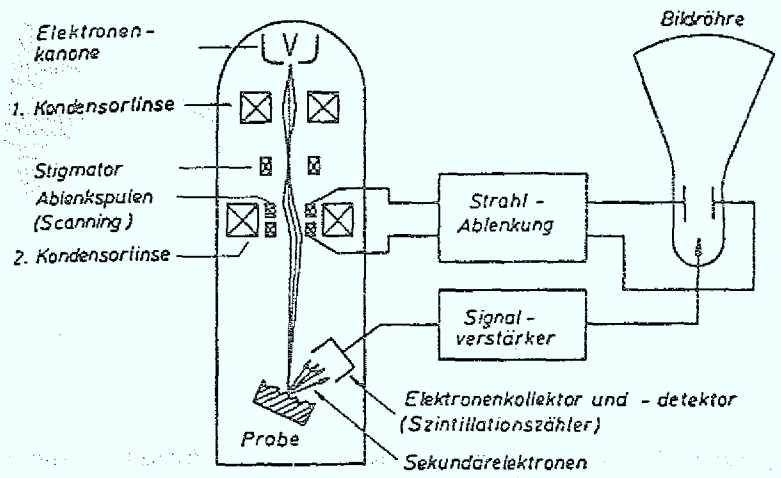


Abb. 4.10 Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops (aus [24]).

Da der Sekundärelektronendetektor asymmetrisch über der Probe angebracht ist und die Emissionscharakteristik ähnlich dem Lambertschen Gesetz winkelabhängig ist, hängt die mit diesem Detektor registrierte Intensität im wesentlichen vom Winkel zwischen der Oberflächennormale und der Detektionsrichtung ab, so daß bei Verwendung des Sekundärelektronendetektors ein Bild des Oberflächenreliefs entsteht.

Die Intensität der rückgestreuten Elektronen hängt im Gegensatz dazu auch von der Ordnungszahl der rückstreuenden Atome ab, so daß im REM-Bild Phasen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung einen unterschiedlichen Kontrast liefern. Diese Betriebsart des Mikroskops wurde für die in dieser Arbeit durchgeführten metallurgischen Untersuchungen

eingesetzt, da unterschiedliche Phasen nachgewiesen werden sollten.

Das Spektrum der beim Auftreffen der Elektronen auf die Probenoberfläche durch Anregung der Probenatome entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung hängt über das Moseleysche Gesetz von der Zusammensetzung der Probe ab. Eine Auswertung der Röntgenlinien durch die EDX-Einrichtung erlaubt daher die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des mit dem Elektronenstrahl beleuchteten Probenbereichs. Hierbei sind sowohl Messungen an einem Punkt auf der Probenoberfläche als auch Messungen über größere mit dem Strahl abgerasterte Flächen möglich.

4.2.3 Röntgenbeugung

Zur Bestimmung der in den Proben vorkommenden Phasen wurden die Proben zudem durch Röntgenbeugung untersucht. Die Untersuchungen wurden mit einem schnellen Pulverdiffraktometer vom Typ STADI der Firma STOE durchgeführt [163]. Der Strahlengang der Anlage ist in Abb. 4.11 schematisch dargestellt.

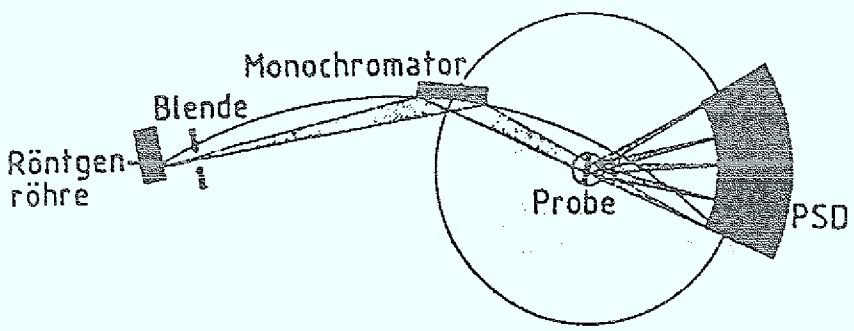


Abb. 4.11 Strahlengang des Röntgenpulverdiffraktometers (aus [163]).

Die in einer Röntgenröhre erzeugte Strahlung (in dieser Arbeit wurde Co-K_α-Strahlung verwendet) wird durch einen Kristallmonochromator monochromatisiert (so daß nur die $K_{\alpha 1}$-Linie durchgelassen wird) und fällt auf das zu untersuchende Präparat. Dieses besteht aus feinem Pulver, welches durch Zermörsern eines Probenstücks gewonnen und mit Vaseline zwischen zwei dünne Plastikfolien geklebt wurde. Sowohl die Vaseline als auch die verwendeten Spezialfolien erzeugen im für die Untersuchung von Metallen interessanten Winkelbereich keine Reflexe. Das Präparat ist auf einem Probenhalter montiert, der durch einen Motor um eine Achse parallel zum einfallenden Röntgenstrahl gedreht wird. Die Intensität der durch die Probe transmittierten und abgebeugten Röntgenstrahlung wird mit einem ortsempfindlichen Proportionalzähler (PSD) als Funktion des Streuwinkels gemessen und mit einem Computersystem erfaßt.

Völlig analog zur Elektronenbeugung hängt der Glanzwinkel θ, unter dem ein Kristallit mit Röntgenstrahlen bestrahlt werden muß, damit die reflektierten Strahlen konstruktiv interferieren, gemäß der Bragg-Beziehung [164] vom Abstand d der beugenden Netzebenen

ab:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad . \tag{4.8}$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (hier $\lambda = \lambda(\text{Co-K}_{\alpha 1}) = 1.78897$ Å) und n die Beugungsordnung. Da ein feingemörsertes Pulver untersucht wird, dessen Kristallite eine statistische Orientierung besitzen und das zur Erhöhung der Orientierungsvielfalt noch gedreht wird, sind in der Probe stets Kristallite vorhanden, deren Orientierung bezüglich des einfallenden Röntgenstrahls die Bragg-Beziehung hinreichend genau erfüllt. Im Röntgendiffraktogramm treten daher alle möglichen Braggreflexe auf, ohne Texturen zu zeigen.

Die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie erlaubt eine schnelle und einfache Identifizierung der in einer Probe vorhandenen Phasen durch Messung der Netzebenenabstände d. Anders als bei mikroskopischen Untersuchungsmethoden, wie z.B. der Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop, stellt das Röntgenbeugungsbild eine Überlagerung von Informationen aus dem gesamten, vom Röntgenstrahl bestrahlten und daher makroskopisch großen Probenvolumen dar.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie und die Elektronenmikroskopie ergänzen sich daher gegenseitig. Während die Röntgenuntersuchungen geeignet sind, schnell einen Überblick über die in den Proben vorkommenden Phasen sowie über die Phasenanteile zu liefern, erlaubt die deutlich aufwendigere Elektronenmikroskopie ein detailliertes Studium mikroskopisch kleiner Probenbereiche.

4.2.4 Differentielle Thermoanalyse (DTA)

Zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen wurden thermoanalytische Untersuchungen in einer DTA-Anlage des Typs Netzsch DTA 404 durchgeführt. Bei einigen Proben sollte über die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen hinaus auch die Schmelzwärme und die spezifische Wärme quantitativ bestimmt werden. Für diese Untersuchungen wurde eine Präzisions-DTA-Anlage vom Typ Netzsch Hochtemperatur DSC 404 (der Hersteller nennt seine Anlage "DSC", obwohl es eigentlich nur eine besonders präzise DTA-Anlage ist) eingesetzt. Beide Anlagen arbeiten in einem Temperaturbereich zwischen 500 K und 1800 K, d.h. der gesamte für die Untersuchung der Probensysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co (vgl. Abschnitt 4.3) interessante Temperaturbereich ist abgedeckt.

Die Funktionsweise einer DTA-Anlage (vgl. z.B. [165,166]) ist in Abb. 4.12 schematisch dargestellt. Ein Probentiegel (P) sowie ein Referenztiegel (R) befinden sich in einem Ofen (mit homogener Temperaturverteilung), durch den die Tiegel mit konstanter Heiz- bzw. Abkühlrate aufgeheizt bzw. abgekühlt werden. In dieser Arbeit wurde mit Heizraten von 10 bzw. 20 K/min gearbeitet. Sowohl die Temperatur des Probentiegels als auch die des Referenztiegels werden durch ein Pt-Rh10/Pt-Thermoelement gemessen. Tritt beim Aufheizen oder Abkühlen der Probe z.B. eine exotherme Reaktionen in der Probe auf (z.B. durch Freiwerden von Umwandlungswärme bei einer Phasenumwandlungen), so führt dies zu einem Temperaturanstieg im Probentiegel und damit zu einer Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel. Trägt man diese Temperaturdifferenz gegen die Temperatur (des Referenztiegels) auf, so erhält man eine DTA-Meßkurve.

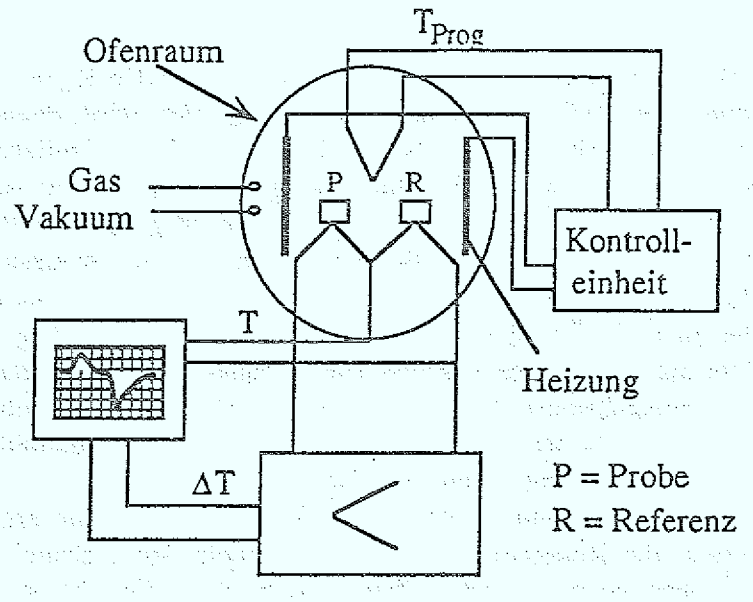


Abb. 4.12 Schematische Darstellung einer DTA-Anlage (aus [166]).

Die Anstiegsflanken der Maxima (endotherme Reaktion) bzw. Minima (exotherme Reaktion) in der DTA-Kurve entsprechen dabei den Einsatztemperaturen der Phasenumwandlungen. Diese können mit einer Genauigkeit von ± 1 K bestimmt werden. Die Temperatur, bei der die Phasenumwandlung abgeschlossen ist, kann nicht präzise anhand der abfallenden Flanke des entsprechenden Maximums bzw. Minimums bestimmt werden, da das Meßsystem eine zu große Trägheit besitzt. Referenzmessungen an reinen Metallen (z.B. Au) haben gezeigt, daß der durch die Meßsystemträgheit hervorgerufene Fehler der abfallenden Flanken bei den in dieser Arbeit verwendeten Anlagen und Heiz- bzw. Kühlraten von 10 K/s typischerweise ca. 20 K beträgt. Daher müssen Solidustemperaturen anhand der Aufheizkurve, Liquidustemperaturen anhand der Abkühlkurve bestimmt werden.

Die Fläche unter den Maxima bzw. Minima in der DTA-Kurve hängt von der Umwandlungswärme ab. Während bei der einfachen DTA-Anlage nur qualitative Aussagen über die Umwandlungswärme möglich sind, erlaubt die Präzisionsanlage (nach sorgfältiger Eichung) auch eine quantitative Bestimmung der Umwandlungswärmen. Zudem kann die spezifische Wärme der Probe durch Vergleich der DTA-Meßkurve mit der einer Probe bekannter spezifischer Wärme bestimmt werden. Nähere Angaben zur Präzisions DTA-Anlage und zum Meßverfahren findet man in [166].

4.3 Proben

Entsprechend der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Überlegungen wird erwartet, daß die Aktivierungsenergie zur Bildung einer ikosaedrischen quasikristallinen Phase niedriger ist als die zur Bildung einer dekagonalen quasikristallinen Phase, welche wiederum niedriger ist als die Aktivierungsschwelle zur Bildung einer kristallinen Phase. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese Überlegungen überprüft werden, indem die Unterkühlbarkeit und Phasenselektion quasikristallbildender Legierungsschmelzen untersucht wird. Um das Unterkühlungsverhalten von Systemen mit ikosaedrischer Phase mit dem von Systemen mit dekagonaler Phase vergleichen zu können, mußte für die Untersuchungen ein Legierungssystem ausgewählt werden, das eine ikosaedrische Phase bildet, und ein weiteres, welches eine dekagonale Phase bildet. Legierungssysteme, die metastabile Quasikristalle bilden, sind dabei weniger geeignet, da bei ihnen stets die Gefahr eines Zerfalls der quasikristallinen Phase während der Abkühlung der Probe besteht (vgl. Kapitel 2.2.1). Daher ist es sinnvoll, solche Systeme zu wählen, die stabile Quasikristalle bilden. Hierbei fiel die Wahl auf die Systeme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co. Beide Systeme sind bezüglich ihres Phasendiagramms vergleichsweise gut untersucht. Sowohl die Phasendiagramme als auch die in den Legierungssystemen gebildeten Phasen ähneln sich stark [167]. Die beiden Legierungssysteme sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

4.3.1 Das Legierungssystem Al-Cu-Fe

Im Jahre 1939 wurde von Bradley und Goldschmidt [168] eine Subsolidus-Projektion des Legierungssystems Al-Cu-Fe veröffentlicht, welche durch langsames Abkühlen (10 K/h) von Legierungsschmelzen und anschließende Röntgenuntersuchung gewonnen wurde. In diesem Diagramm wird bereits eine Phase (Ψ) erwähnt, die in einem Konzentrationsbereich um $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ existiert. Den Autoren gelang es seinerzeit nicht, die Struktur dieser Phase zu bestimmen. Das Scheitern der Strukturbestimmung ist aus heutiger Sicht verständlich, da die Ψ-Phase offensichtlich die stabile ikosaedrische quasikristalline Phase (I-Phase) ist, welche im Jahre 1987 von Tsai [18,19] im Legierungssystem Al-Cu-Fe bei ähnlichen Legierungskonzentrationen entdeckt wurde. Zurückgehend auf die Arbeit von Bradley benutzen auch heute noch einige Autoren (z.B. [169]) die Abkürzung Ψ für die ikosaedrische Phase in Al-Cu-Fe. In dieser Arbeit wird die gebräuchlichere, die Struktur der Phase charakterisierende Abkürzung "I-Phase" verwendet.

Das Diagramm von Bradley wurde in den letzten Jahren durch Arbeiten anderer Autoren präzisiert [169,170,171,172,173]. Abbildung 4.13 zeigt einen Ausschnitt aus dem von Gayle et al. [169] aufgestellten Phasendiagramm des Systems Al-Cu-Fe bei 973 K.

Die ikosaedrische quasikristalline Phase liegt in einem Konzentrationsbereich zwischen 61-66 at.% Al, 22-29 at.% Cu und 9-13 at.% Fe einphasig vor. Durch Nichtgleichgewichtserstarrung, z.B. schnelles Abschrecken, konnte sie auch bei anderen Konzentrationen einphasig erstarrt werden [18,19]. Die genaue Lage und die Breite des Konzentrationsbereichs der I-Phase ist temperaturabhängig. An das Einphasengebiet der I-Phase grenzen Mehrphasengebiete, in denen die I-Phase mit anderen kristallinen Phasen im Gleichgewicht steht. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Schmelztemperaturen der I-Phase liegen abhängig von der Legierungskonzentration zwischen ca. 973 K und 1145 K

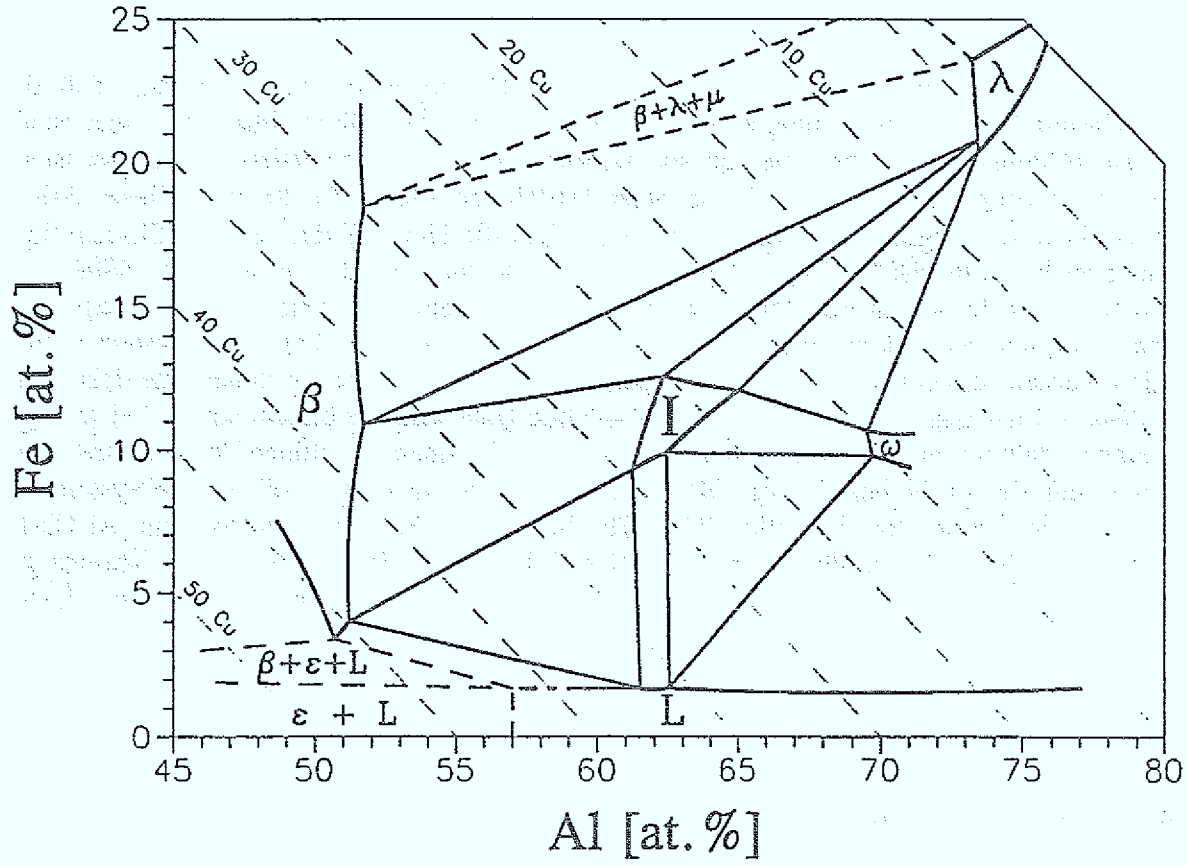


Abb. 4.13 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems Al-Cu-Fe bei 973 K (nach [169]).

[169,170,174,175], wobei die I-Phase in Fe-reichen Legierungen höhere Schmelztemperaturen besitzt als in den Fe-armen Zusammensetzungen.

Neben der I-Phase existieren im Phasendiagramm von Al-Cu-Fe verschiedene kristalline Phasen. Bei ca. 50 at.% Al liegt das ausgedehnte Phasengebiet der kubischen ß-Phase, einer Phase mit CsCl-Struktur, die auf der AlFe-Phase des binären Systems Al-Fe basiert, jedoch bis zu 40 at.% Cu enthalten kann. Die ß-Phase hat in diesem Konzentrationsbereich den höchsten Schmelzpunkt. Die Liquidustemperatur der ß-Phase beträgt bei der binären Zusammensetzung AlFe ca. $T_L \approx 1573$ K [176], und sinkt mit steigender Cu-Konzentration (vgl. Kapitel 5.1.1). Auf der Cu-armen Seite des Phasendiagramms liegen die $(Al,Cu)_{13}Fe_4$-Phase (λ-Phase), sowie die orthorhombische Al_5Fe_2-Phase (μ-Phase). Sowohl die λ-Phase als auch die μ-Phase haben einen höheren Schmelzpunkt als die I-Phase.

λ-$Al_{13}Fe_4$ hat eine monokline Kristallstruktur [177] und ist eine Kasper-Frank-Phase [127], d.h. sie besitzt eine große Einheitszelle (hier 100-Atome pro Einheitszelle) und in dieser Einheitszelle Elemente mit polytetraedrischer (ikosaedrischer) Symmetrie [178].

Im quasikristallbildenden Konzentrationsbereich des Phasendiagramms startet die Erstarrung der Schmelze üblicherweise (sofern die Schmelze nicht signifikant unterkühlt wurde) mit der Bildung der λ-Phase, bei Cu-armen Legierungen auch mit der Bildung der μ-Phase [167,179]. Bei Al-ärmeren Legierungskonzentrationen wurde auch primäre Bildung der ß-Phase beobachtet [167,179].

Neben den erwähnten Phasen existieren im in Abb. 4.13 gezeigten (und für unsere Untersuchungen interessanten) Konzentrationsbereich des Phasendiagramms noch weitere Phasen: die ω-Phase mit einer geordneten tetragonalen Struktur und einer Zusammensetzung von ca. $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ (Schmelztemperatur <1001 K [169]), sowie die intermetallischen binären Niedertemperaturphasen AlCu und Al_2Cu, deren Schmelztemperaturen unterhalb von 897 K bzw. 864 K [176] liegen.

In vielen durch einen Nichtgleichgewichtsprozeß erstarrten Proben wurden metastabile τ-Phasen [180,167] (in [180] π-Phase genannt) beobachtet, die mit der ß-Phase verwandt sind, jedoch eine Überstrukturordnung aufweisen. Vergleichbare τ-Phasen wurden auch in den Systemen Al-Cu-Co [39,181] und Al-Cu-Ni [182] beobachtet. Die Übergitterreflexe können dabei auf eine Leerstellenordnung zurückgeführt werden [182]. Die τ-Phasen haben verglichen mit der ß-Phase einen höheren Al-Gehalt von ca. 55 at%, einen niedrigeren Fe-Gehalt von weniger als 7 at.% und ebenso einen niedrigen Schmelzpunkt von weniger als 975 K (vgl. dazu 5.2.2.4). Daher entstehen sie nach der Erstarrung der I-Phase.

Mehrere Autoren berichten, daß sich die I-Phase, zumindest bei einigen Legierungskonzentrationen, bei Temperaturen unterhalb von 983 K in kristalline Approximantenphasen, eine rhomboedrische Phase [183,172] sowie eine pentagonale Phase [172,173] umwandelt. Von den unterschiedlichen Autoren werden unterschiedliche Angaben über den Konzentrationsbereich dieser Phasen gemacht. Andere Autoren [50] bezweifeln, daß die beobachteten Approximantenphasen stabile Gleichgewichtsphasen sind, und interpretieren die beobachteten Approximanten als einen Übergangszustand während der Umwandlung der quasikristallinen Phase in eine bei niedrigen Temperaturen stabile kristalline Gleichgewichtsphase. Unabhängig davon, welche der beiden Interpretationen sich durchsetzt, dürften diese Beobachtungen für die hier vorliegenden Untersuchungen von untergeordneter Bedeutung sein, da die rhomboedrische Phase bei niedrigen Temperaturen (<983 K) und nach langen Anlaßzeiten von mehreren Tagen auftrat. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden bei höheren Temperaturen erstarrt und dann vergleichsweise schnell (mit Abkühlraten von ca. 10 K/s) abgekühlt. Bei der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung der so prozessierten Proben wurden keinerlei Approximanten gefunden (vgl. Abschnitt 5.2.2.2). Die Bildung der pentagonalen Approximantenphase wurde auf der Cu-armen Seite des ikosaedrischen Phasengebiets bei Temperaturen <1013 K beobachtet [172,173]. Im entsprechenden Konzentrationsbereich wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Proben untersucht.

Abgesehen von den Approximantenphasen unterteilen einige Autoren das Phasengebiet der I-Phase in 3 Teilbereiche [173]. Einer dieser Bereiche zeichnet sich durch eine perfekte ikosaedrische Symmetrie aus. In den beiden anderen Bereichen liegen gestörte quasikristalline Strukturen vor: Eine modulierte quasikristalline Struktur bzw. eine quasikristalline Struktur, deren Beugungsreflexe ein Lorentzprofil haben. Die beiden gestörten quasikristallinen Phasen wurden bei Temperaturen unterhalb von 680 °C beobachtet. Bei der modulierten Struktur treten in den 5-zähligen Beugungsbildern um die Reflexe der perfekten I-Phase herum Sattelitenreflexe auf. Diese Erscheinung kann durch eine Modulation des Quasigitters mit einer Phasonenwelle beschrieben werden [184,173]. Die genaue Ursache des Auftretens von Lorentzprofilen in den Beugungsbildern ist noch nicht geklärt. TEM-Untersuchungen zeigten jedoch in Quasikristallen, die Lorentzprofile lieferten, planare Defekte (ähnlich wie Stapelfehler), die in den zweizähligen Ebenen auftraten und wahrscheinlich die Lorentzprofile hervorrufen [172,185].

Daten zu den wichtigsten im System Al-Cu-Fe auftretenden Phasen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Phase	ungefähre Stöchiometrie	Strukturtyp	Pearson Symbol	Raumgruppe	Strukturbericht	Gitterparameter
I	$Al_{62}Cu_{25}Fe_{13}$	ikosaedrischer Quasikristall	-	ikosaedrisch $m\bar{3}5$	-	a=6.3179 Å[1]
ß	$Al_{50}(Cu,Fe)_{50}$	CsCl (kubisch)	cP2	$Pm\bar{3}m$	B2	a=2.909 Å (für AlFe)
λ	$(Al,Cu)_{13}Fe_4$	- (monoklin)	mC102	C2/m	-	a=15.489 Å b=8.0831 Å c=12.476 Å ß=107.72° (für $Al_{13}Fe_4$)
μ	Al_5Fe_2	- (orthorhombisch)	oC56	Cmcm		a=7.675 Å b=6.403 Å c=4.203 Å
θ	Al_2Cu	Al_2Cu (tetragonal)	tI12	I4/mcm	C16	a=6.063 Å c=4.872 Å
η_1	AlCu	- (orthorhombisch)	oP16	Pbcn	-	a=4.015 Å b=12.02 Å c=8.652 Å
η_2	AlCu	AlCu (monoklin)	mC20	C2/m	-	a=12.066 Å b=4.105 Å c=6.913 Å ß=55.04°
ω	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	$Al_7Cu_2Fe_1$ (tetragonal)	tP40	P4/mnc	$E9_a$	a=6.336 Å b=14.870 Å
ε	Al_2Cu_3	NiAs (rhomboedrisch)	hP4	$P6_3/mmc$	$B8_1$	a=8.6899 Å α=89.78°
κ	Al	Cu (fcc)	cF4	Fm3m	A1	a=4.0488 Å

Tabelle 4.1 Daten zu den wichtigsten Phasen im Legierungssystem Al-Cu-Fe (nach [186,169,176])
[1] nach [185], gemessen an einer 13h bei 745°C angelassenen $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$-Probe (6D-Indizierungsschema nach Cahn [209])

4.3.2 Das Legierungssystem Al-Cu-Co

Das erste Phasendiagramm des Legierungssystems Al-Cu-Co, welches durch Röntgenuntersuchungen aufgestellt wurde, wurde im Jahre 1971 von Skolozdra et al. [187] veröffentlicht. In dieser Arbeit wurde eine "X-Phase" erwähnt, deren Struktur die Autoren fälschlicherweise für ähnlich der von γ-Messing hielten. Wie sich später herausstellte, handelt es sich bei der X-Phase um die erstmalig von He et al. [20] erwähnte stabile dekagonale quasikristalline Phase (im folgenden "D-Phase" genannt).

In den letzten Jahren wurden von Grushko et al. [181,49] genauere Untersuchungen zum Phasendiagramm von Al-Cu-Co durchgeführt. Ein Ausschnitt aus diesem Phasendiagramm bei 873 K ist in Abb. 4.14 gezeigt.

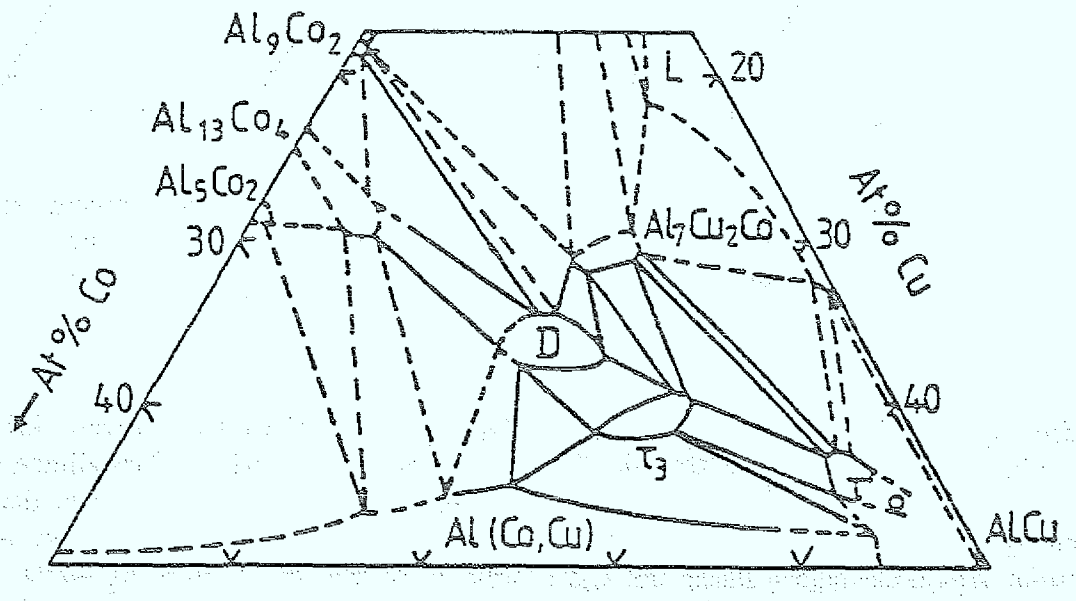


Abb. 4.14 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Al-Cu-Co bei 873 K (aus [181]).

Die Lage und die Größe des Einphasengebiets der D-Phase ist abhängig von der Temperatur [49] und wird in Abb. 4.15 für Temperaturen von 1073 K (waagerecht schraffiert), 1173 K (senkrecht schraffiert) und 1273 K (schräg schraffiert) gezeigt. Zudem ist die Lage der monoklinen M-Phase ($(Al,Cu)_{13}Co_4$) bei 1073 K sowie die der Mehrphasengebiete bei gleicher Temperatur eingezeichnet. Es ist deutlich erkennbar, daß das Einphasengebiet der D-Phase mit steigender Temperatur in Richtung des Einphasengebiets der M-Phase wandert. Eine im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche D-Phase hat bei hohen Temperaturen somit einen höheren Co- und Al-Gehalt als bei niedrigen Temperaturen. Abhängig von der Legierungszusammensetzung beginnt die Erstarrung der D-Phase bei Temperaturen zwischen ca. 1259 K und 1373 K und endet bei Temperaturen zwischen 873 K und 973 K [49,167,188,189,190].

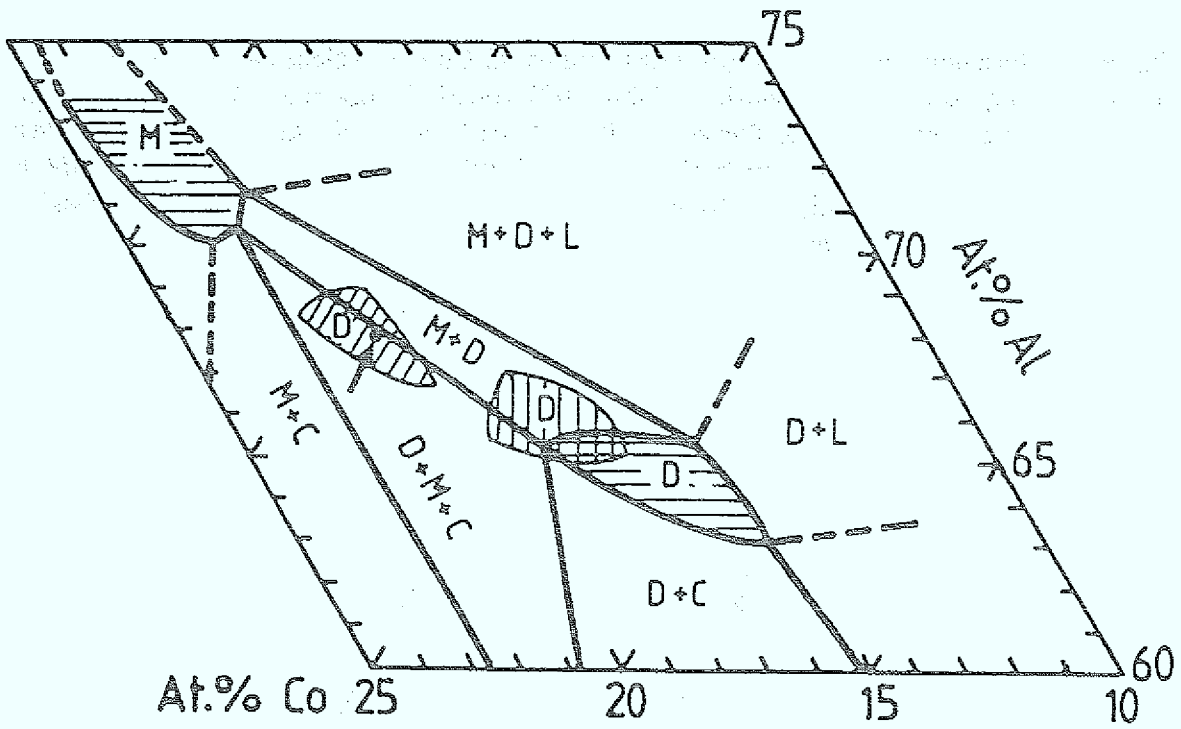


Abb. 4.15 Lage des Einphasengebiets der dekagonalen Phase bei Temperaturen von 1073 K (waagerecht schraffiert), von 1173 K (senkrecht schraffiert) und von 1273 K (schräg schraffiert). Außerdem: Lage der monoklinen Phase M sowie der Mehrphasengebiete bei 1073 K (aus [49]).

Neben der D-Phase existieren im Phasendiagramm von Al-Cu-Co mehrere kristalline Phasen, die eine ähnliche Struktur und Zusammensetzung haben wie die kristallinen Phasen des Systems Al-Cu-Fe (Fe wurde durch Co ausgetauscht, welches auch aus der VIII. Nebengruppe stammt und daher chemisch verwandt ist.). Völlig analog existiert auch im System Al-Cu-Co eine ß-Phase mit CsCl-Struktur, welche ca. 50 at% Al besitzt. Diese Phase ist von AlCo abgeleitet und kann bis zu 40 at.% Cu aufnehmen. Die ß-Phase hat einen höheren Schmelzpunkt als die D-Phase (vgl. dazu 5.1.2).

Mit dieser ß-Phase sind die τ-Phasen verwandt, die sich durch eine Leerstellenordnung und einen niedrigen Co-Gehalt auszeichnen [181,39]. In Beugungsbildern besitzen diese Phasen die gleichen Fundamentalreflexe wie die ß-Phase, jedoch darüber hinausgehend in [111]-Richtung verschiedene Überstrukturreflexe. Die τ'-Phase hat eine Zusammensetzung von ca. $Al_{55}Cu_{41}Co_4$, die τ_3-Phase von $Al_{59}Cu_{27}Co_{14}$ [181]. Die τ_3-Phase besitzt eine hexagonale Struktur, kann aber auch als geordnete CsCl Struktur mit einer Leerstelle auf jedem dritten Cu- bzw. Co-Platz angesehen werden [191,181]. Die Schmelztemperaturen dieser Phasen liegen unterhalb von 1003 K (τ') bzw. bei ca. 1045 K (τ_3) [181], d.h. die τ-Phasen schmelzen deutlich unterhalb der Liquidustemperatur der D-Phase. Im Gegensatz zu den τ-Phasen in Al-Cu-Fe, die metastabil sind, sind die τ'- und die τ_3-Phase in Al-Cu-Co stabile Gleichgewichtsphasen [181]. Darüber hinaus wurden jedoch auch in Al-Cu-Co verschiedene metastabile Varianten der τ-Phasen beobachtet, die sich durch eine von τ' bzw. τ_3 leicht abweichende Stöchiometrie und andere Überstrukturordnungen auszeichnen [39,192].

Wie bereits zuvor angedeutet, existiert auch im System Al-Cu-Co eine monokline

$(Al,Cu)_{13}Co_4$-Phase (M). Ihre Struktur [193,194] ähnelt (ist aber nicht völlig identisch) der der λ-Phase im Legierungssystem Al-Cu-Fe. Die Einheitszelle der M-Phase besteht aus 102 Atomen und beinhaltet 5- bzw. 10-zählige Symmetrieelemente [193], die Ähnlichkeiten mit den Symmetrieelementen der D-Phase aufweisen (Frank-Kasper-Phase). Der Schmelzpunkt von $Al_{13}Co_4$ beträgt 1266 K [176].

Analog zur $Al_7Cu_2Fe_1$-Phase existiert auch im System Al-Cu-Co eine tetragonale $Al_7Cu_2Co_1$-Phase, welche einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt (873 K < T_m < 1073 K [181]). Selbstverständlich treten die binären intermetallischen Phasen AlCu und Al_2Cu (vgl. 4.3.1) bei niedrigen Temperaturen auch im System Al-Cu-Co auf.

Daten zu den wichtigsten Phasen sind wiederum in einer Tabelle (Tabelle 4.2) zusammengestellt.

Phase	ungefähre Stöchiometrie	Strukturtyp	Pearson Symbol	Raum-gruppe	Struktur-bericht	Gitterparame-ter
D	$Al_{65}Cu_{18}Co_{17}$	dekagonaler Quasikristall	-	$P10_5/mmc$ [1]	-	a=3.787 Å c=4.134 Å [2]
ß	$Al_{50}(Cu,Co)_{50}$	CsCl (kubisch)	cP2	$Pm\bar{3}m$	B2	a=2.862 Å (für AlCo) a=2.922 Å (für 40 at.%Cu)
τ'	$Al_{55}Cu_{41}Co_4$	CsCl (kubisch) mit Leerstellen-ordnung				Fundamen-talreflexe: a=2.915 Å + Überstruk-turreflexe [3]
τ_3	$Al_{59}Cu_{27}Co_{14}$	Al_3Ni_2 (hexagonal)		$P\bar{3}m1$		a=4.112 Å c=4.958 Å
M	$(Al,Cu)_{13}Co_4$	- (monoklin)	mC102	Cm	-	a=15.183 Å b=8.122 Å c=12.340 Å ß=107.9° (für $Al_{13}Co_4$ nach [195] [4])
μ	Al_5Co_2	Al_5Co_2 (hexagonal)	hP28	$P6_3/mmc$	$D8_{11}$	a=7.6715 Å c=7.6085 Å
θ	Al_2Cu	Al_2Cu (tetragonal)	tI12	I4/mcm	C16	a=6.063 Å c=4.872 Å
η_1	AlCu	- (orthorhom-bisch)	oP16	Pbcn	-	a=4.015 Å b=12.02 Å c=8.652 Å
η_2	AlCu	AlCu (monoklin)	mC20	C2/m	-	a=12.066 Å b=4.105 Å c=6.913 Å ß=55.04°
ω	$Al_{70}Cu_{20}Co_{10}$	$Al_7Cu_2Fe_1$ (tetragonal)	tP40	P4/mnc	$E9_a$	a=6.3047 Å b=14.756 Å
ϵ	Al_2Cu_3	NiAs (rhombo-edrisch)	hP4	$P6_3/mmc$	$B8_1$	a=8.6899 Å α=89.78°
κ	Al	Cu (fcc)	cF4	Fm3m	A1	a=4.0488 Å

Tabelle 4.2 Daten zu den wichtigsten Phasen im Legierungssystem Al-Cu-Co (nach [181,196,176])

[1] Nach Steurer und Kuo [198]

[2] nach [213] für $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ (Indizierungsschema von Kek [212,213])

[3] siehe [181]

[4] Gitterparameter von Cu-haltigen Phasen wurden in [197,193] bestimmt

4.3.3 Präparation des Ausgangsmaterials

Die Levitationsexperimente wurden mit vorlegiertem Probenmaterial durchgeführt. Zur Herstellung dieses Materials wurde eine Einwaage von insgesamt ca. 10 g aus den reinen Metallen hergestellt und in einem wassergekühlten Kupfertiegel unter Ar-Schutzgasatmosphäre (Reinheit 99.9998%) induktiv aufgeschmolzen. Vor dem Füllen der Anlage mit Schutzgas wurde diese mit einem Turbomolekularpumpstand auf einen Druck von ca. 10^{-6} mbar evakuiert. Auf Grund der Levitationswirkung (vgl. dazu auch Abschnitt 4.1.1) der HF-Spule befindet sich die Schmelze beim induktiven Zusammenschmelzen weitgehend in einem schwebenden Zustand, so daß sie nur selten Kontakt zu dem gekühlten Cu-Tiegel hat. Hierdurch wird eine starke Erwärmung des Tiegels verhindert, welche zu einer Verunreinigung der Probe durch Ausgasen des Tiegels (bei hoher Temperatur besonders hohe Ausgasrate) oder gar zum Festlegieren der Probe im Tiegel führen könnte. Beim induktiven Aufschmelzen treten in der Schmelze durch magnetische Rühreffekte starke Strömungen auf, die für eine gute Durchmischung der Schmelze sorgen. Zur weiteren Steigerung der Homogenität des Ausgangsmaterials wurden die Proben mindestens dreimal erstarrt, gewendet und erneut aufgeschmolzen.

Für die Levitationsexperimente wurden Probenstücke einer Masse von 0.8-1.3 g benötigt. Der ca. 10 g schwere Schmelzling mußte somit zerteilt werden. Da das Probenmaterial spröde ist, konnte der Schmelzling durch einen Hammerschlag in mehrere Bruchstücke gespalten werden. Diese Bruchstücke wurden mit einem sauberen Seitenschneider auf die gewünschte Größe zerteilt. Auf der Oberfläche des Schmelzlings befanden sich Verunreinigungen (Oxide schwimmen auf der Oberfläche der Schmelze), die an der grauen Färbung erkennbar waren. Deshalb wurde bei der Zerteilung der Probe darauf geachtet, daß nur Probenmaterial aus dem Inneren des Schmelzlings für die Unterkühlungsexperimente verwendet wurde. Bevor die geeignet großen Bruchstücke in die Levitationsanlage eingebaut wurden, wurden sie unter reinem Ethanol (Qualität p. a.) in einer Ultraschalldusche gereinigt.

Die Methode der Zerteilung der Schmelzlinge mit Hammer und Seitenschneider macht auf den ersten Blick einen "rustikalen" Eindruck, erweist sich aber auf den zweiten Blick als eine äußerst saubere Zerkleinerungsmethode. Würde das Probenmaterial mit einer Trennscheibe oder einer Drahtsäge zersägt werden, so wäre es der zum Betrieb der Säge notwendigen Kühlflüssigkeit ausgesetzt. Hierbei besteht die Gefahr, daß Rückstände dieser Flüssigkeit in den Poren der Probe verbleiben und so das Probenmaterial kontaminieren. Diese Gefahr besteht bei der beschriebenen "trockenen" Methode nicht.

4.3.4 Reinigung der Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungssysteme sind, wie die meisten quasikristallbildenden Systeme, Aluminiumbasislegierungen. Aluminium hat jedoch die für Unterkühlungsexperimente ungünstige Eigenschaft, daß es mit Sauerstoff binnen kürzester Zeit unter Bildung der äußerst stabilen Verbindung Al_2O_3 reagiert (freie Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion bei T=300 K: $\Delta G^\circ \approx$ - 540 kJ/ g.-at.(O) [199]). Die hierdurch gebildete Oxidhaut schützt zwar das darunterliegende Metall wirkungsvoll vor weiterer Korrosion, so daß Aluminium ein korrosionsbeständiger Werkstoff ist. Bei Unterkühlungsexperimenten

fungieren die auch bei hohen Temperaturen stabilen Oberflächenoxide jedoch als heterogene Keimstellen. Eine signifikante Unterkühlung der Proben kann somit nur erreicht werden, nachdem die auf dem Ausgangsmaterial durch Handhabung an Luft immer vorhandene Oxidhaut durch geeignete Maßnahmen entfernt wurde. Um eine solche Reinigung der Proben zu erreichen, bot sich eine Methode an, die bei Emissivitätsmessungen an Al zur Erzeugung einer oxidhautfreien Probenoberfläche (Al_2O_3 hat eine deutlich höhere Emissivität als Al [200]) erfolgreich angewendet wurde [200]. Diese Methode beruht darauf, daß bei höheren Temperaturen Al_2O, welches durch chemische Reaktion aus Al_2O_3 und Al gebildet wird, einen nennenswerten Dampfdruck besitzt, der z.B bei T=1431 K bereits $p(Al_2O)=10^{-6}$ bar beträgt [200]. Bei gleicher Temperatur ist der Dampfdruck von Al nur unwesentlich größer ($p(Al)= 5.2\cdot10^{-6}$ bar) [200]. Die Al_2O_3-Haut kann somit durch Abdampfen von Al_2O bei hohen Temperaturen entfernt werden. Deshalb wurden die Proben in der Levitationsanlage zunächst mehrere Minuten bei ca. 1800 K in einer He10%H_2-Atmosphäre bei einem Druck von 40-100 mbar (ein niedriger Druck erhöht die Reinigungswirkung) tiegelfrei prozessiert. Während vor Beginn der Reinigungsbehandlung auf der Oberfläche der Schmelze Oxidschollen schwammen, war eine derartige Probenkontamination nach der Behandlung zumindest mit dem bloßen Auge nicht mehr erkennbar. Sofern die Probe dennoch nicht beim ersten Versuch zufriedenstellend unterkühlte, konnten tiefe Unterkühlungen nach weiteren Reinigungszyklen erreicht werden. Probleme bei der Anwendung dieses Reinigungsverfahrens bereitet die hohe Abdampfrate der Proben bei den zur Reinigung erforderlichen hohen Prozeßtemperaturen. Während eines Levitationsexperiments dampfen typischerweise ca. 0.02 g Probenmaterial von der ca. 1 g schweren Probe ab, wie durch Wiegen der Proben vor und nach den Levitationsexperimenten bestimmt wurde. Da unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wird, bildet das abdampfende Material ein Aerosol. Dieser Aerosolnebel schlägt sich in der Anlage in Form einer schwarzen, rußartigen Schicht nieder. Dabei wird insbesondere das Levitationsspulensystem, welches sich besonders nahe an der Probe befindet, kontaminiert. In einigen Fällen bildeten sich neben einer dicken Aerosolschicht, vermutlich auf Grund von elektrostatischen Effekten, zwischen den Spulenwindungen fadenförmige Strukturen aus Aerosol (siehe Abb. 4.16). Hierdurch werden Kurzschlüsse der Levitationsspulen hervorgerufen, welche im günstigsten Fall zu einer Notabschaltung des Generators, im ungünstigeren Fall sogar zur Zerstörung der Generator-Endstufen führen.

In einigen Fällen ermöglichte ein starker Aerosolnebel um das Levitationsspulensystem auch Gasentladungen zwischen den Spulenwicklungen (maximale Schwingkreisspannungen von 500 V!), was ebenso die Notabschaltung des Generators zur Folge hatte.

Diese Probleme konnten durch vorsichtigeres Überhitzen der Probe und durch Erhöhung des Gasdrucks von 40 mbar auf 80-100 mbar soweit gemildert werden, daß Notabschaltungen des Generators selten waren und trotzdem eine optimale Probenreinheit erreicht wurde.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das Abdampfen der Proben zu keiner nennenswerten Änderung der Probenzusammensetzung führt. Eine EDX-Analyse des unter Vakuum von einer $Al_{62}Cu_{24}Co_{14}$- und einer $Al_{60}Cu_{30}Fe_{10}$-Probe abgedampften und auf der Levitationsspule niedergeschlagenen Materials ergab eine Zusammensetzung von $Al_{75}Cu_{25}$ bzw. $Al_{50}Cu_{45}Fe_5$. Bei einer abgedampften Masse von 0.02 g und einer Probenmasse von 1 g führt dies zu einer absoluten Konzentrationsverschiebung im Bereich von ca. $\pm$0.2 at.%, die vernachlässigt werden kann. Entsprechend konnte auch durch EDX-Analysen an den levitierten Proben keine signifikante Verschiebung der Probenzusammensetzung festgestellt werden.

Abb. 4.16 Foto des mit Aerosol stark kontaminierten Levitationsspulensystems. Zwischen den Windungen der oberen Spule sind bei genauer Betrachtung fadenförmige Strukturen aus Aerosol erkennbar, welche die Spule kurzschließen.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1 Thermoanalytische und metallurgische Untersuchungen

In den bislang veröffentlichten Arbeiten zu den Phasendiagrammen der Systeme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co (vgl. Abschnitt 4.3) wurde vorwiegend der Bereich niedriger Temperaturen ($T \leq 800$ °C) untersucht. Während das Verhalten des Systems Al-Cu-Co bei hohen Temperaturen nur bei einigen wenigen Legierungszusammensetzungen untersucht wurde [188], wurden für das System Al-Cu-Fe drei unterschiedliche vertikale Schnitte durch das Phasendiagramm veröffentlicht [170,171,174]. Hierbei zeigten sich insbesondere im Schnitt von Faudot et al. [170], der von den Autoren als "tentative and simplified vertical section" bezeichnet wurde, Inkonsistenzen, denn nach der Gibbsschen Phasenregel ist es in einem ternären System verboten, daß 5 verschiedene Phasen an einem Punkt miteinander im Gleichgewicht stehen. Von der gleichen Arbeitsgruppe wurde (fast zur gleichen Zeit) in einer weiteren Veröffentlichung [171] eine vom Diagramm [170] abweichende Version des gleichen Schnittes publiziert, die oben genannten Mangel nicht aufweist. Die in der Literatur vorliegenden Daten deckten somit nicht den ganzen Konzentrationsbereich ab und machten zudem einen wenig verläßlichen Eindruck.

Da in dieser Arbeit das Erstarrungsverhalten der Schmelze untersucht werden soll, ist die genaue Kenntnis des Phasendiagramms bei hohen Temperaturen von fundamentaler Bedeutung. Zur Bestimmung der Unterkühlung (bezüglich der Schmelztemperatur der jeweiligen Phase) müssen für die untersuchten Legierungszusammensetzungen die Liquidustemperaturen sowie die Schmelzpunkte der unterschiedlichen Phasen (insbesondere der quasikristallinen Phasen) bekannt sein. Deshalb wurden die Unterkühlungsexperimente durch thermoanalytische und metallurgische Untersuchungen begleitet. Mittels DTA wurden für unterschiedliche Legierungszusammensetzungen die Phasenumwandlungstemperaturen bestimmt und durch metallurgische Untersuchungen die Ursache der einzelnen Wämetönungen analysiert (siehe Kapitel 5.1.1 und 5.1.2).

In alle Modelle zur Beschreibung der Differenz der Gibbsschen freien Energie ΔG_V zwischen Festkörper und Schmelze geht die Schmelzentropie ΔS_f bzw. die Schmelzenthalpie $\Delta H_f = T_L \cdot \Delta S_f$ ein (vgl. Abschnitt 3.1). Diese Größen sind somit für die Auswertung der Unterkühlungsexperimente von entscheidender Bedeutung. Daher wurden sie durch thermoanalytische Messungen für die I-Phase im System Al-Cu-Fe und für die D-Phase im System Al-Cu-Co mit Hilfe der Präzisions-DTA-Anlage (vgl. 4.2.4) bestimmt. Zudem konnte die spezifische Wärme der Probe im festen und flüssigen Zustand ermittelt werden.

5.1.1 Phasenumwandlungstemperaturen im System Al-Cu-Fe

Für unterschiedliche Legierungszusammensetzungen im Bereich von 58-69 at.% Al, 14-34 at.% Cu und 6-17 at.% Fe wurden die Phasenumwandlungstemperaturen durch DTA-Untersuchungen bestimmt. Einige dieser DTA-Abkühlkurven sind in Abb. 5.1 gezeigt. Allen DTA-Meßkurven gemeinsam ist eine Umwandlung, die bei ca. 1100-1130 K einsetzt. Verschiedene Autoren [174,169,170] geben für die Schmelztemperatur der I-Phase Werte an, die in einem ähnlichen Temperaturbereich liegen. Daher können diese Wärmetönungen der Bildung der I-Phase zugeordnet werden. Zum gleichen Ergebnis führten eigene metallurgi-

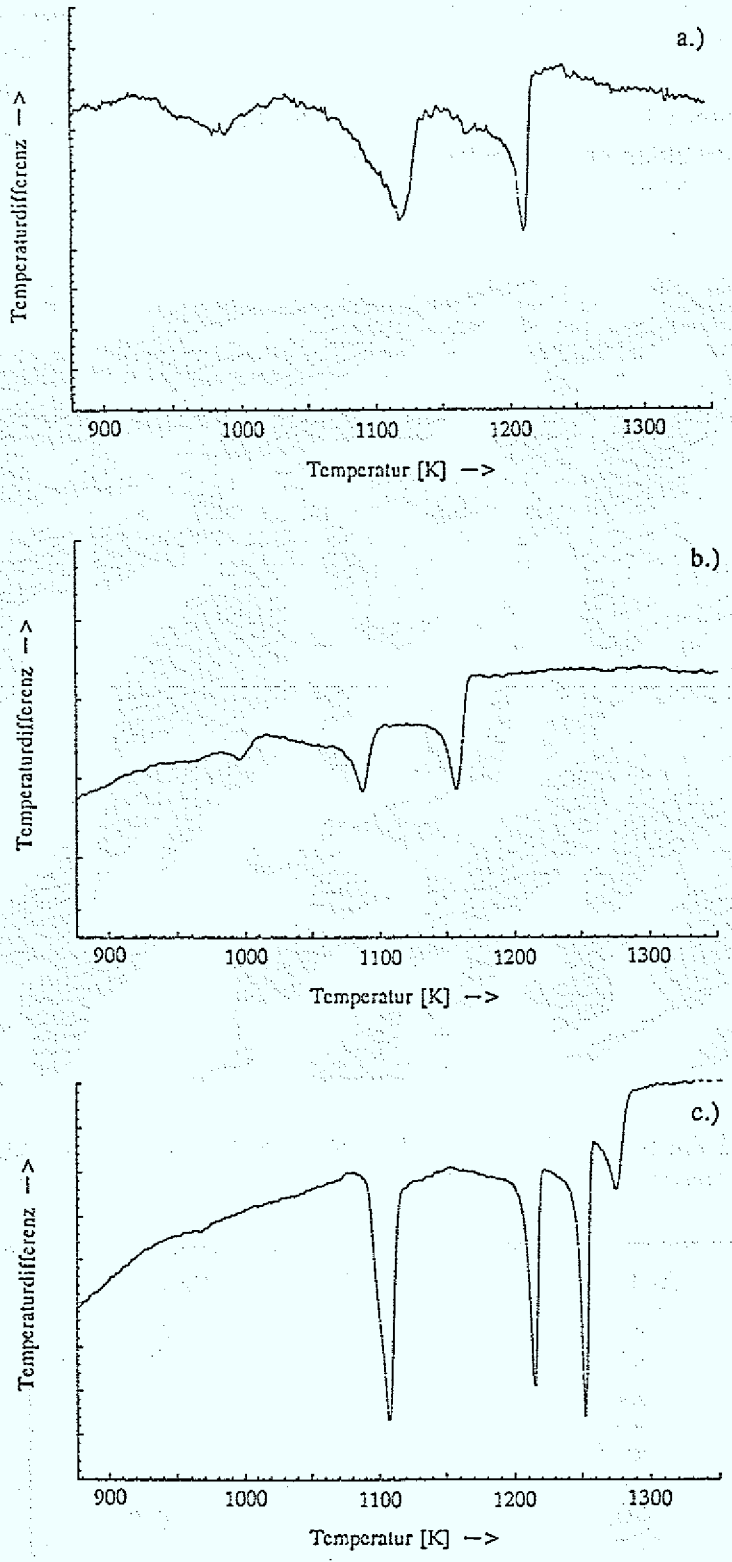


Abb. 5.1 DTA Abkühlkurven von Al-Cu-Fe-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung.
a.) $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$, b.) $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$, c.) $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$

sche Untersuchungen, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellt werden.

Das Erstarren bzw. Aufschmelzen der I-Phase findet in einem breiten Temperaturintervall statt. Die Temperatur, bei der die Erstarrung der quasikristallinen Phase beim Abkühlen der Schmelze einsetzt, wird in dieser Arbeit als "Liquidustemperatur der I-Phase" T_L^I bezeichnet. Die eigentliche Liquidustemperatur T_L der Legierung ist hingegen die Temperatur, bei der beim Abkühlen der Schmelze die erste feste Phase entsteht. Sie entspricht in der DTA-Meßkurve dem Minimum, das bei der höchsten Temperatur liegt.

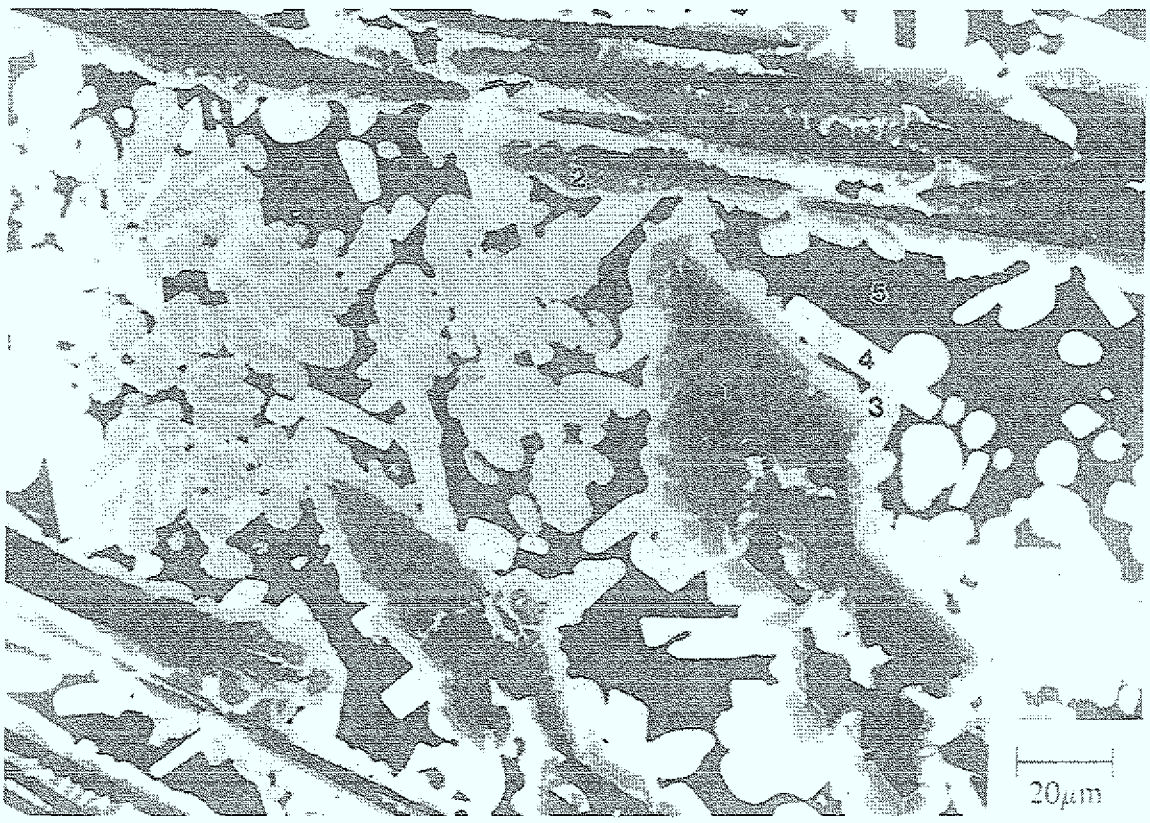


Abb. 5.2 REM-Aufnahme der in der Kalttiegel-Anlage erstarrten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe. Die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	71.9	5.7	22.4	λ
2	63.5	24.2	12.3	I
3	57.0	39.8	3.2	τ
4	50.1	49.1	0.8	AlCu
5	68.0	31.5	0.5	Al_2Cu

Tabelle 5.1 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.2 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

Bezüglich der bei höheren Temperaturen auftretenden Wärmetönungen sind wesentliche Unterschiede in den zu den verschiedenen Legierungszusammensetzungen gehörigen DTA-Kurven zu erkennen. In den DTA-Diagrammen der $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$- (Abb. 5.1a) und der $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe (Abb. 5.1b) existiert neben dem Minimum um 1100 K ein weiteres Minimum bei einer höheren Temperatur. Um zu klären, durch welchen Prozeß diese Wärmetönungen hervorgerufen werden, wurden metallurgische Untersuchungen durchgeführt. Abb. 5.21 (aus Kapitel 5.2.3.2) zeigt ein REM-Bild einer in der Levitationsanlage auf Grund von Probenkontamination kaum unterkühlten $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe. Man erkennt Inseln einer hellen Phase, die offensichtlich primär erstarrt ist. Mit EDX wurde die Zusammensetzung dieser Phase zu $Al_{51.5}Cu_{30.1}Fe_{18.4}$ bestimmt, d.h. es handelt sich um die kubische ß-Phase (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die ß-Phase ist umgeben von einer sekundär erstarrten grauen Phase der Zusammensetzung $Al_{62.1}Cu_{22.6}Fe_{15.3}$. Diese Komposition ist charakteristisch für die I-Phase. Das Minimum in der DTA-Meßkurve bei 1215 K ist somit der Erstarrung der ß-Phase zuzuordnen, während das bei 1130 K, wie bereits aus den Literaturwerten für die Schmelztemperatur der I-Phase gefolgert wurde, der nachfolgenden Bildung der I-Phase zugeschrieben werden kann.

Die DTA-Abkühlkurve der $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe (Abb. 5.1b) ähnelt der der $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe. Jedoch zeigt das REM-Bild (Abb. 5.2) einer in der Kalttiegelanlage erstarrten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe eine andere Gefügestruktur als bei $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$. In dieser Probe sind offensichtlich die schwarzen nadelförmigen Strukturen (1) der Zusammensetzung (vgl. Tabelle 5.1) $Al_{71.9}Cu_{5.7}Fe_{22.4}$ primär erstarrt. Anhand der Zusammensetzung läßt sich diese Phase als λ-Phase identifizieren (vgl. Kapitel 4.3.1). Die λ-Phase ist umgeben von der grauen I-Phase der Zusammensetzung $Al_{63.5}Cu_{24.2}Fe_{12.3}$, die sekundär erstarrt ist (entspricht dem Minimum in der DTA-Kurve bei 1100 K).

Deutlich komplizierter sind die Verhältnisse bei der Legierung $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$. In der DTA-Meßkurve (Abb. 5.1c) erkennt man neben dem Minimum bei 1115 K, das wiederum der Bildung der I-Phase zuzuschreiben ist, drei weitere Minima bei höheren Temperaturen. Dem REM-Bild einer nicht nennenswert unterkühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe (Abb. 5.23 aus Kapitel 5.2.3.3), deren Erstarrung erkennbar an einem Plateau im Temperatur-Zeit-Profil (Abb. 5.22) an der Liquidustemperatur $T_L = 1285$ K einsetzte, läßt sich entnehmen, daß hier μ-Al_5Fe_2 primär erstarrt ist. Die μ-Al_5Fe_2-Inseln sind umgeben von sekundär gebildeter λ-Phase. Die Wärmetönung bei 1285 K ist somit der Bildung der μ-Phase zuzuordnen, die bei 1258 K der der λ-Phase. Untersuchungen von Grushko, bei denen Proben bei Temperaturen zwischen den mit DTA bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen angelassen, anschließend abgeschreckt und metallurgisch untersucht wurden, bestätigen diese Interpretation [201]. Ebenso zeigten temperaturabhängig durchgeführte Neutronenbeugungsexperimente an $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ [46] ein vergleichbares Verhalten. Die Ursache der Wärmetönung bei 1220 K ließ sich anhand der metallurgischen Untersuchungen nicht klären, da in Abb. 5.23 neben den erwähnten Phasen nur noch die I-Phase (entspricht dem Minimum bei 1115 K) und die Niedertemperaturphasen τ und AlCu auftreten. Ebenso konnte in metallurgischen Untersuchungen von Grushko keine Phase nachgewiesen werden, die für die Wärmetönung in der DTA-Meßkurve verantwortlich sein könnte [201]. In den Neutronenbeugungsexperimenten [46] wurden jedoch bei vergleichbaren Temperaturen Reflexe einer kubischen Phase (ß oder verwandte Phase) beobachtet, die bei niedrigeren Temperaturen (während der Erstarrung der I-Phase) wieder verschwanden. Die Autoren führen dieses Verschwinden auf eine peritektische Reaktion zurück, bei der I-Phase aus λ-Phase, kubischer Phase und Restschmelze gebildet wird. Eine solche Reaktion würde auch, sofern sie schnell genug abläuft, erklären, warum keine entsprechende Phase durch die metallurgischen Untersuchungen nachweisbar

war. Ebenso wird in [170] berichtet, daß nach der Erstarrung der λ-Phase (bei ca. 1270 K) die ß-Phase bei Temperaturen um 1220 K gebildet wird. Allerdings wird in [170] die μ-Phase nicht erwähnt, die sowohl in dieser Arbeit als auch in [46,174] in Cu-ärmeren Proben beobachtet wurde.

Die Phasenumwandlungstemperaturen aller mit DTA untersuchten Legierungen sind in Abb. 5.3 zusammengestellt. Dabei sind die Liquidustemperaturen T_L der Legierungen durch Fettdruck gekennzeichnet, die der I-Phase T_L' kursiv gedruckt. Die klein gedruckten Temperaturen entsprechen den weiteren Phasenumwandlungen zwischen T_L und T_L^I, z.B. bei $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ oder $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ der Bildung von λ- und ß-Phase.

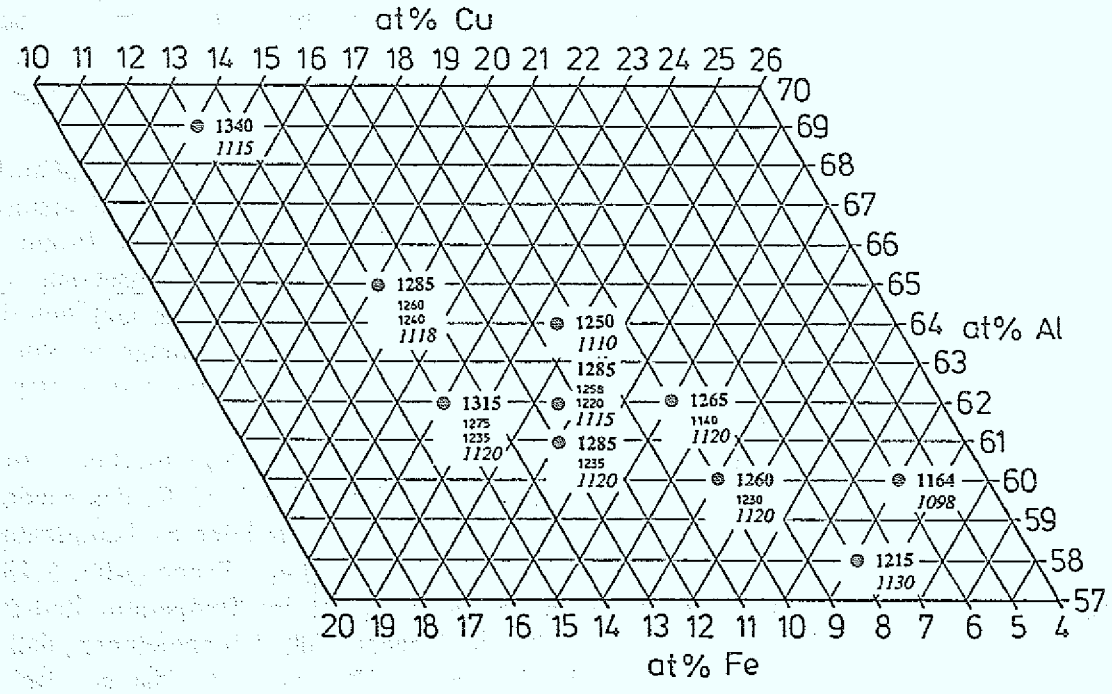


Abb. 5.3 Liquidustemperaturen T_L der Legierungen (Fettdruck) und der I-Phase T_L' (kursiv) als Funktion der Legierungszusammensetzung. Die klein gedruckten Temperaturen entsprechen weiteren Phasenumwandlungen (siehe Text). Alle Temperaturen sind in K angegeben.

Bei den zuvor beschriebenen Untersuchungen wurde das Gefüge von in der Kalttiegelanlage erstarrten Proben bzw. von schlecht unterkühlten Levitationsproben analysiert, um herauszufinden, welche Phasen bei den mit DTA beobachteten Umwandlungstemperaturen gebildet wurden. Auf den ersten Blick erscheint es jedoch naheliegender, die DTA-Proben selbst metallurgisch zu untersuchen. Derartige Untersuchungen wurden auch durchgeführt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß sich bei der vergleichsweise langsamen Erstarrung in der DTA-Anlage (Abkühlraten von 10-20 K/min) einige Hochtemperaturphasen bei niedrigeren Temperaturen in die bei diesen Temperaturen stabilen Phasen umwandeln. Abb. 5.4 zeigt z.B. das Gefüge einer in der DTA-Anlage erstarrten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe. Die λ-Phase, welche in der in der Kalttiegelanlage erstarrten Probe (Abb. 5.2) und ebenso in schlecht unterkühlten Levitationsproben (vgl. 5.2.3.1, Abb. 5.20) nachgewiesen wurde, ist in dieser Probe nicht mehr vorhanden. Jedoch erkennt man im Gefüge noch immer, wenn auch stark ver-

gröbert, nadelförmige Strukturen, die jetzt allerdings aus der I-Phase bestehen. Diese Beobachtung läßt sich durch eine peritektische Reaktion erklären, bei der aus λ-Phase und Restschmelze die I-Phase gebildet wird. Derartige peritektische Reaktionen wurden von verschiedenen Autoren [46,170,174,202] im System Al-Cu-Fe beobachtet. Bei der in der DTA langsam erstarrten Probe ist diese Reaktion vollständig abgelaufen, so daß keine λ-Phase mehr nachweisbar ist. Im Falle der in der Kalttiegelanlage mit einer ca. zwei Größenordnungen höheren Abkühlgeschwindigkeit erstarrten Probe konnte diese peritektische Reaktion nur unvollständig ablaufen, da die Wärme der Probe schnell genug entzogen wurde.

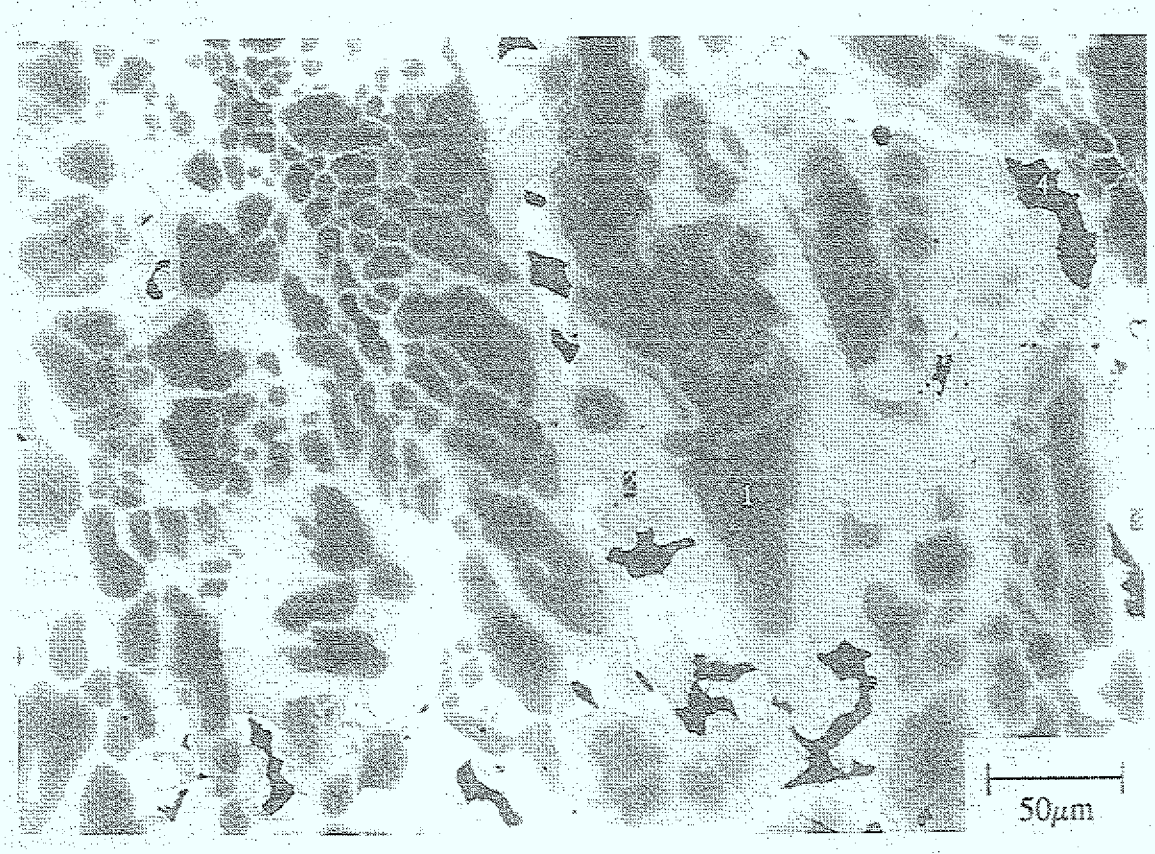


Abb. 5.4 REM-Aufnahme der in der DTA-Anlage erstarrten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe. Die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	64.4	23.0	12.6	I
2	57.9	37.8	4.4	τ
3	50.3	49.1	0.6	AlCu
4	68.4	31.1	0.5	Al_2Cu

Tabelle 5.2 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.4 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

5.1.2 Phasenumwandlungstemperaturen im System Al-Cu-Co

Im Konzentrationsbereich von 60-70 at.% Al, 8-29 at.% Cu und 10-22 at.% Co wurden für eine Vielzahl von Legierungszusammensetzungen die Phasenumwandlungstemperaturen durch DTA-Untersuchungen bestimmt. Exemplarisch sind die DTA-Abkühlkurven von 5 Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzungen in Abb. 5.5 gezeigt.

Allen DTA-Kurven der Cu-reicheren Legierungen (Abb. 5.5 a-d) gemeinsam ist ein ausgeprägtes Minimum bei ca. 1270 K. Mit Ausnahme der Kurve von $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ (Abb. 5.5d) zeigen die DTA-Kurven neben dieser Wärmetönung eine kleinere Wärmetönung bei höheren Temperaturen. Es stellt sich nun die Frage, durch welche Phasenumwandlung diese Minima hervorgerufen werden.

Metallurgische Untersuchungen zeigten, daß bei den meisten Legierungszusammensetzungen bei konventioneller Erstarrung der Schmelze (z.B. im Tiegel) primär eine kristalline Phase erstarrt und erst anschließend die dekagonale Phase (ggf. durch eine peritektische Reaktion [188]) gebildet wird. Dieses Verhalten ist z.B. im REM-Bild einer nicht nennenswert unterkühlten $Al_{62.5}Cu_{27}Co_{10.5}$-Probe (Abb. 5.6) zu erkennen. Offensichtlich ist die weiße Phase (1) primär erstarrt, die sie umgebende graue Phase (2) im Anschluß daran, wobei die Gestalt der Grenzschicht auf eine peritektische Reaktion zwischen weißer Phase und Schmelze schließen läßt. EDX-Untersuchungen (Tabelle 5.3) ergaben für die weiße Phase eine Zusammensetzung $Al_{59.1}Cu_{20.8}Co_{20.1}$ und für die graue Phase $Al_{64.9}Cu_{16.2}Co_{18.8}$. Anhand dieser Konzentrationen ist erkennbar (vgl. Kapitel 4.3.2), daß die primär erstarrte weiße Phase die kubische ß-Phase und die anschließend erstarrte graue Phase die dekagonale Phase ist.

Das Minimum in den DTA-Abkühlkurven bei ca. 1270 K ist somit der Erstarrung der quasikristallinen D-Phase zuzuordnen. Ähnlich wie bei der I-Phase in Al-Cu-Fe wird in dieser Arbeit auch beim System Al-Cu-Co die Temperatur, bei der die Erstarrung der quasikristallinen D-Phase beim Abkühlen der Schmelze einsetzt, als "Liquidustemperatur der D-Phase" T_L^D bezeichnet. Die kleine Wärmetönung bei hohen Temperaturen, an der die eigentliche Liquidustemperatur T_L der Legierung abzulesen ist, ist (zumindest bei den hier metallurgisch untersuchten Legierungen) auf die primäre Erstarrung der ß-Phase zurückzuführen.

Ein identisches Verhalten wurde auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen der Zusammensetzung $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ und $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ (vgl. Abb. 5.38 und 5.39 aus Kapitel 5.3.3) sowie an $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ (hier nicht gezeigt, da das REM-Bild sich nicht wesentlich von Abb. 5.6 unterscheidet) beobachtet. Grushko [188] berichtet ebenfalls von einer primären Erstarrung der ß-Phase und einer anschließenden Bildung der D-Phase durch eine peritektische Reaktion in Legierungen der Zusammensetzungen $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ sowie $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$, die in der Kalttiegelanlage erstarrt wurden. Untersuchungen von Liao et al. [203] an Proben der gleichen Zusammensetzungen lieferten das gleiche Ergebnis.

Komplizierter sind die Verhältnisse bei Cu-ärmeren Zusammensetzungen. Abb. 5.5e zeigt exemplarisch eine DTA-Abkühlkurve, die an einer $Al_{70}Cu_8Co_{22}$-Probe gewonnen wurde. Neben einer kleinen Wärmetönung bei 1505 K sind bei niedrigeren Temperaturen zwei Minima bei 1385 K und 1325 K erkennbar. Die kleine Wärmetönung bei hohen Temperaturen dürfte, wie auch bei den anderen Proben, auf die Erstarrung der ß-Phase zurückzuführen sein. Die anderen in Frage kommenden Phasen im Phasendiagramm von Al-Cu-Co, $Al_{13}Co_4$ (T_L^M=1366 K [176]), Al_5Co_2 (T_L^μ=1453 K [176]) und Al_9Co_2 (T_L=1243 K [176]), besitzen eine niedrigere Schmelztemperatur. Da in Cu-armen Legierungen, z.B. bei $Al_{68}Cu_{11}Co_{21}$-Proben, die in der Kalttiegelanlage erstarrt sind, neben der DPhase und einigen Niedertemperaturphasen die monokline M-Phase beobachtet wurde [204,44], ist davon

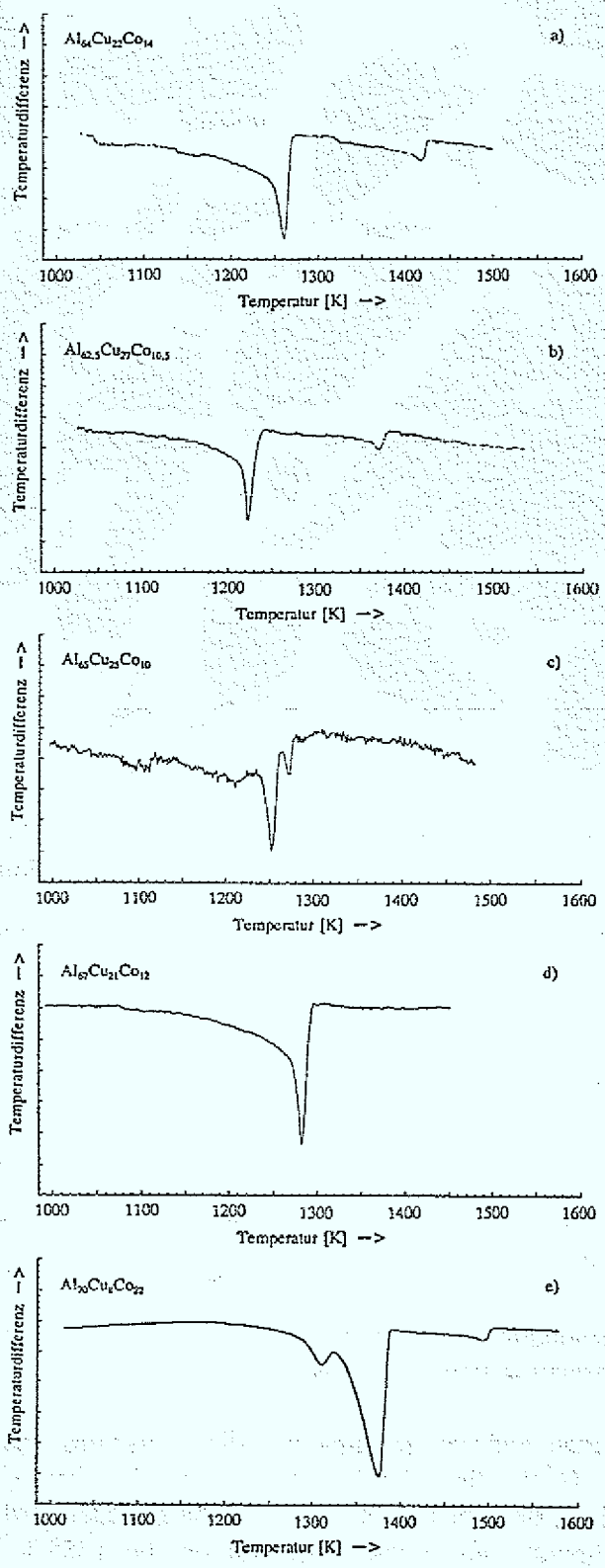


Abb. 5.5 DTA-Abkühlkurven von Al-Cu-Co-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung.
a.) $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$, b.) $Al_{62.5}Cu_{27}Co_{10.5}$, c.) $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$, d.) $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$, e.) $Al_{70}Cu_8Co_{22}$

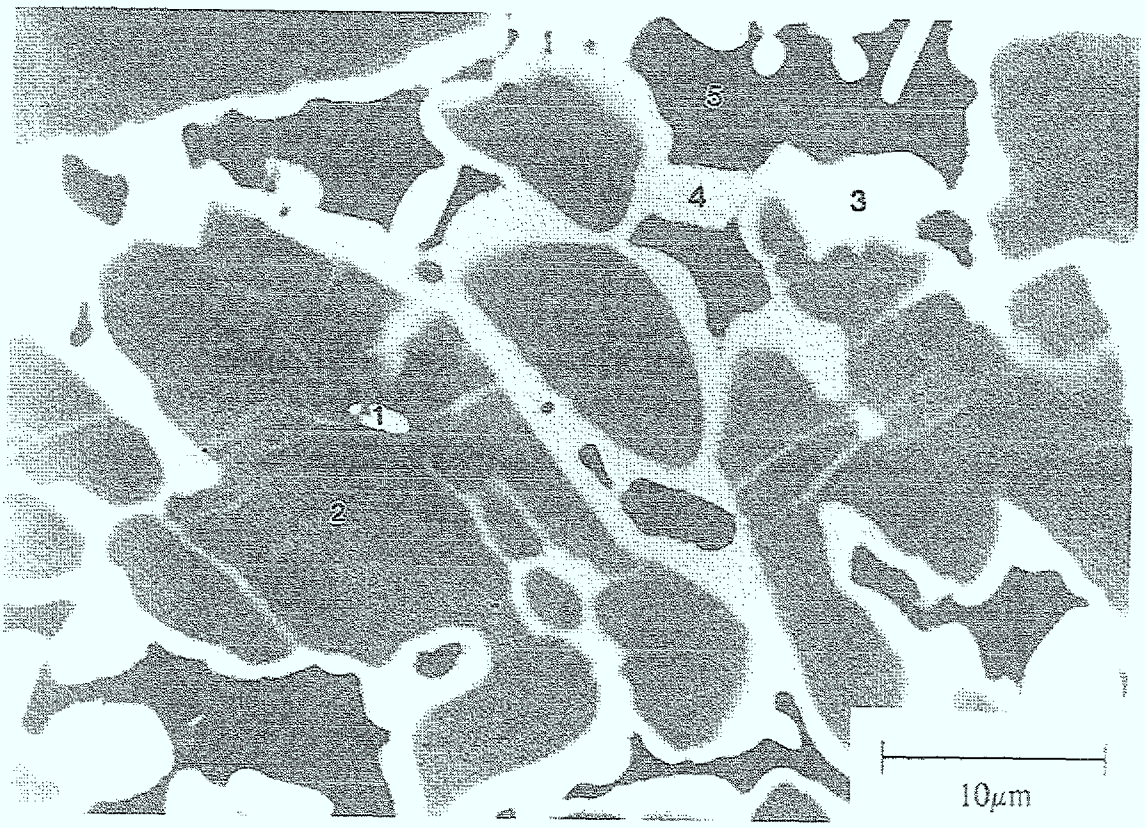


Abb. 5.6: REM-Aufnahme einer $Al_{62.5}Cu_{27}Co_{10.5}$-Probe, die in der Levitationsanlage auf Grund von Probenkontamination nicht signifikant unterkühlt hat.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Co [at.%]	Phase
1	59.1	20.8	20.1	ß
2	64.9	16.2	18.8	D
3	57.9	35.7	6.5	τ
4	50.5	48.8	0.7	AlCu
5	67.1	31.7	1.2	Al_2Cu

Tabelle 5.3 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.6 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

auszugehen, daß die beiden anderen Minima auf die Erstarrung von D- und M-Phase zurückzuführen sind. Auf Grund der Schmelztemperatur der M-Phase (T_L^M=1366 K [176]) ist ferner davon auszugehen, daß bei 1325 K die M-Phase gebildet wird (durch Lösung von Cu dürfte die Schmelztemperatur etwas absinken), während bei 1385 K die D-Phase erstarrt ist. Hierfür spricht auch die in [204,44] gezeigte Gefügemorphologie von $Al_{68}Cu_{11}Co_{21}$-Proben, insbesondere die faserige Struktur der M-Phase und die hellen Ränder aus Co-armer D-Phase um die M-Phase herum. Beides deutet darauf hin, daß die M-Phase durch Ausscheidung aus der D-Phase gebildet wurde.

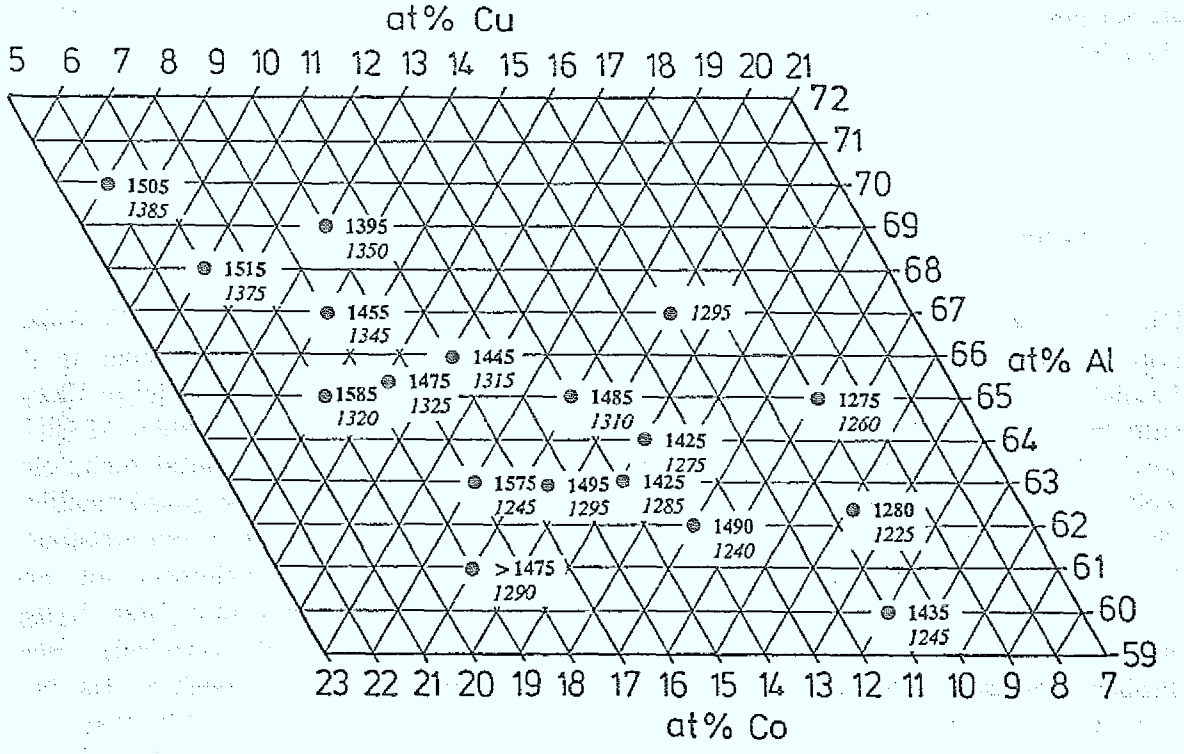


Abb. 5.7 Liquidustemperaturen T_L der Legierungen (Fettdruck) und der D-Phase T_L^D (kursiv) in K als Funktion der Legierungszusammensetzung.

In Abb. 5.7 sind für alle mittels DTA untersuchten Legierungen sowohl die Liquidustemperatur der Legierung T_L (bei der die ß-Phase aus der Schmelze primär erstarrt) als auch die Liquidustemperatur der quasikristallinen D-Phase T_L^D als Funktion der Legierungszusammensetzung zusammengestellt. Es ist deutlich erkennbar, daß die Liquidustemperaturen der unterschiedlichen Legierungen im untersuchten Konzentrationsbereich mit steigendem Co-Gehalt sowie mit sinkender Al-Konzentration ansteigen. Die Liquidustemperatur ist somit um so höher, je näher die Legierungszusammensetzung am Einphasengebiet der ß-Phase (vgl. Abb. 4.14) liegt. ß-AlCo selbst hat eine Schmelztemperatur $T_L^{AlCo}=1921$ K [176]. Auch diese Tendenz spricht für die primäre Erstarrung der ß-Phase an der Liquidustemperatur. Bei Konzentrationen, die vergleichsweise weit von den Phasengebieten der ß-Phase entfernt sind, z.B. $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$, ist in der DTA-Kurve (vgl. Abb 5.5d) bei hohen Temperaturen (über 900 K) nur noch ein Minimum bei ca. 1293 K erkennbar. In diesem Co-armen und Al-reichen Zusammensetzungsbereich wird offensichtlich bei der Erstarrung keine ß-Phase mehr gebildet. Vielmehr erstarrt die Schmelze unter primärer Bildung der D-Phase. Diese Interpretation der DTA-Messung steht in Einklang mit Untersuchungen des Gefüges konventionell, d.h. langsam im Tiegel, erstarrter $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Proben (siehe Abb. 5.37 aus Kapitel 5.3.3), bei denen die primäre Erstarrung der D-Phase und keinerlei ß-Phase beobachtet wurde.

Betrachtet man in Abb. 5.7 die Liquidustemperaturen T_L^D der D-Phase, so erkennt man einen Anstieg von T_L^D mit steigendem Co-Gehalt der Legierungszusammensetzung. Diese Beobachtung läßt sich anhand von Abb. 4.15 erklären, die die Lage des Einphasengebiets der D-Phase als Funktion der Temperatur zeigt. Wird eine Legierung mit hoher Co-Konzen-

tration erstarrt, so bildet sich auf Grund des Überangebots an Co eine Co-reichere D-Phase als bei einer Co-armen Legierung. Eine Co-reiche D-Phase ist jedoch nach Abb. 4.15 bei einer höheren Temperatur stabil als eine Co-arme, so daß T_L^D bei einer Co-reichen Legierung höher ist als bei einer Co-armen Legierung.

5.1.3 Schmelzenthalpie der quasikristallinen Phasen

Die Schmelzenthalpie der quasikristallinen Phasen wurde in der Präzisions-DTA-Anlage (vgl. 4.2.4) bestimmt. Da aus der Schmelze (z.B. in der Kalttiegelanlage oder in der Levitationsanlage) erstarrte Al-Cu-Fe- und Al-Cu-Co-Proben in der Regel mehrere Phasen enthalten, ist eine Bestimmung der Schmelzwärme der reinen I-Phase im System Al-Cu-Fe sowie der reinen D-Phase im System Al-Cu-Co an solchem Probenmaterial nicht ohne weiteres möglich. Daher wurde für die Bestimmung der Schmelzwärme der quasikristallinen Phasen einphasiges Material verwendet, welches von Dr. B. Grushko durch Wärmebehandlung präpariert wurde. Im Falle von Al-Cu-Fe wurden die Untersuchungen an einer $Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}$-Probe durchgeführt, die 500 h bei 700 °C angelassen wurde. Beim System Al-Cu-Co wurde eine 530 h bei 800 °C angelassene $Al_{64}Cu_{17}Co_{17}$-Probe verwendet. Beide Proben erwiesen sich im Röntgenbeugungsbild als einphasig quasikristallin. Da beim Erstarren der Probe in der DTA-Anlage wieder Fremdphasen gebildet werden, konnte zur Bestimmung der Schmelzwärmen der quasikristallinen Phasen nur die 1. Aufheizkurve herangezogen werden.

Die Integration der Fläche unter den Aufschmelzmaxima (Abb. 5.8) lieferte bei der Al-Cu-Fe-Probe eine Schmelzenthalpie $\Delta H_f^I = 12.5$ kJ mol^{-1} und bei der Al-Cu-Co-Probe $\Delta H_f^D = 10.1$ kJ mol^{-1}. Auf Grund der Eigenschaften der DTA-Anlage und insbesondere der Proben (breite Schmelzintervalle) muß bei diesen Meßwerten mit einem relativen Fehler von ca. 25% gerechnet werden.

Nimmt man die aus der Abkühlkurve ermittelten Liquidustemperaturen der quasikristallinen Phasen hinzu ($Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}$: $T_L^I = 1110$ K, $Al_{64}Cu_{17}Co_{17}$: $T_L^D = 1326$ K), so lassen sich die Schmelzentropien der quasikristallinen Phasen gemäß $\Delta S_f = \Delta H_f / T_L$ abschätzen, wobei vernachlässigt wird, daß die Phasenumwandlung tatsächlich über ein breiteres Temperaturintervall erfolgt. Eine Integration über das Temperaturintervall wäre nicht sinnvoll, denn während des Aufheizens der Probe werden durch peritektische Reaktionen weitere Phasen gebildet, die erst oberhalb der Liquidustemperatur der quasikristallinen Phase aufschmelzen, so daß eine durch Integration über die Temperatur bestimmte Entropieänderung nicht der bei der direkten Bildung der quasikristallinen Phase (z.B. aus der unterkühlten Schmelze) entspricht. Für die I-Phase in der $Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}$-Probe folgt $\Delta S_f^I = 11.3$ J mol^{-1} K^{-1}, und für die D-Phase in der $Al_{64}Cu_{17}Co_{17}$-Probe gilt $\Delta S_f^D = 7.6$ J mol^{-1} K^{-1}.

Die hier bestimmten Schmelzentropien der quasikristallinen Phasen in Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co sind in ihrer Größe vergleichbar mit Werten, die in der Literatur für andere quasikristallbildende Systeme angegeben werden. Battezzati et al. [88] schätzten die Schmelzentropie der I- und der T-Phase im System Al-Mn ab und erhielten für erstere $\Delta S_f = 8.42$ J mol^{-1} K^{-1} und für letztere $\Delta S_f = 8.45$ J mol^{-1} K^{-1}. Für die I-Phase in Al-Cu-Li wird die Schmelzentropie zu $\Delta S_f = 7.8$ J mol^{-1} K^{-1} angegeben [88]. Ferner ergaben DTA-Messungen [88] an der Frank-Kasper-Phase λ-$Al_{13}Fe_4$ (In [88] wurde die von einigen Autoren benutzte ungenauere Bezeichnung Al_3Fe verwendet.) eine Schmelzentropie $\Delta S_f = 8.5 \pm 1.5$ J mol^{-1} K^{-1}.

Es sei zudem darauf hingewiesen, daß nach der Richardschen Regel für die meisten Metalle $\Delta S_f \approx R(=8.3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1})$ gilt, wobei R die Gaskonstante ist [4]. Sowohl die in dieser Arbeit bestimmten Werte als auch die Literaturwerte für andere quasikristalline Phasen liegen nahe am nach der Richardschen Regel zu erwartenden Wert. Offensichtlich verhalten sich die quasikristallinen Phasen bezüglich ihrer Schmelzentropie ähnlich wie die meisten anderen kristallinen Phasen.

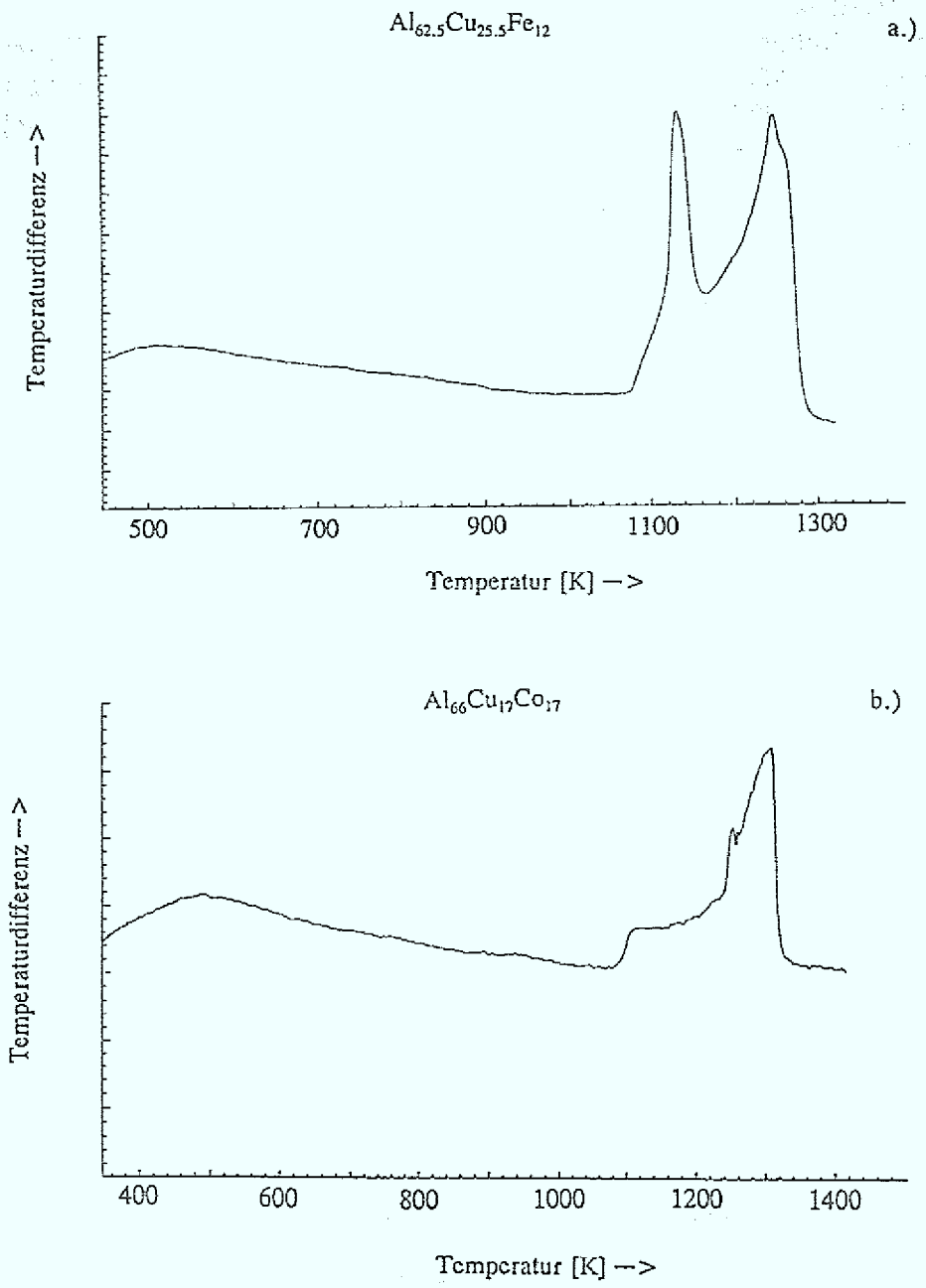


Abb. 5.8 DTA-Meßkurven beim ersten Aufschmelzen.
a.) einphasig ikosaedrische $Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}$-Probe
b.) einphasig dekagonale $Al_{64}Cu_{17}Co_{17}$-Probe

5.1.4 Spezifische Wärme

Durch Vergleich des DTA-Meßsignals mit dem einer Probe bekannter Wärmekapazität ließ sich in den Temperaturbereichen, in denen keine Phasenumwandlung stattfand, d.h. für die $Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}$-Probe für $T<1100$ K und $T>1240$ K sowie für die $Al_{64}Cu_{17}Co_{17}$-Probe für $T<1070$ K und $T>1420$ K, die spezifische Wärme der quasikristallinen Phase bzw. der Schmelze bestimmen. Der relative Fehler beträgt bei diesem Meßverfahren ca. 5%. In den Abbildungen 5.9 a,b sind die so bestimmten Werte der spezifischen Wärme der Schmelze und des Quasikristalls als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Holzer und Kelton haben die spezifische Wärme der I-Phase in $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$ im Temperaturbereich von 300-800 K bestimmt [90]. In diesem Temperaturintervall stieg C_p von ca. 24 J mol^{-1} K^{-1} (bei 300 K) auf ca. 31 J mol^{-1} K^{-1} (bei 800 K) an, d.h. die an Al-Cu-V bestimmten Werte für die spezifische Wärme der I-Phase sind annähernd identisch mit den hier bei entsprechenden Temperaturen an Al-Cu-Fe gemessenen.

Durch Extrapolation der Kurven läßt sich die Differenz der spezifischen Wärme am Schmelzpunkt der quasikristallinen Phase $\Delta C_p(T_L^{qc})$ abschätzen (vgl. Abb. 5.9). Für die I-Phase folgt $\Delta C_p(T_L^{I}) \approx 9.5$ J mol^{-1} K^{-1}, für die D-Phase $\Delta C_p(T_L^{D}) \approx 3$ J mol^{-1} K^{-1}.

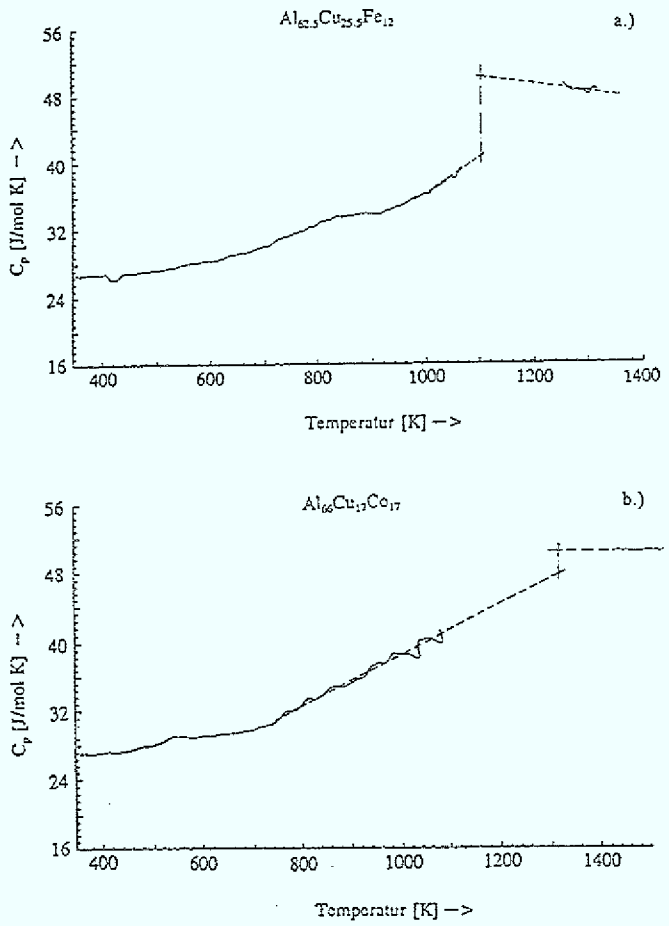


Abb. 5.9 Spezifische Wärme als Funktion der Temperatur.
a.) $Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}$
b.) $Al_{66}Cu_{17}Co_{17}$

5.2 Unterkühlungsexperimente an Al-Cu-Fe

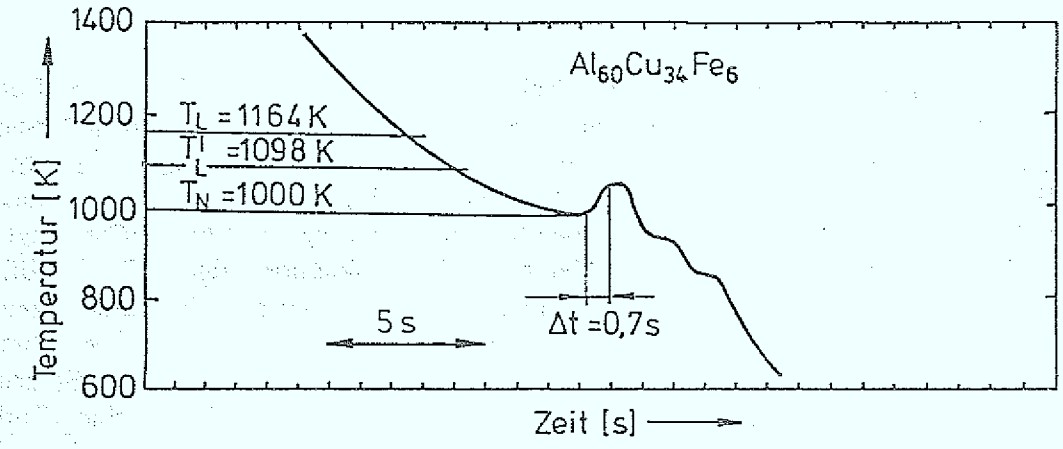
Das Unterkühlungsverhalten von Al-Cu-Fe-Proben wurde bei drei unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen mit Hilfe der elektromagnetischen Levitationsanlage untersucht: $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$, $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ und $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$. Die erste Zusammensetzung entspricht im wesentlichen der Zusammensetzung der I-Phase (vgl. 4.3.1). Die DTA-Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Liquidustemperatur der Legierung ca. 170 K höher liegt als die der I-Phase. Es wird sich im Verlauf der folgenden Diskussion zeigen, daß bei dieser Legierungszusammensetzung keine primäre Nukleation der I-Phase erreicht werden konnte. Um eine solche, für die Interpretation der Unterkühlungsexperimente wichtige, primäre Nukleation der I-Phase sicherzustellen, wurden Unterkühlungsexperimente an den Fe-armen Zusammensetzungen $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ und $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ durchgeführt, bei denen eine deutlich geringere Differenz von Liquidustemperatur der Legierung und der I-Phase vorliegt (vgl. 4.3.1).

5.2.1 Maximale Unterkühlbarkeit

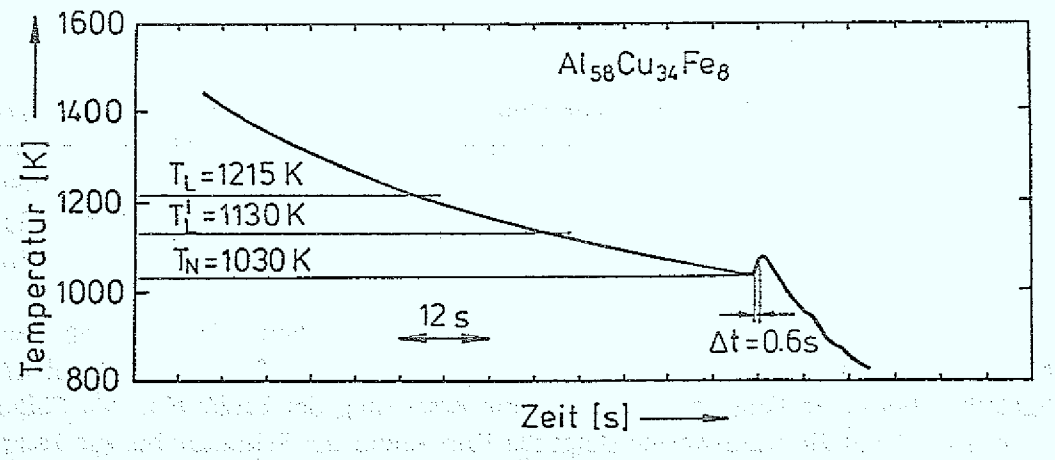
Abb. 5.10 zeigt Temperatur-Zeit-Profile von Unterkühlungsexperimenten, in denen maximale Unterkühlungen an Proben der Zusammensetzungen $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ (a), $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ (b) und $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ (c) erreicht wurden. Die gemessenen maximalen Unterkühlungen konnten mehrfach im Rahmen der Meßgenauigkeit der Temperaturmessung (± 10 K) reproduziert werden, und zwar sowohl an der gleichen Probe als auch an mehreren anderen Proben gleicher Zusammensetzung.

Alle Temperatur-Zeit-Profile haben einen ähnlichen Verlauf. Die Schmelze wurde zunächst auf eine Temperatur oberhalb von T_L aufgeheizt, anschließend durch Anblasen mit Gas abgekühlt. Bei einer Temperatur T_N setzt die Erstarrung der Probe ein. Als Folge des Freiwerdens von Kristallisationswärme steigt die Temperatur der Schmelze bis zur Temperatur $T_{Rek.}$ wieder an. Dieser Effekt wird "Rekaleszenz" (Wiedererwärmung) genannt. Während der weiteren Abkühlung der Schmelze sind weitere exotherme Reaktionen anhand der Plateaus im Temperatur-Zeit-Profil erkennbar, die auf die Erstarrung weiterer Phasen zurückgeführt werden können (vgl. dazu Abschnitt 5.2.2).

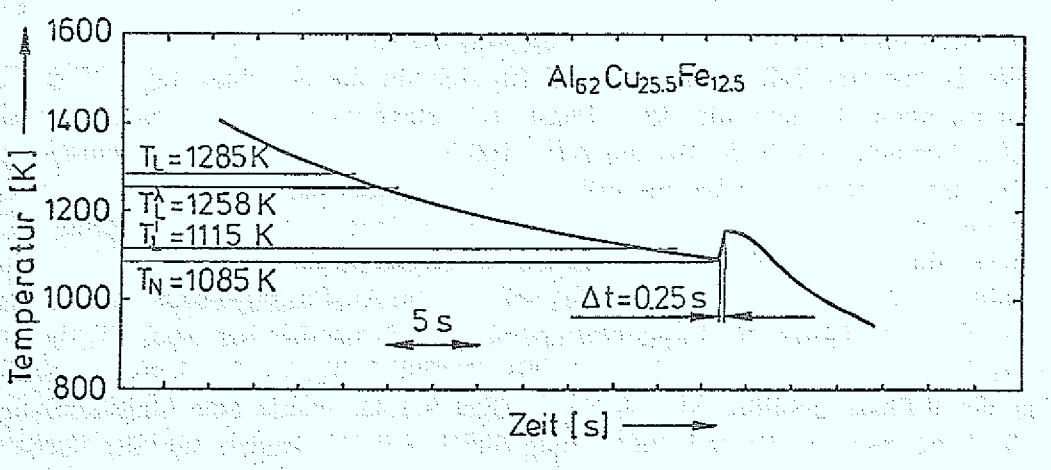
In die Temperatur-Zeit-Profile (Abb. 5.10) sind für die einzelnen Legierungen deren Liquidustemperatur T_L und die der I-Phase T_L^I eingezeichnet. Man erkennt, daß die $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Schmelze (Abb. 5.10a) um $\Delta T^I \approx 100$ K bezüglich der Schmelztemperatur der I-Phase T_L^I unterkühlt werden konnte, während bezüglich der Liquidustemperatur der Legierung, bei der unter konventionellen Bedingungen die λ-Phase erstarrt (vgl. Abschnitt 5.1.1), eine Unterkühlung $\Delta T^\lambda \approx 165$ K erreicht wurde. Diese Unterkühlungen entsprechen relativen Unterkühlungen $\Delta T^I/T_L^I \approx 0.09$ bzw. $\Delta T^\lambda/T_L \approx 0.14$. Die $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe konnte ebenfalls um $\Delta T^I \approx 100$ K bezüglich der Liquidustemperatur der ikosaedrischen Phase T_L^I unterkühlt werden (relative Unterkühlung $\Delta T^I/T_L^I \approx 0.09$). Bezüglich T_L, wo bei konventioneller Erstarrung die ß-Phase gebildet wird (siehe Kapitel 5.1.1), wurde eine Unterkühlung von $\Delta T^ß \approx 185$ K gemessen (relative Unterkühlung $\Delta T^ß/T_L \approx 0.15$). Anders sind die Verhältnisse bei der Zusammensetzung $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$. Hier setzte bei $T_N = 1085$ K die Erstarrung ein. Die Nukleationstemperatur liegt somit nur ca. 30 K unterhalb der Liquidustemperatur der I-Phase. Während der Rekaleszenz steigt die Temperatur der Schmelze auf 1160 K an, d.h. auf eine Temperatur oberhalb von T_L^I. Da die Post-Rekaleszenztemperatur nicht oberhalb



a.)



b.)



c.)

Abb. 5.10 Temperatur-Zeit-Profile von Levitationsexperimenten an Al-Cu-Fe-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, in denen maximale Unterkühlungen erreicht wurden.
a.) $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$, b.) $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ und c.) $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$.

der Schmelztemperatur der erstarrenden Phase liegen kann (diese wäre dann vollständig aufgeschmolzen), zeigt bereits das Temperatur-Zeit-Profil, daß eine Phase mit höherer Liquidustemperatur erstarrt ist. Bezüglich der Liquidustemperaturen der verschiedenen Hochtemperaturphasen (vgl. Abb. 5.1a) war die Schmelze zum Zeitpunkt der Nukleation tief unterkühlt.

Die Unterkühlungsexperimente haben gezeigt, daß Al-Cu-Fe-Schmelzen signifikant unterkühlt werden konnten. Die an $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ und $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ erreichbaren Unterkühlungen bezüglich der Liquidustemperatur der I-Phase sind im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Temperaturmessung ($\pm$ 10 K) identisch und betragen ca. 100 K, was relativen Unterkühlungen von $\Delta T^I/T_L^I \approx 0.09$ entspricht. Ob bei T_N die I-Phase oder eine Konkurrenzphase nukleiert ist, läßt sich erst nach eingehender Untersuchung der Proben entscheiden, denn sowohl für die Nukleation der I-Phase als auch für die der kristallinen Konkurrenzphasen existiert bei T_N eine treibende Kraft. Bei $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ konnte nur eine geringe Unterkühlung bezüglich der I-Phase erreicht werden. Hier ist aber mit Sicherheit eine der Konkurrenzphasen primär gebildet worden, da die Temperatur während der Rekaleszenz über T_L^I hinaus anstieg.

Für die Interpretation der gemessenen Unterkühlungen im Rahmen der Keimbildungstheorie ist von entscheidender Bedeutung, welche Phasen in den unterschiedlichen Proben primär bei T_N nukleiert sind. Daher wurde die Phasenselektion der levitationsunterkühlten Proben intensiv untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im folgenden Kapitel dargestellt.

5.2.2 Charakterisierung der maximal unterkühlten Al-Cu-Fe-Proben

Zur Charakterisierung der maximal unterkühlten Al-Cu-Fe-Proben wurden an diesen REM-, TEM-, Röntgenbeugungs- und DTA-Untersuchungen durchgeführt.

5.2.2.1 REM-Untersuchungen

Um zu überprüfen, ob die I-Phase primär gebildet wurde, wurde das Gefüge der Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die zu den drei Proben gehörigen REM-Bilder sind in den Abb. 5.11-5.13 gezeigt.

In beiden Fe-armen Proben erkennt man ein deutlich ausgeprägtes dendritisches Gefüge, wobei Abmessungen der Dendriten von mehr als 250 μm (siehe Nebenbild in Abb. 5.12) festgestellt werden konnten. Offensichtlich ist die dunkle Phase (1), welche die Dendriten bildet, primär erstarrt, während die die Dendriten weitgehend umhüllende helle Phase (2) sekundär gebildet wurde. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß eine Unterkühlung der Schmelze notwendige Voraussetzung eines dendritischen Wachstums ist [21,205], so daß auch dies für die primäre Erstarrung der dunklen Phase spricht. Die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen wurden durch EDX bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 zusammengestellt. Anhand der mit EDX bestimmten Konzentrationen läßt sich erkennen, daß die Dendriten aus der quasikristallinen ikosaedrischen Phase bestehen, d.h. die I-Phase ist primär erstarrt. Im Anschluß daran wurde, offensichtlich während des Plateaus im Temperatur-Zeit-Profil bei ca. 950 K, die weiße τ-Phase (2)

gebildet, welche die I-Phase umhüllt. Bei niedrigen Temperaturen erstarren schließlich die beiden intermetallischen Phasen AlCu (3) und Al_2Cu (4) aus der Restschmelze. Das Plateau bei ca. 870 K ist vermutlich der Erstarrung einer dieser Phasen zuzuschreiben (Im Phasendiagramm von Al-Cu [176] hat AlCu einen Schmelzpunkt von 897 K, Al_2Cu von 863 K). Es sei bemerkt, daß die τ-Phase die I-Phase weitestgehend umhüllt. Dennoch grenzt an wenigen Stellen auch die niedrig schmelzende Phase Al_2Cu an die I-Phase.

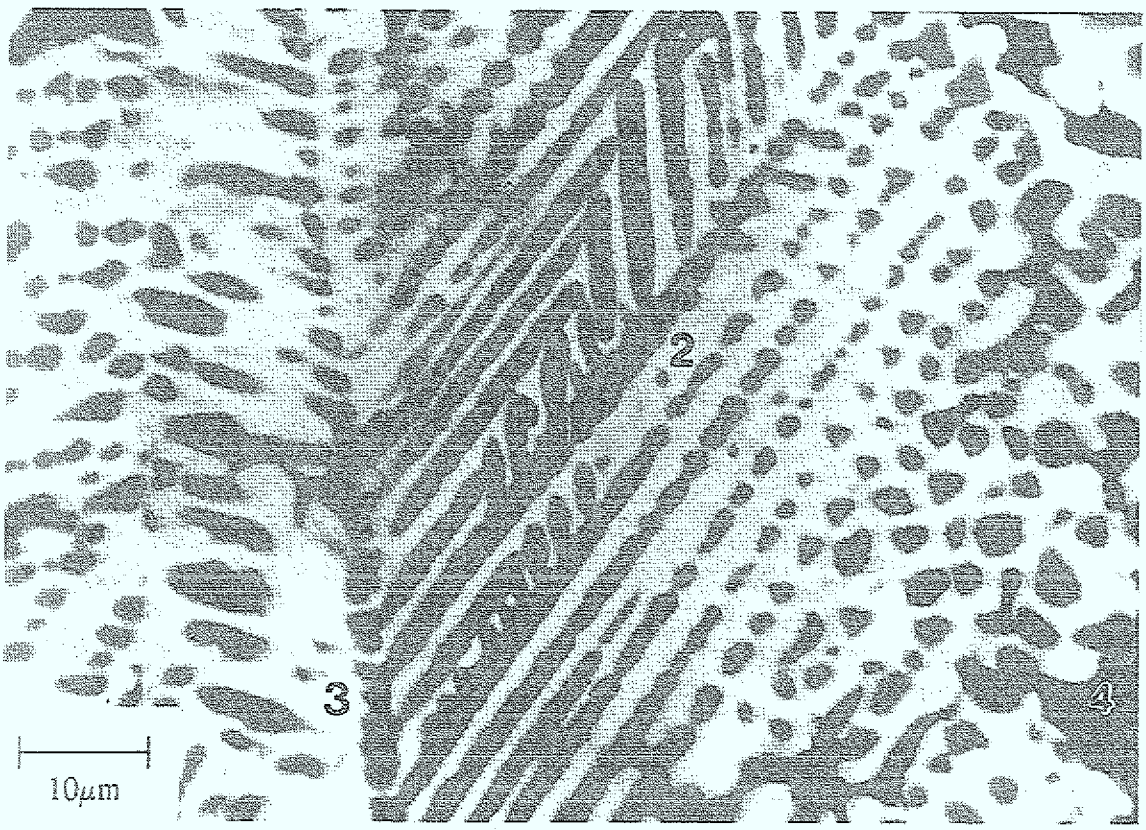


Abb. 5.11 REM-Bild des Gefüges der maximal unterkühlten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.10a gezeigt wurde.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	64.4	22.6	13	I
2	57.5	36.3	6.2	τ
3	65.4	33.4	1.1	Al_2Cu
4	50.0	48.5	1.5	AlCu

Tabelle 5.4 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.11 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

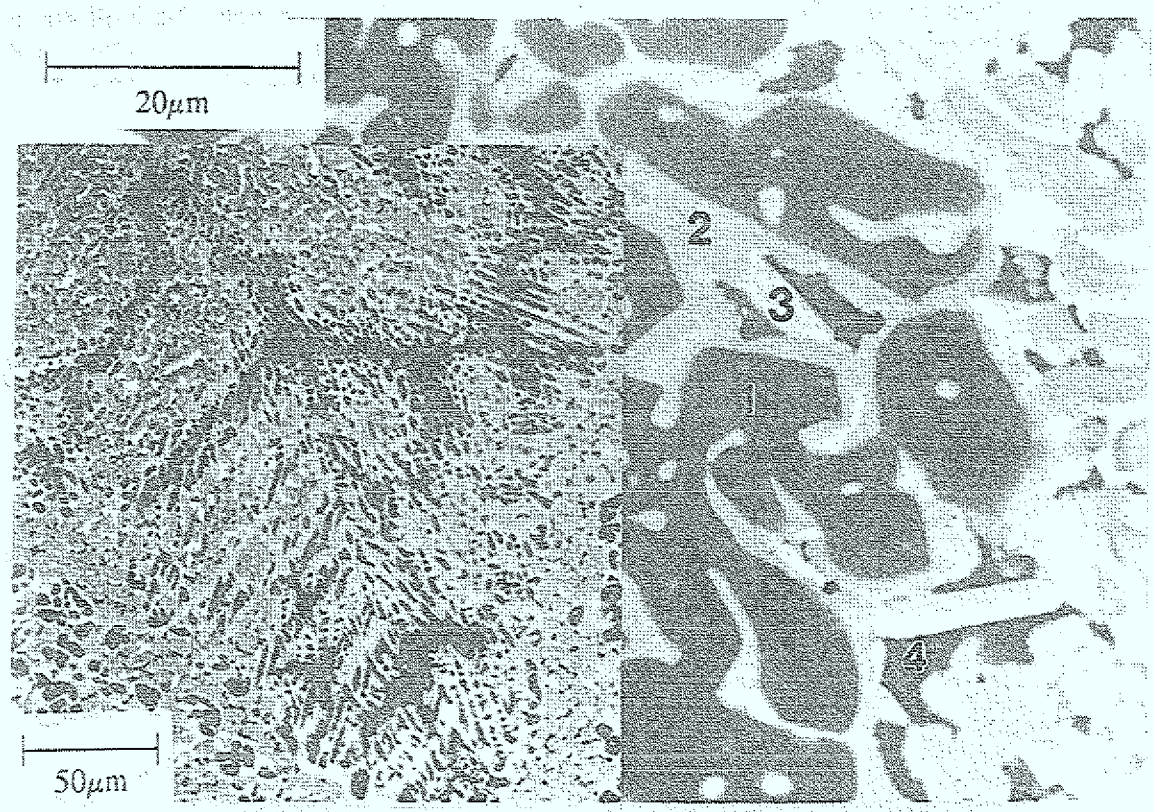


Abb. 5.12 REM-Bild des Gefüges der maximal unterkühlten $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.10b gezeigt wurde. Das Nebenbild zeigt in geringerer Vergrößerung einen ausgedehnten, aus der I-Phase bestehenden Dendriten.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	63.8	20.9	15.7	I
2	53.6	39.9	6.5	τ
3	65.9	33.2	0.9	Al_2Cu
4	48.4	50.0	1.6	AlCu

Tabelle 5.5 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.12 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

Anders sind die Verhältnisse bei der $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe. Bereits das Temperatur-Zeit-Profil zeigte einen Rekaleszenzanstieg über die Liquidustemperatur der quasikristallinen Phase hinaus, so daß eine konkurrierende Hochtemperaturphase primär erstarrt sein muß. Dies wird durch die REM-Untersuchung (Abb. 5.13) bestätigt. Offensichtlich wurde die "dunkle" λ-Phase (1) primär gebildet. Die I-Phase (2) umhüllt die Bereiche der λ-Phase und ist somit sekundär erstarrt, gefolgt von der hellen τ-Phase (3). An wenigen Stellen in der Probe (nicht in Abb. 5.13) wurde auch die niedrig schmelzende intermetallische Phase AlCu nachgewiesen. Die in Abb. 5.13 erkennbaren schwarzen Bereiche sind Poren.

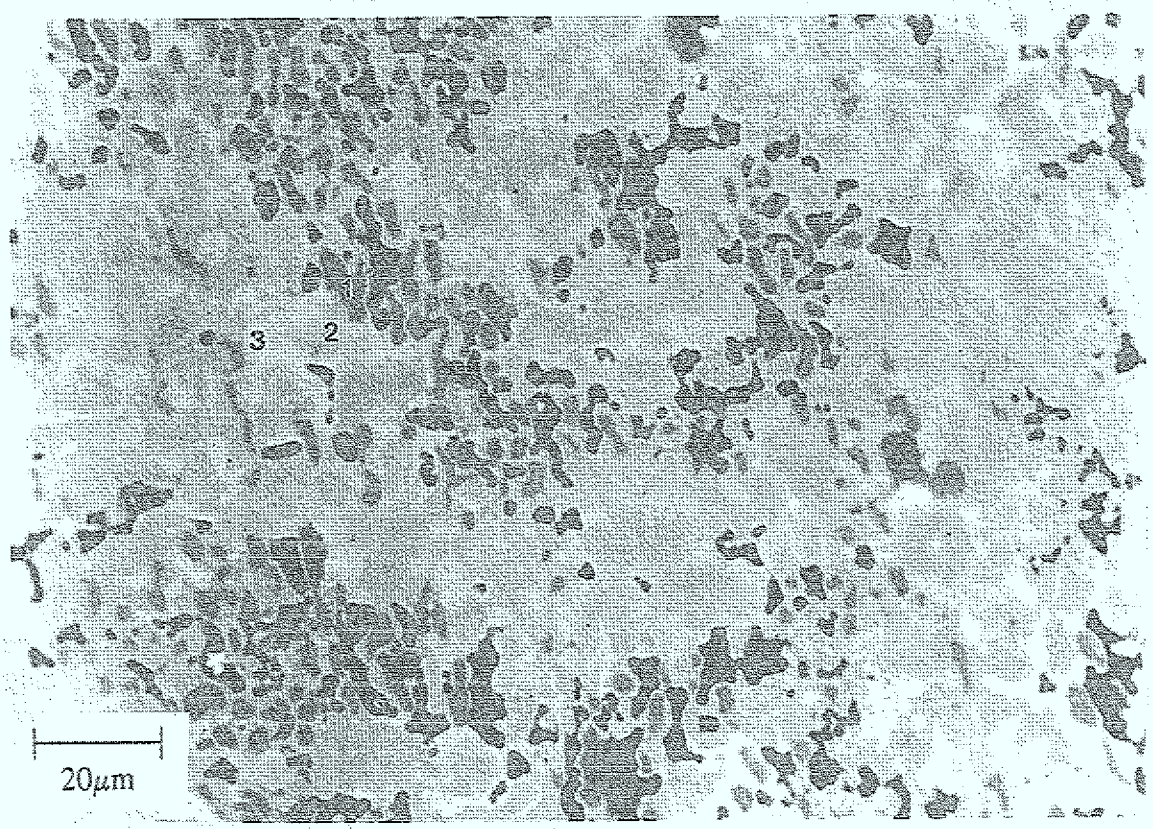


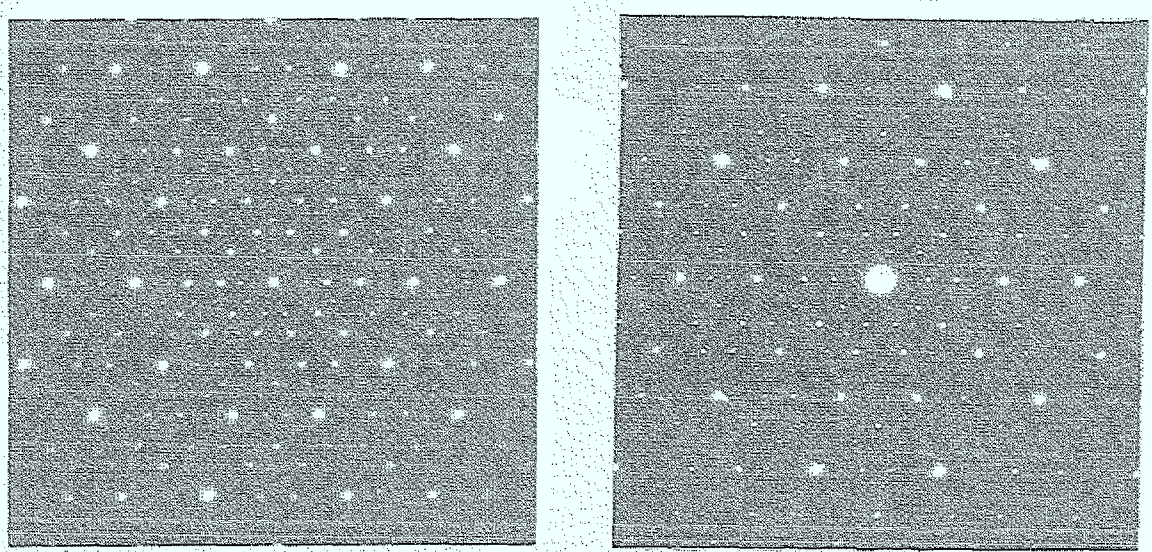
Abb. 5.13 REM-Bild des Gefüges der maximal unterkühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.10c gezeigt wurde.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	72.1	4.9	23.0	λ
2	63.1	24.3	12.6	I
3	53.6	39.5	6.9	τ

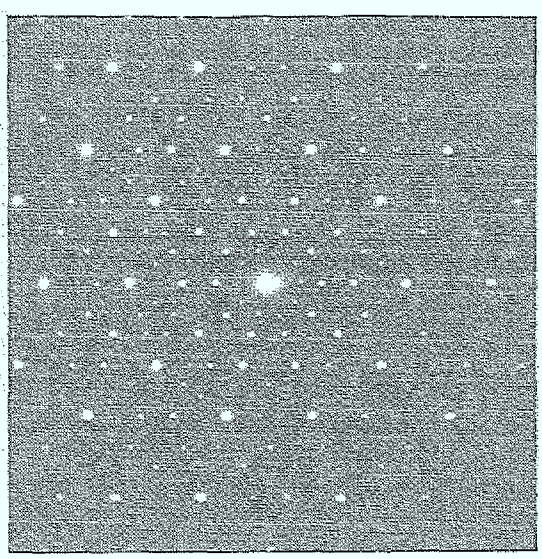
Tabelle 5.6 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.13 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

5.2.2.2 TEM-Untersuchungen

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen REM-Untersuchungen erlaubten eine Identifizierung der in den Proben enthaltenen Phasen durch Messung ihrer Zusammensetzung. Dieser Zuordnung lagen die in der Literatur angegebenen typischen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen zu Grunde (vgl. Abschnitt 4.3.1). Begleitend dazu wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Diese unabhängige Untersuchungsmethode diente einerseits der Verifikation der Ergebnisse der REM-Untersuchungen, andererseits sollte die Struktur der Phasen genauer untersucht werden, insbesondere in Hinblick auf möglicherweise auftretende Approximantenphasen, Überstrukturen und Orientierungskorrelationen.



a.) b.)



c.)

Abb. 5.14 TEM-Beugungsbilder der 5-zähligen Achse der I-Phase, gewonnen an den maximal unterkühlten Proben, deren Temperatur-Zeit-Profile in Abb. 5.10 gezeigt wurden. a.) $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$, b.) $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ und c.) $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$.

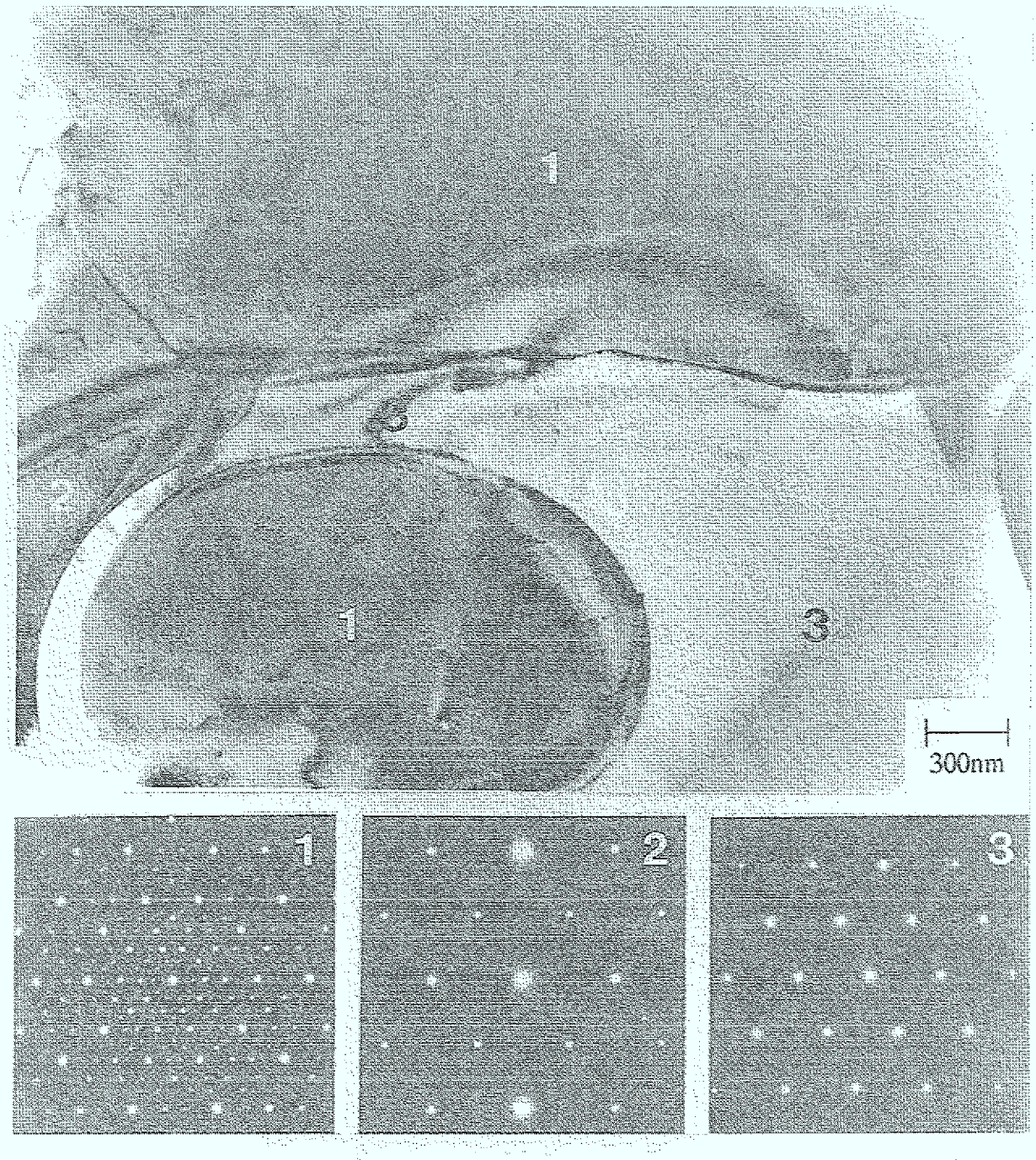


Abb. 5.15: TEM-Hellfeldbild, gewonnen an der maximal unterkühlten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe. Die Nebenbilder zeigen Elektronenbeugungsbilder, die an den gekennzeichneten Bereichen des Hellfeldbilds gewonnen wurden: (1) I-Phase (5-zählige Achse), (2) τ-Phase ([110]-Zonenachse), (3) Al_2Cu ([111]-Zonenachse).

Elektronenbeugungsbilder der 5-zähligen Achse der I-Phase, die an den maximal unterkühlten Proben aus Abschnitt 5.2.1 gewonnen wurden, sind in Abb. 5.14 zusammengestellt. In den ersten beiden Fällen weist das Beugungsbild eine perfekte 10-zählige Symmetrie auf, was zeigt, daß die ikosaedrische quasikristalline Phase während der Erstarrung der Proben gebildet wurde. Es ist hierbei auszuschließen, daß die Beugungsbilder auf eine mikrokristalline rhomboedrische Phase, die von einigen Autoren [183,172] im System Al-Cu-Fe beobachtet wurde (vgl. Kapitel 4.3.1), zurückgeführt werden kann. Die Beugungsreflexe in Abb. 5.14 sind scharf und rund, so daß sie sich deutlich von den für die rhomboedrischen Mikrokristallite typischen verschwommenen, teilweise dreieckigen Reflexen [65,66] unterscheiden. Bei der $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe ist eine Asymmetrie der Beugungsreflexe erkennbar, die sich zum Beispiel in einem leicht (nur durch Ausmessen erkennbar!) ovalen inneren Reflexring äußert. Hier liegt offenbar ein phasonisch gestörter Quasikristall vor, ggf. auch ein Approximant. Nähere Informationen zu phasonischen Defekten findet man z.B. in [66,225].

Im TEM-Hellfeldbild (Abb. 5.15), welches an der maximal unterkühlten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe gewonnen wurde, sind Bereiche unterschiedlichen Kontrasts erkennbar. Diese Bereiche wurden durch Elektronenbeugung auf ihre Struktur hin untersucht. In den Nebenbildern von Abb. 5.15 sind die entsprechenden Elektronenbeugungsbilder gezeigt. Die im Hellfeldbild erkennbaren dunklen Bereiche (1) bestehen aus quasikristalliner Phase, wobei es sich offenbar um Arme der in den REM-Untersuchungen beobachteten (vgl. Abb. 5.11) Dendriten handelt. Während aller TEM-Untersuchungen an tief unterkühlten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$- und $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Proben hat sich gezeigt, daß die I-Phase an jeder untersuchten Stelle am Rand des durch Ionendünnung entstandenen Lochs (typischer Durchmesser 0.3 mm) die gleiche Orientierung besaß. Die Dendriten sind offenbar unter Beibehaltung der ursprünglichen Quasikristallorientierung gewachsen, so daß ausgedehnte, zusammenhängende Strukturen gleicher Orientierung entstanden sind. Am Rande sei bemerkt, daß in Abb. 5.15 innerhalb der quasikristallinen Bereiche deutlich Versetzungen erkennbar sind.

Zwischen den Dendritenarmen findet man Bereiche, die aus einer τ-Phase (2) und aus Al_2Cu (3) bestehen. Das Beugungsbild der [110]-Zonenachse der τ-Phase (2) zeigt in [111]-Richtung zwischen den Fundamentalreflexen der CsCl-Struktur einen vergleichsweise starken Überstrukturreflex, darüber hinausgehend schwache diffuse Intensitäten. Die hier vorliegende Phase hat, wenn man von der diffusen Intensität absieht, Ähnlichkeit mit einer τ_2-Phase [182]. An anderen Probenstellen wurde auch eine τ_{13}-Phase [39,182] beobachtet.

Insgesamt gesehen läßt sich somit festhalten, daß die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen völlig mit denen der REM-Untersuchungen (vgl. 5.2.2.1) übereinstimmen.

In der $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe konnte neben I- und τ-Phase, ebenfalls in völliger Übereinstimmung mit den REM-Untersuchungen, auch die λ-Phase durch Elektronenbeugung nachgewiesen werden (siehe Abb. 5.16). Im Beugungsbild ([1$\bar{1}$0]-Zonenachse) treten Zusatzreflexe in den Reflexreihen mit $h=2n+1$ auf, die zeigen, daß die λ-Phase aus verzwillingten Teilbereichen besteht. Die Neigung der λ-Phase zur Zwillingsbildung wurde bereits von mehreren Autoren berichtet [177,206,207].

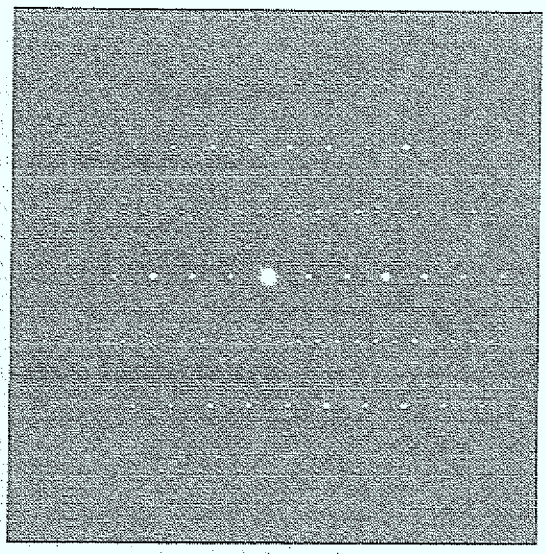


Abb. 5.16 Elektronenbeugungsbild der [1$\bar{1}$0]-Zonenachse der λ-Phase, welches an einer maximal unterkühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe gewonnen wurde.

5.2.2.3 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Neben den beiden mikroskopischen Untersuchungsmethoden wurden an den maximal unterkühlten Al-Cu-Fe-Proben auch Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Abb. 5.17 zeigt die an den drei Proben gemessenen Röntgendiffraktogramme. Die zu den einzelnen Reflexen gehörigen Phasen sind der Beschriftung zu entnehmen. Hierbei bezeichnet I die ikosaedrische Phase und o die intermetallische Phase Al_2Cu. Die τ-Phasen unterscheiden sich in Röntgenbeugungsbildern von der ß-Phase nur durch sehr schwache Überstrukturreflexe. Diese schwachen Reflexe können nur mit deutlich größerem Aufwand nachgewiesen werden, so daß eine Unterscheidung dieser kubischen Phasen bei den hier durchgeführten Messungen nicht möglich ist. Da in den REM- und TEM-Untersuchungen an den maximal unterkühlten Proben ausschließlich τ-Phasen gefunden wurden, dürften die hier mit "C" gekennzeichneten Reflexe einer kubischen Phase jedoch von einer τ-Phase herrühren.

Mittels Röntgenbeugung konnten in den Proben die I-Phase, eine kubische Phase C sowie in den Fe-armen Proben auch Al_2Cu nachgewiesen werden. Bei der $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe (Abb. 5.17c) deutet sich zudem ein winziger Reflex an, der von der λ-Phase verursacht sein könnte. Diese Phasen wurden auch in den REM- und TEM-Untersuchungen gefunden. Die mit dem REM in einigen Proben nachgewiesene Phase AlCu konnte auf Grund ihres geringen Phasenanteils mit Röntgenbeugung nicht detektiert werden.

In Tabelle 5.7 sind die aus den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 5.17) bestimmten Netzebenenabstände d und relativen Intensitäten I einiger starker Reflexe zusammengestellt. Als Referenz sind ebenfalls die Netzebenenabstände einer bei 730 °C wärmebehandelten, einphasig quasikristallinen $Al_{61.5}Cu_{26.5}Fe_{12}$-Probe [175] angegeben. Die an den maximal unterkühlten Proben gemessenen Netzebenenabstände weichen im Rahmen der Meßgenauigkeit der Röntgenanlage (Winkelauflösung des ortsempfindlichen Detektors $\Delta 2\theta = 0.2°$) nicht von

denen der Referenzprobe ab.

Auffallend in den Diffraktogrammen ist das Verhältnis der Höhe der Reflexe von I-Phase und kubischer (τ) Phase. Während bei der $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe die Reflexe der I-Phase am größten sind, überwiegt in den Fe-armen Proben der (110)-Reflex der τ-Phase. Der vergleichsweise geringe Anteil der I-Phase in den Fe-armen Proben ist im wesentlichen auf die Diskrepanz von Legierungszusammensetzung und Stöchiometrie der I-Phase zurückzuführen. Die $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe besitzt hingegen eine Konzentration, die der der I-Phase entspricht, so daß diese hier überwiegend gebildet wird.

Bemerkenswert ist dennoch der im Vergleich zum I-Phasenanteil hohe τ-Phasenanteil in den tief unterkühlten $Al_{58\text{-}60}Cu_{34}Fe_{8.6}$-Proben. In Proben, die in der Kalttiegelanlage erstarrt sind, ist der (110)-Reflex der τ-Phase zwar ebenfalls der stärkste Reflex, jedoch ist die relative Intensität der I-Phasenreflexe etwas größer. Allerdings weisen die in der Kalttiegelanlage erstarrten Proben einen höheren Al_2Cu-Anteil als die Levitationsproben auf.

	$Al_{60}Cu_{34}Fe_6$		$Al_{60}Cu_{34}Fe_8$		$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$		Referenz[2]
Reflex[1]	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]
I (222000) (6,9)	3.764	5	- [3]	- [3]	3.747	13	3.742
I (311111) (7,11)	3.409	6	3.409	6	3.412	18	3.401
I (220022) (8,12)	3.251	6	3.244	7	3.246	13	3.247
I (422222) (18,29)	2.109	20	2.111	16	2.109	84	2.110
I (420024) (20,32)	2.009	26.3	2.007	21	2.006	100	2.007
I (644202) (38,61)	1.454	6	1.454	6	1.453	11	1.454
C (110)	2.068	100	2.070	100	2.075	53	2.057
Al_2Cu (110)	4.305	6	+ [3]	+ [3]	-	-	4.287

Tabelle 5.7 Netzebenenabstände d und relative Intensitäten I der an den maximal unterkühlten Al-Cu-Fe-Proben gemessenen 6 stärksten Reflexe der I-Phase, sowie des (110)-Reflexes der kubischen Phase mit CsCl-Struktur (C) und des (110)-Reflexes von Al_2Cu.

[1] Zur Indizierung der I-Phase wurde das 6-dimensionale Schema nach Elser [208] bzw. die Kurzschreibweise (N,M) von Cahn [209] verwendet.

[2] Angaben für die I-Phase nach [175] (bestimmt an einer bei 730 °C angelassenen $Al_{61.5}Cu_{26.5}Fe_{12}$-Probe), für die C-Phase aus der Gitterkonstante von AlFe [186] berechnet und für Al_2Cu ebenfalls aus den Gitterparametern [186] bestimmt.

[3] Reflex andeutungsweise vorhanden, aber zu klein für eine sinnvolle Auswertung.

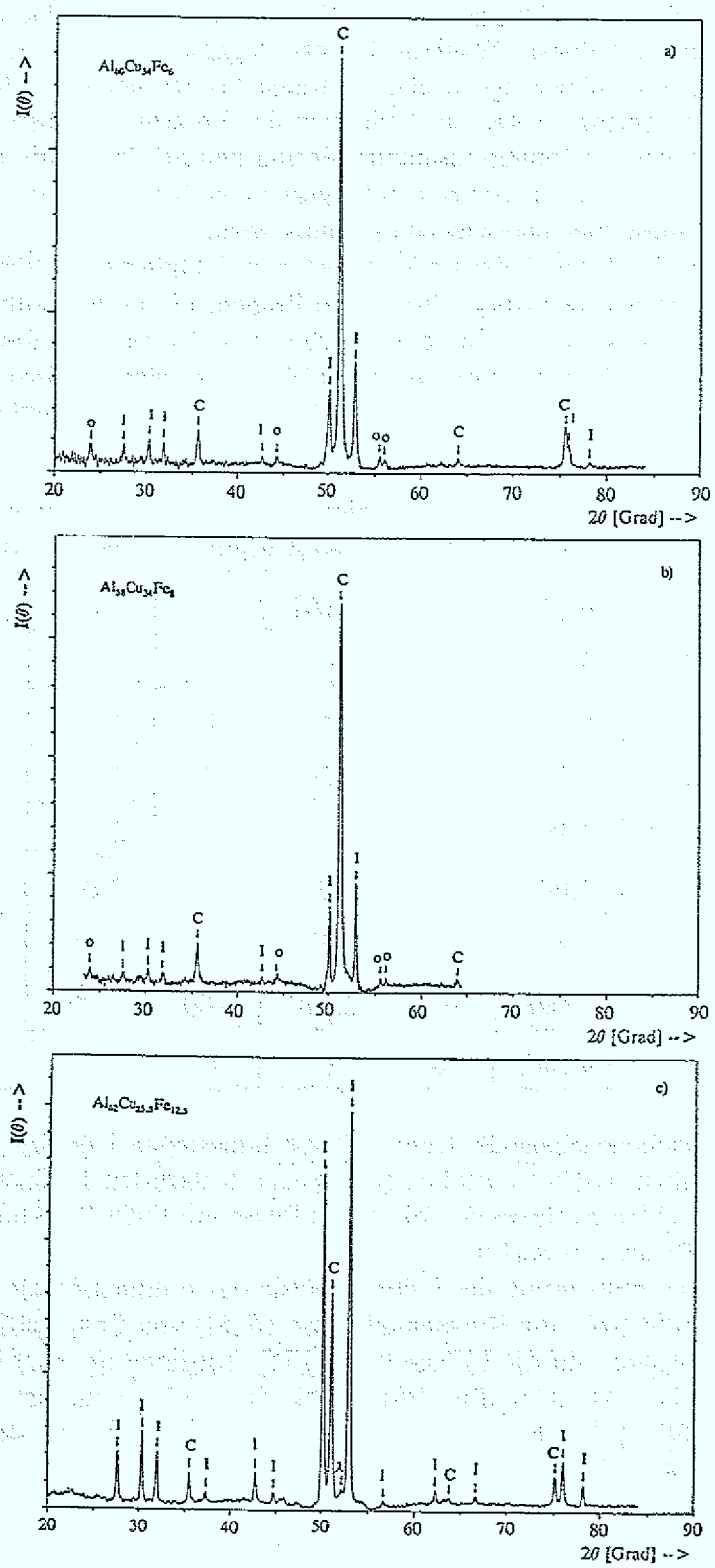


Abb. 5.17 Röntgendiffraktogramme, gewonnen an den maximal unterkühlten Al-Cu-Fe-Proben: a.) $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$, b.) $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ und c.) $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$
I: I-Phase, C: kubische Phase (CsCl-Typ), o: Al_2Cu, λ: λ-Phase.

5.2.2.4 DTA-Untersuchungen

Abb. 5.18 zeigt die Aufheizkurve einer an der maximal unterkühlten $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe durchgeführten DTA-Untersuchung. Auffallend ist ein scharfes, ausgeprägtes Maximum bei 950 K. Bei höheren Temperaturen ist über ein ca. 200 K breites Temperaturintervall hinweg eine Wärmetönung erkennbar. Diese kann dem Aufschmelzen der I-Phase bzw. der peritektischen Umwandlung der I-Phase in ß-Phase und Schmelze zugeschrieben werden. Bei ca. 1150 K ist eine Stufe in der Kurve erkennbar. Berücksichtigt man die Trägheit des Meßsystems von typischerweise ca. 20 K (vgl. 4.2.4), so entspricht dies der aus der DTA-Abkühlkurve (vgl. Abb. 5.1 aus Kapitel 5.1.1) bestimmten Liquidustemperatur der I-Phase (T_L^I=1130 K). Entsprechend ist die sich an die Stufe bis zu einer Temperatur von ca. 1230 K anschließende Wärmetönung dem Aufschmelzen der durch die peritektische Reaktion gebildeten ß-Phase zuzuschreiben. Auch diese Temperatur entspricht unter Berücksichtigung der Anlagenträgheit der in der Abkühlkurve bestimmten Liquidustemperatur.

Das ausgeprägte Maximum bei 950 K muß auf die Umwandlung einer weiteren Phase zurückzuführen sein, die in der levitierten Probe in beträchtlichem Umfang (Größe der Wärmetönung!) gebildet wurde. Betrachtet man das REM-Bild (Abb. 5.12) bzw. das Röntgenbeugungsbild (Abb. 5.17b) der $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe, so stellt man fest, daß die Probe neben der I-Phase einen erheblichen Anteil einer τ-Phase aufweist. Daher ist es naheliegend, die Wärmetönung bei 950 K auf das Aufschmelzen der τ-Phase zurückzuführen. Die τ-Phasen (vgl. 4.3.1) sind metastabile Phasen, die offenbar bedingt durch die Nichtgleichgewichtserstarrung der Proben gebildet werden. In der Literatur sind bislang keine weiteren Messungen der Schmelztemperatur dieser Phase(n) im System Al-Cu-Fe bekannt. Es sei darauf hingewiesen, daß die hier bestimmte Schmelztemperatur der τ-Phase gut mit den in den Temperatur-Zeit-Profilen bei ca. 950 K erkennbaren Plateautemperaturen (Abb. 5.10) übereinstimmt. Diese Plateaus wurden bereits in Kapitel 5.2.2.1 durch Analyse der Phasensequenz der Erstarrung der τ-Phase zugeordnet.

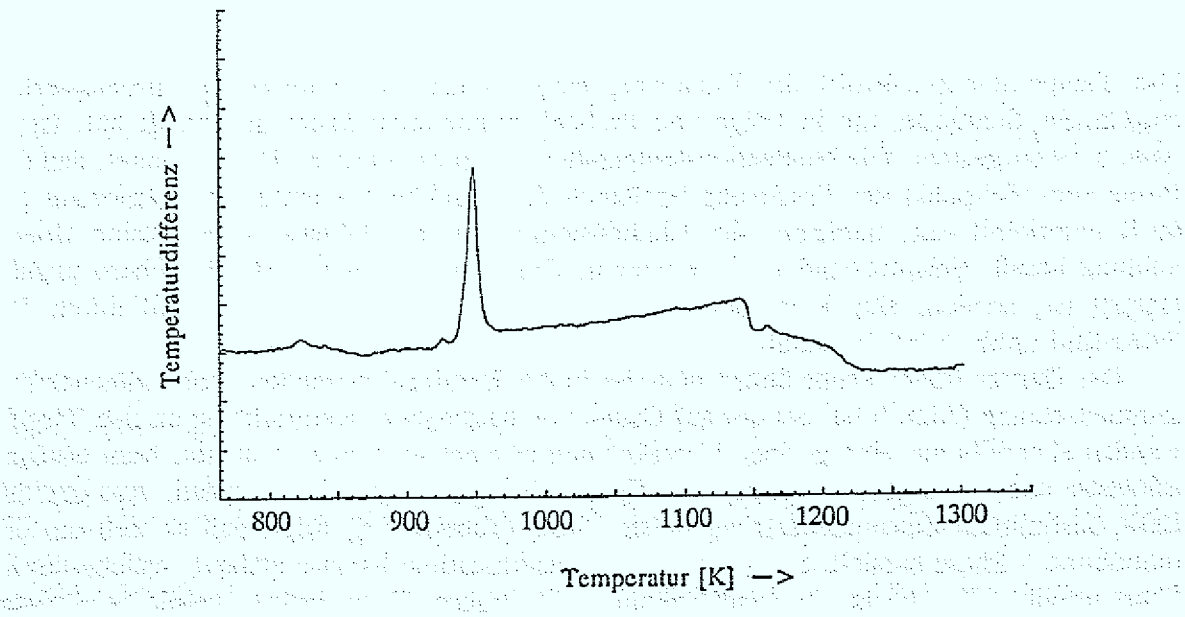


Abb. 5.18 DTA-Aufheizkurve, gewonnen an der maximal unterkühlten $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.10b gezeigt wurde.

5.2.3 Phasenselektion und Gefügemorphologie als Funktion der Unterkühlung

Um den Einfluß der Unterkühlung auf die Phasenselektion und die Gefügemorphologie zu studieren, wurden neben den maximal unterkühlten Proben auch solche mit geringerer Unterkühlung hergestellt und untersucht.

5.2.3.1 $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$

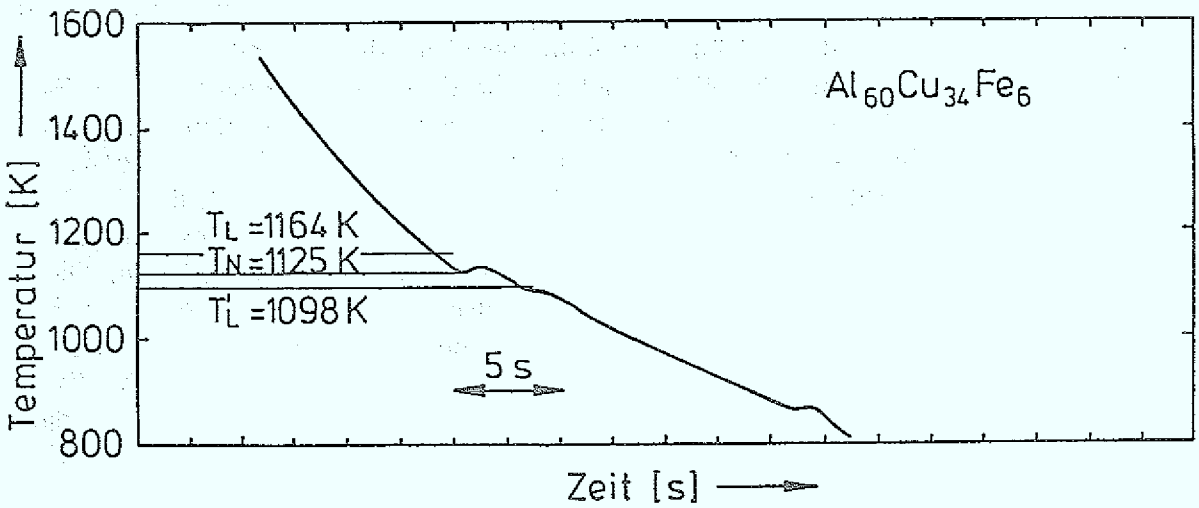


Abb. 5.19 Temperatur-Zeit-Profil einer kaum unterkühlten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe.

Das Temperatur-Zeit-Profil der Erstarrung einer in der Levitationsanlage prozessierten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Schmelze, die in Folge von Probenkontamination kaum unterkühlt hat, ist in Abb. 5.19 dargestellt. Die Nukleationstemperatur beträgt ca. 1125 K. Dies bedeutet, daß die Probe zum Zeitpunkt der Erstarrung bezüglich der Liquidustemperatur der Legierung ca. 40 K unterkühlt war, bezüglich der Liquidustemperatur der I-Phase jedoch keine Unterkühlung besaß. Entsprechend ist zu erwarten, daß nicht die quasikristalline Phase primär erstarrt ist, sondern eine kristalline Konkurrenzphase. Diese Erwartung wird durch das REM-Bild (Abb. 5.20) bestätigt.

Das Gefüge dieser Probe ähnelt dem der in der Kalttiegel erstarrten Probe gleicher Zusammensetzung (Abb. 5.4), bei der auf Grund von heterogener Keimbildung an den Tiegelwänden ebenfalls nur eine geringe Unterkühlung erreicht worden sein dürfte. Man erkennt schwarze nadelförmige Strukturen, die offensichtlich primär gebildet wurden. Aus der mit EDX bestimmten Zusammensetzung dieser Phase (Tabelle 5.8) folgt, daß es sich um die monokline λ-Phase handelt. Sekundär ist die quasikristalline I-Phase erstarrt, welche die λ-Phase umgibt. Die Abfolge der anschließend bei niedrigeren Temperaturen gebildeten Phasen ist identisch mit der bei der tief unterkühlten Probe beobachteten Sequenz: τ-Phase, AlCu und schließlich Al_2Cu. Die Morphologie des in Abb. 5.20 gezeigten Gefüges unterscheidet

sich deutlich von der des Gefüges der tief unterkühlten Probe (Abb. 5.11). Während die I-Phase in der tief unterkühlten Probe dendritisch erstarrte, erstarrt die λ-Phase, wie auch bei anderen Proben (vgl. z.B. auch 5.2.3.3) beobachtet wurde, unter Bildung für sie typischer nadelförmiger Strukturen.

Bei einer nur um $\Delta T^I=10$ K (Abb. 5.26) und einer um $\Delta T^I=45$ K (Abb. 5.25) bezüglich der Liquidustemperatur der I-Phase unterkühlten Probe konnte hingegen bereits die primäre dendritische Erstarrung der I-Phase beobachtet werden.

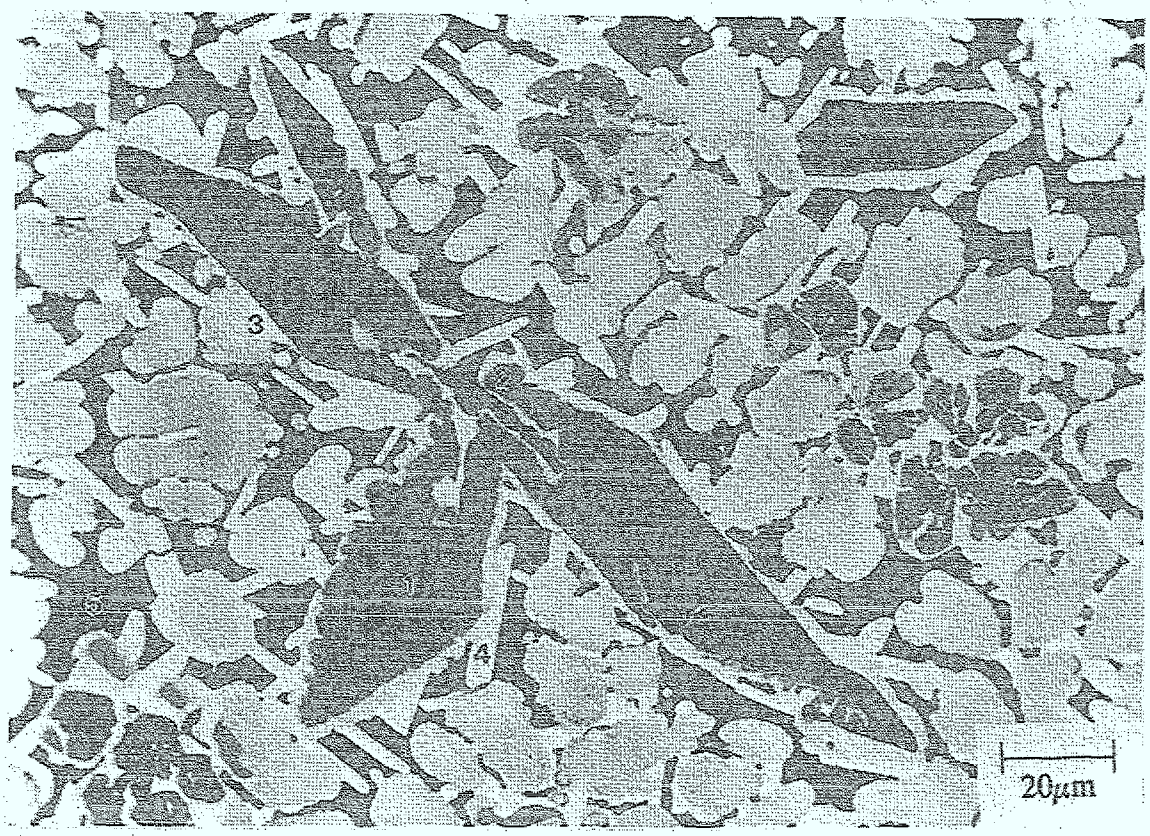


Abb. 5.20 REM-Aufnahme der zum Temperatur-Zeit-Profil (Abb. 5.19) gehörigen, kaum unterkühlten, $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	71.6	6.1	22.3	λ
2	62.5	26.5	10.9	I
3	55.3	39.4	5.3	τ
4	51.1	48.1	0.8	AlCu
5	67.8	31.6	0.5	Al_2Cu

Tabelle 5.8 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.20 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

5.2.3.2 $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$

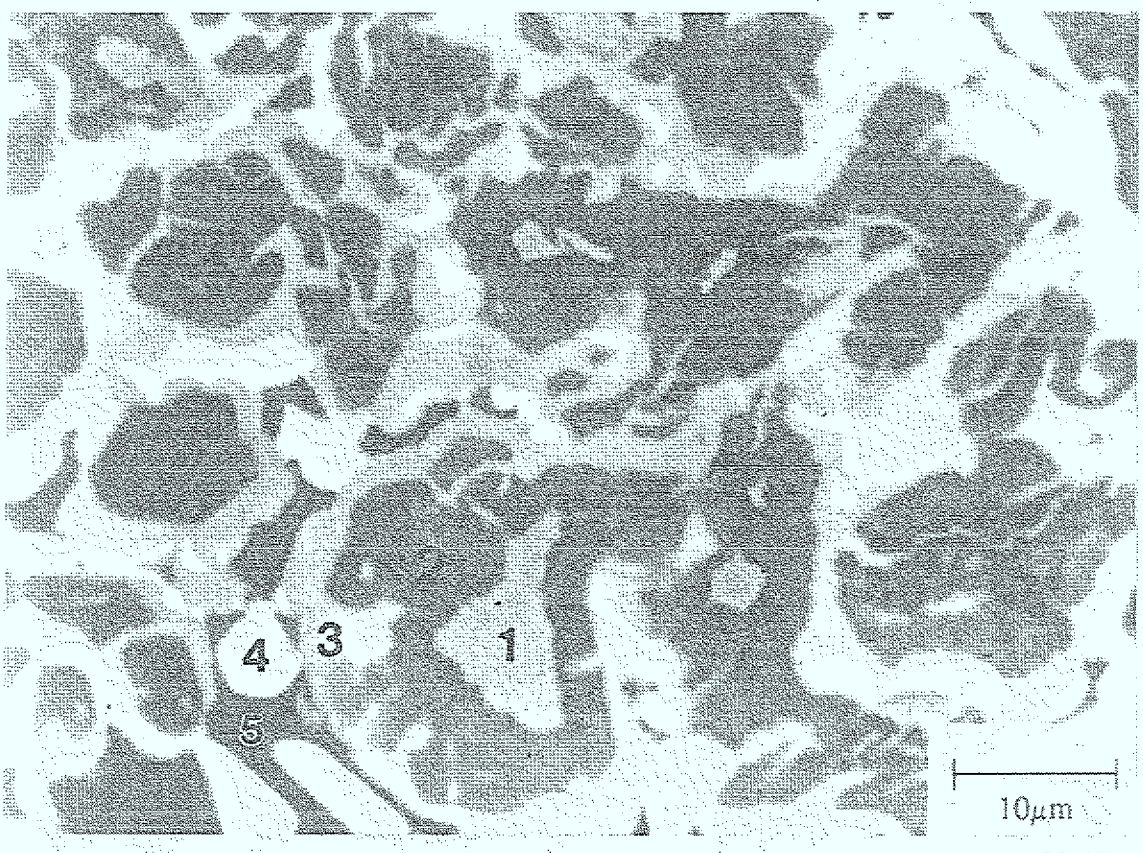


Abb. 5.21 REM-Aufnahme einer kaum unterkühlten $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe (ΔT=50 K).

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	51.5	30.1	18.4	ß
2	62.1	22.6	15.3	I
3	54.0	41.1	4.9	τ
4	48.4	50.0	1.6	AlCu
5	65.9	33.2	0.9	Al_2Cu

Tabelle 5.9 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.21 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

Abb. 5.21 zeigt eine REM-Aufnahme einer bezüglich der Liquidustemperatur gering (um 50 K) unterkühlten $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe. In Tabelle 5.9 sind die an den in Abb. 5.21 gekennzeichneten Stellen gemessenen Konzentrationen und die dadurch identifizierten Phasen zusammengestellt. Man erkennt, daß die helle ß-Phase (1), primär erstarrt ist, während die sie umhüllende I-Phase (2) sekundär gebildet wurde. Dieses Ergebnis verwundert nicht, denn die Schmelze war zum Zeitpunkt der Nukleation hinsichtlich der Liquidustemperatur der I-

Phase nicht unterkühlt. Bei niedrigeren Temperaturen erstarren schließlich (in dieser Reihenfolge) τ-Phase, AlCu und Al_2Cu. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Proben der Zusammensetzung $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ in ihrem Erstarrungsverhalten bei geringen Unterkühlungen signifikant von denen der Zusammensetzung $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ unterscheiden, denn bei der nur geringfügig Al-reicheren $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe erstarrte die λ-Phase primär (vgl. 5.2.3.2). Offensichtlich verläuft zwischen beiden Konzentrationen eine Liquiduslinie.

5.2.3.3 $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$

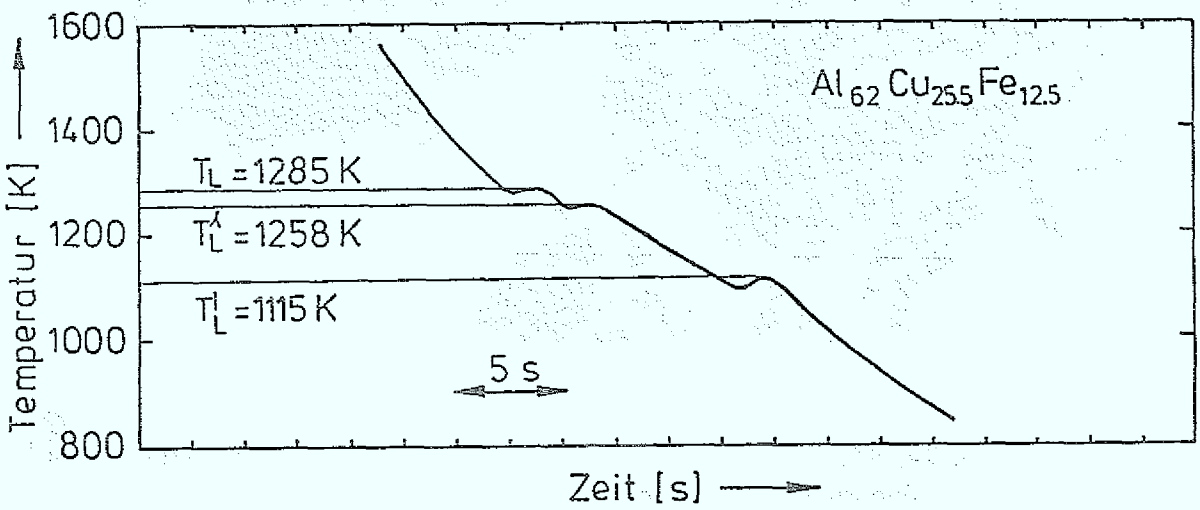


Abb. 5.22 Temperatur-Zeit-Profil einer kaum unterkühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe.

In Abb. 5.22 ist das Temperatur-Zeit-Profil eines Levitationsexperiments an einer $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe dargestellt, die auf Grund von Probenkontamination nicht meßbar unterkühlt wurde. Die Erstarrung setzt, erkennbar an einem Plateau im Temperatur-Zeit-Profil, bei der Liquidustemperatur der Legierung $T_L = 1285$ K ein, bei der üblicherweise die μ-Phase erstarrt. Beim weiteren Abkühlen sind Plateaus bei Temperaturen erkennbar, die den durch DTA bestimmten Liquidustemperaturen von λ- (1258 K) und I-Phase (1115 K) entsprechen und somit auf die Erstarrung dieser Phasen schließen lassen.

Die nach dem Temperatur-Zeit-Profil zu erwartende Phasenselektion wird durch die REM-Untersuchungen bestätigt. Im Gefügebild (Abb. 5.23) sind deutlich kernförmige, dunkelgraue Bereiche der Zusammensetzung $Al_{68.5}Cu_{4.9}Fe_{26.5}$ erkennbar. Diese Kerne sind offenbar primär bei ca. 1285 K (entspricht dem ersten Minimum in der DTA-Abkühlkurve Abb. 5.1a) erstarrt und bestehen, wie die Zusammensetzung zeigt, aus der μ-Phase $(Al,Cu)_5Fe_2$. Um die μ-Phase herum ist sekundär die λ-Phase der Zusammensetzung $Al_{72.4}Cu_{5.2}Fe_{22.4}$ erstarrt. Anschließend wurden die I-Phase, τ-Phase und schließlich AlCu gebildet.

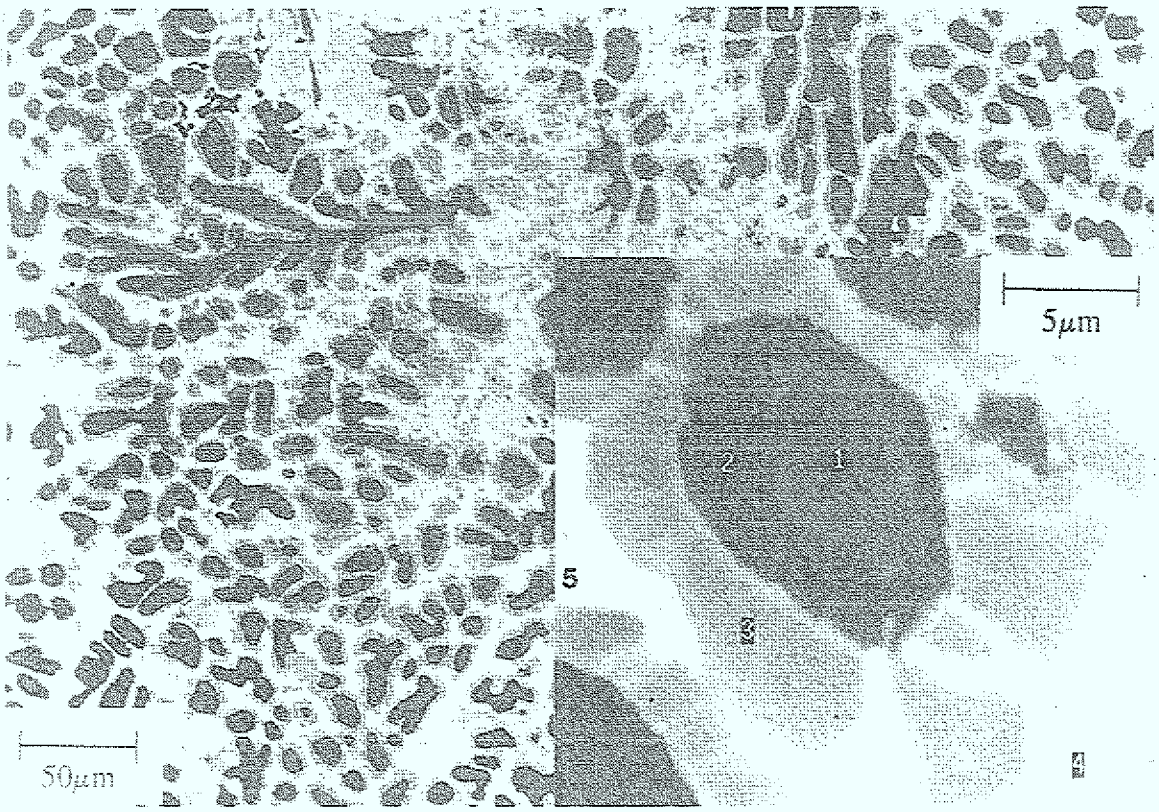


Abb. 5.23 REM-Aufnahme der kaum unterkühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.22 gezeigt wurde. Das Nebenbild zeigt ein stärker vergrößertes Bild der Probe.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	68.5	4.9	26.5	μ
2	72.4	5.2	22.4	λ
3	65.7	19.8	14.5	I
4	55.7	37.7	6.6	τ
5	50.6	47.1	2.2	AlCu

Tabelle 5.10 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.23 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

Zum Vergleich ist in Abb. 5.24 ein REM-Bild einer Probe gezeigt, deren Erstarrung bei ca. 1245 K einsetzte (erkennbar an einer Änderung der Krümmung der hier nicht gezeigten Temperatur-Zeit-Kurve). Aus der leicht unterkühlten Schmelze wurde unter Umgehung der μ-Phase primär die schwarze λ-Phase der Zusammensetzung $Al_{72.4}Cu_{4.9}Fe_{22.7}$ gebildet. Dabei zeigt sich die bei der primären Erstarrung der λ-Phase häufig beobachtete (vgl. z.B. Abb.

5.2 und 5.20) nadelförmige Morphologie. Verglichen mit der aus der tief unterkühlten Schmelze erstarrten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe (Abb. 5.13), bei der ebenso die λ-Phase primär gebildet wurde, ist das Gefüge dieser kaum unterkühlten Probe deutlich gröber. Während der weiteren Erstarrung wurden wiederum bei niedrigeren Temperaturen (in dieser Reihenfolge) die I-Phase, eine τ-Phase, AlCu und Al_2Cu gebildet.

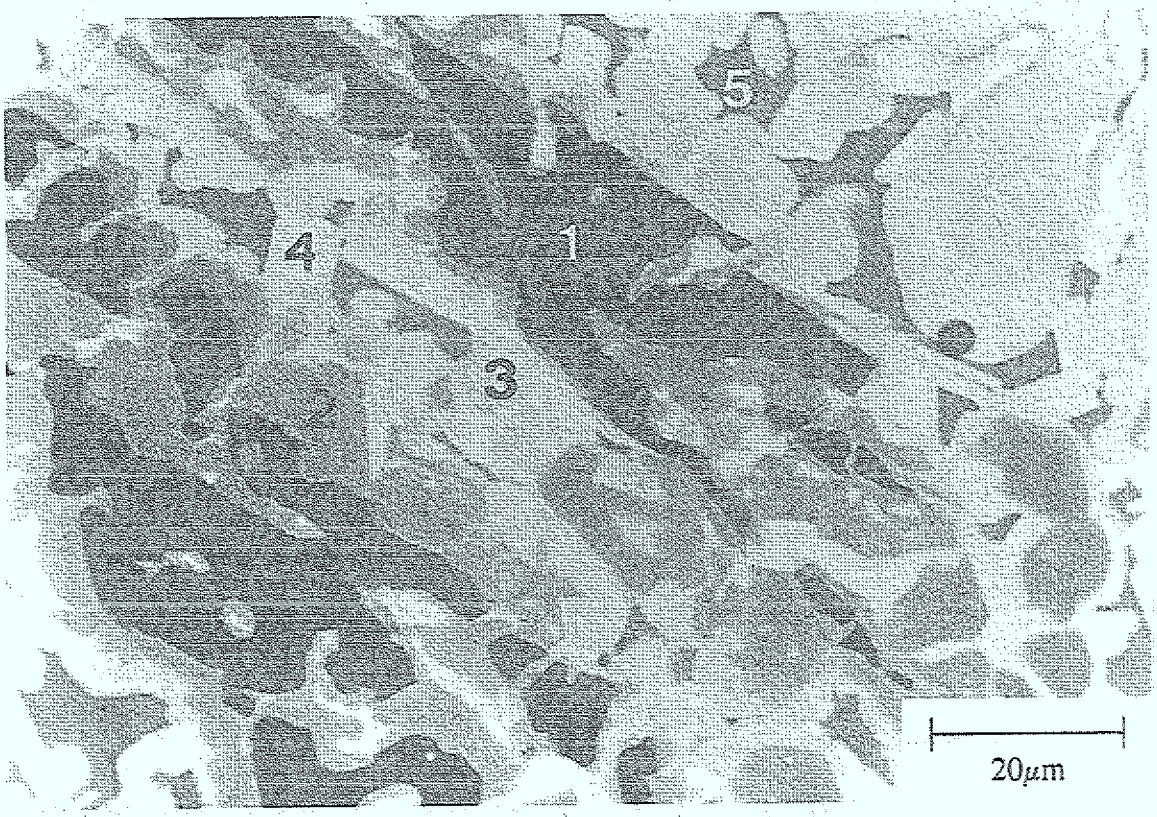


Abb. 5.24 REM-Aufnahme einer ca. 40 K bezüglich T_L unterkühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Fe [at.%]	Phase
1	72.4	4.9	22.7	λ
2	65.7	20.3	14.0	I
3	55.2	34.8	9.9	τ
4	50.6	48.4	1.0	AlCu
5	67.9	31.3	0.8	Al_2Cu

Tabelle 5.11 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.24 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

5.2.4 Form der Dendriten

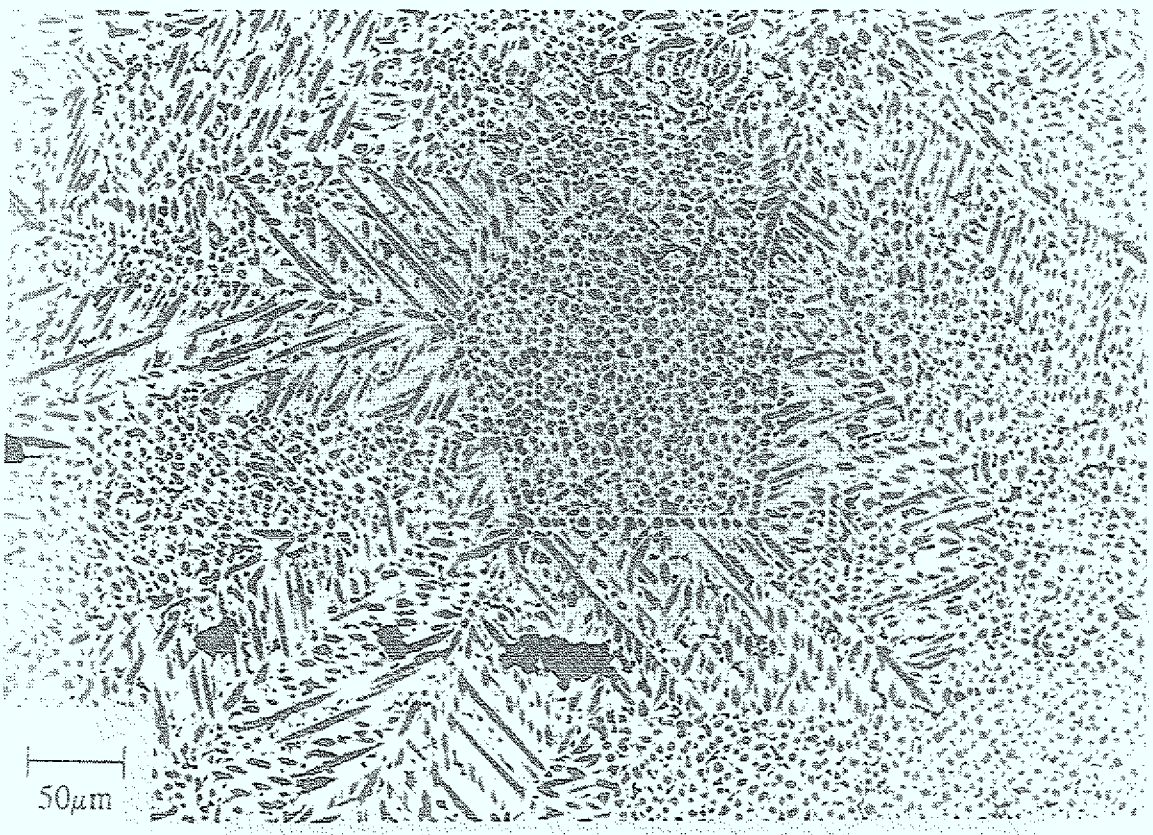


Abb. 5.25 REM-Aufnahme einer bei T_N=1055 K (ΔT^I=45 K) erstarrten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe. Die 5-zählige Symmetrie der I-Phase schlägt sich in der Wachstumsrichtung der Dendriten nieder.

Abb 5.25 zeigt das REM-Bild einer bei T_N=1055 K (ΔT^I=45 K) erstarrten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe. Bemerkenswert ist, daß in diesem dendritischen Gefüge Strukturen mit 5-zähliger Symmetrie existieren. In der Mitte von Abb 5.25 ist deutlich ein "gepunktetes" Fünfeck, erkennbar. Die runden dunklen Flecken werden offenbar von Dendritenseitenarmen erzeugt, die auf den Betrachter zulaufen und dabei die Schnittebene durchkreuzen. An den Ecken dieses Fünfecks sind Dendriten erkennbar, deren Stämme Winkel von 72° einschließen. Die Seitenarme dieser Dendriten zeigen ebenfalls Wachstumsrichtungen, in denen sich die 5-zählige Symmetrie widerspiegelt. Offensichtlich schlägt sich die 5-zählige Ikosaedersymmetrie der quasikristallinen Phase in den Wachstumsrichtungen der Dendritenarme nieder. Ähnliche Strukturen wie die in Abb. 5.25 gezeigte Struktur, allerdings mit deutlich geringeren Abmessungen von einigen 10 μm, wurden auch in elektronenstrahlgeschmolzenen Al-Mn Proben beobachtet [210,32]. Derartige Strukturen können dadurch erklärt werden, daß die Dendritenarme vom Nukleationspunkt ausgehend entlang der insgesamt 10 dreizähligen Symmetrieachsen der ikosaedrischen Phase wachsen [210,32].

In einigen Proben (siehe Abb. 5.26) konnte darüber hinaus eine Facettierung der Dendriten (im gezeigten Ausschnitt nur ansatzweise an den blütenförmigen Strukturen erkennbar, jedoch an anderen Stellen deutlicher ausgeprägt) beobachtet werden, in der sich ebenfalls die 5-zählige Symmetrie der I-Phase wiederspiegelt.

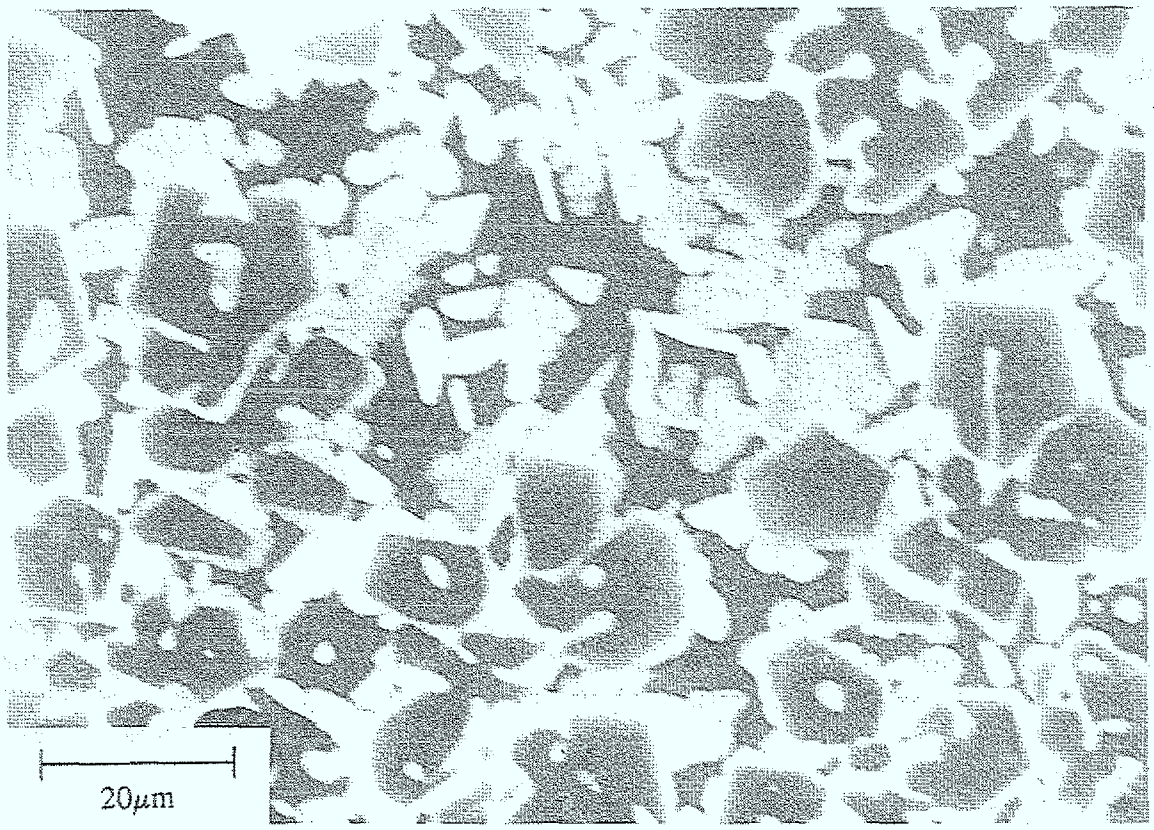


Abb. 5.26 REM-Aufnahme einer bei ca. 1090 K (ΔT_L^I=10 K) erstarrten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe. Die aus I-Phasen bestehenden Dendriten zeigen eine Facettierung.

Derartige Effekte, bei denen sich die Struktur eines Kristalls bzw. eines Quasikristalls in der äußeren Morphologie der Phase niederschlägt, werden häufig beobachtet (Korrespondenzprinzip [211]). Sie rühren von der Anisotropie des Kristalls bzw. des Quasikristalls her.

Auf Grund der Kristallanisotropie ist z.B. die Packungsdichte verschiedener Ebenen unterschiedlich [4]. Da die Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase bei dicht gepackten Ebenen geringer ist als bei weniger dicht gepackten Ebenen, ist die Grenzflächenenergie entsprechend der Kristallanisotropie orientierungsabhängig. Durch Ausbildung einer facettierten Struktur kann somit die Grenzflächenenergie minimiert werden. Zudem können sich bei Wachstumsprozessen die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Ebenen als Folge einer unterschiedlichen Anlagerungskinetik unterscheiden [226]. Eine solche Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten kann ebenso eine Facettierung hervorgerufen.

Im System Al-Cu-Fe wurden vergleichbare Facettierungen auch von anderen Autoren beobachtet, z.B. bei der Zucht von größeren Einquasikristallen. Die Einquasikristalle hatten die äußere Morphologie von Pentagon-Dodekaedern [19]. Auch in Al-Cu-Fe-Proben, die im Lichtbogenofen erstarrt sind, wurden dodekaedrische Formen der ikosaedrischen Quasikristalle festgestellt [206].

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die Symmetrie der Gefügemorphologie in einem REM-Bild nur dann so gut erkennbar ist wie in Abb. 5.25 und 5.26, wenn die Schnittebene der Probe (annähernd) senkrecht zu einer Symmetrieachse steht. Da dies beim willkürlichen Zersägen der Probe in der Regel nicht der Fall ist, können die Symmetrien der Gefügemorphologie meist nicht direkt im Gefügebild erkannt werden.

5.3 Unterkühlungsexperimente an Al-Cu-Co

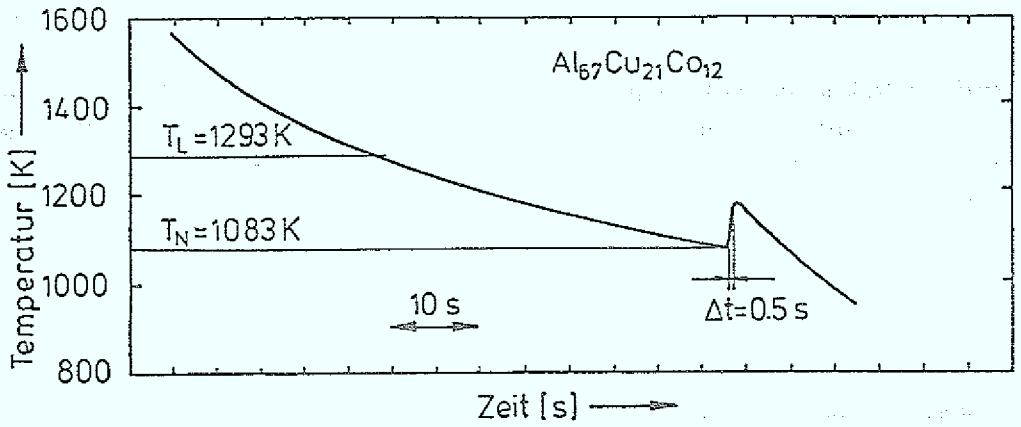
Das Unterkühlungsverhalten von Al-Cu-Co-Schmelzen wurde an Proben der Zusammensetzungen $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ und $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ untersucht. Wie die DTA-Untersuchungen gezeigt haben, erstarrt bei der ersten Zusammensetzung an der Liquidustemperatur der Legierung die D-Phase, so daß die primäre Erstarrung der D-Phase auf jeden Fall sichergestellt ist. Bei den anderen Zusammensetzungen erstarrt an der Liquidustemperatur der Legierung bei konventioneller Erstarrung üblicherweise die ß-Phase primär, wobei die Differenz zwischen Liquidustemperatur der Legierung und der der D-Phase bei $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ 15 K und bei $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ 150 K beträgt. Bei diesen Zusammensetzungen herrscht, sofern eine Unterkühlung unter die Liquidustemperatur der D-Phase erreicht werden kann, eine unterschiedlich starke Konkurrenz zwischen D- und ß-Phase.

5.3.1 Maximale Unterkühlbarkeit

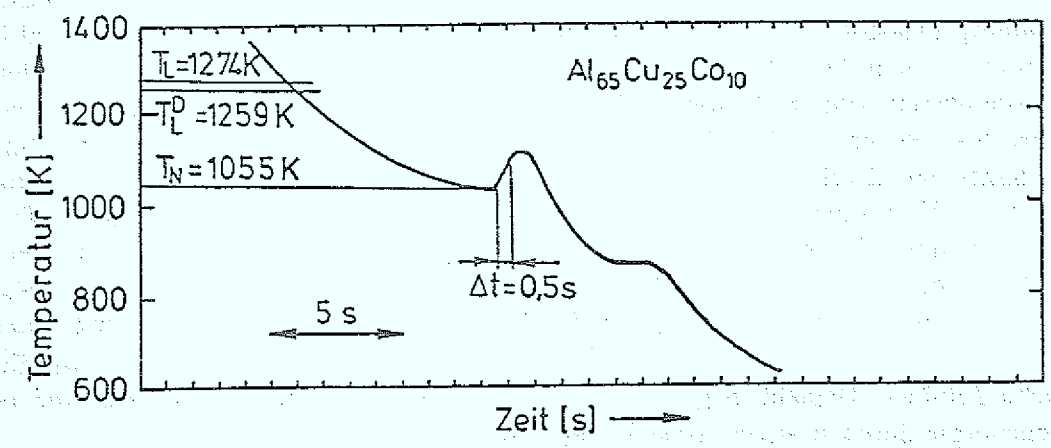
In Abb. 5.27 sind Temperatur-Zeit-Profile von Unterkühlungsexperimenten zusammengestellt, in denen eine maximale Unterkühlung an Proben der Zusammensetzung $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ (a), $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ (b) und $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ (c) erreicht wurde. Diese maximalen Unterkühlungen konnten, wie auch bei Al-Cu-Fe, mehrfach im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm$10 K) reproduziert werden, und zwar sowohl an der gleichen Probe als auch an anderen Proben gleicher Zusammensetzung.

Die Kurven ähneln denen, die im Legierungssystem Al-Cu-Fe (vgl. Abschnitt 5.2.1) gemessen wurden. Jedoch sind die gemessenen Unterkühlungen deutlich größer als im System Al-Cu-Fe. Im Falle von $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ wurde eine maximale Unterkühlung von ΔT^D=210 K bezüglich der Liquidustemperatur der D-Phase (die hier identisch mit der Liquidustemperatur der Legierung ist (vgl. 5.1.2)) gemessen. Dies entspricht einer relativen Unterkühlung $\Delta T^D/T_L{}^D$=0.16. Die $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe konnte bezüglich der Liquidustemperatur der dekagonalen quasikristallinen Phase um ΔT^D=205 K unterkühlt werden (relative Unterkühlung $\Delta T^D/T_L{}^D$=0.16), bezüglich der Liquidustemperatur der Legierung, bei der während konventioneller Erstarrung die ß-Phase gebildet wird, sogar um ΔT=220 K (relative Unterkühlung $\Delta T/T_L$=0.17). Ähnlich ist auch das Unterkühlungsverhalten der $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe. Hier wurde eine etwas geringere Unterkühlung von ΔT^D=190 K bezüglich der Liquidustemperatur der D-Phase erreicht (relative Unterkühlung $\Delta T^D/T_L{}^D$=0.15). Die Unterkühlung bezüglich der Liquidustemperatur der ß-Phase betrug bei dieser Probe $\Delta T^ß$=340 K, was einer relativen Unterkühlung $\Delta T^ß/T_L{}^ß$=0.24 entspricht.

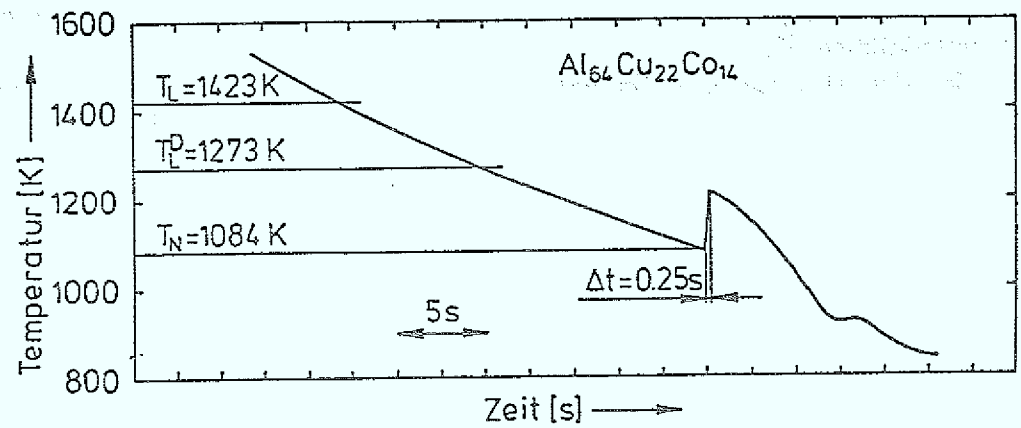
Die in einigen Temperatur-Zeit-Profilen bei niedrigeren Temperaturen auftretenden Plateaus sind auf die Erstarrung von Niedertemperaturphasen zurückzuführen.



a.)



b.)



c.)

Abb. 5.27 Temperatur-Zeit-Profile von Levitationsexperimenten, in denen maximale Unterkühlungen an Al-Cu-Co-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung erreicht wurden.
a.) $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$, b.) $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ und c.) $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$.

5.3.2 Charakterisierung der maximal unterkühlten Al-Cu-Co-Proben

Die maximal unterkühlten Al-Cu-Co-Proben wurden analog zu den Al-Cu-Fe-Proben durch REM-, TEM-, Röntgenbeugungs- und DTA-Untersuchungen charakterisiert. Wie auch bei den Al-Cu-Fe-Proben ist für die Interpretation der Ergebnisse entscheidend, welche Phase primär aus der unterkühlten Schmelze gebildet wurde. Daher galt bei der Untersuchung der maximal unterkühlten Proben besonderes Augenmerk der Analyse der Phasenselektion bei der Erstarrung.

5.3.2.1 REM-Untersuchungen

Die REM-Aufnahme (Abb. 5.28) der maximal unterkühlten $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Probe zeigt ein dendritisches Gefüge. Die Dendriten bestehen aus der D-Phase, wie die Konzentrationsbestimmung (Tabelle 5.12) zeigt. Bemerkenswert ist die Anordnung der bei niedrigeren Temperaturen gebildeten Phasen, die die Dendritenarme umhüllen. Man erkennt Bereiche mit Durchmessern von ca. 40 μm, in denen neben der D-Phase vorwiegend die helle τ-Phase existiert. Sie sind von dunklen Bereichen unterbrochen, in denen die Niedertemperaturphase Al_2Cu sowie ein Al-reiches Eutektikum (vermutlich Al-Al_2Cu), dessen lamellare Struktur nur bei stärkerer Vergrößerung erkennbar ist, anzutreffen sind. Die Dendritenarme der D-Phase laufen quer durch den gesamten in Abb. 5.28 gezeigten Ausschnitt und durchkreuzen dabei die unterschiedlichen Probenbereiche. Offensichtlich wurden die aus D-Phase bestehenden Dendriten primär aus der unterkühlten Schmelze gebildet. Die sekundär aus der Restschmelze erstarrte τ-Phase umhüllt die Dendriten nicht vollständig, sondern hat inselförmige Bereiche gebildet. Ursache hierfür ist vermutlich das Bestreben des Systems, die Grenzflächenenergie durch Bildung kompakterer Bereiche zu minimieren.

Abb. 5.29 zeigt das Gefüge einer maximal unterkühlten $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe. Auch hier sind Dendriten bestehend aus D-Phase erkennbar, die primär erstarrt sind. Die weitere Abfolge der bei niedrigeren Temperaturen gebildeten Phasen ist identisch mit der der maximal unterkühlten $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Probe.

Auch bei der $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe (Abb. 5.30) zeigt sich ein vergleichbares Verhalten. Wieder ist die D-Phase primär unter Bildung von Dendriten erstarrt, gefolgt von der τ-Phase und Al_2Cu. Die schwarzen Bereiche sind Poren.

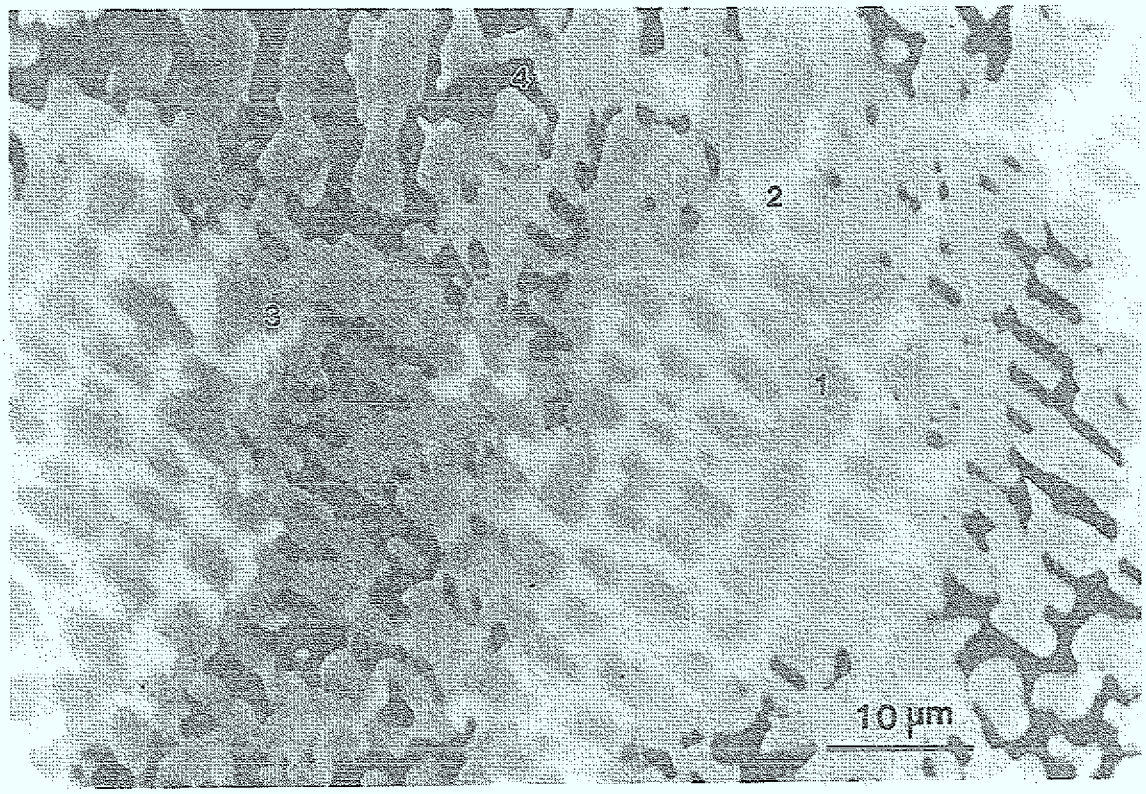


Abb. 5.28 REM-Bild des Gefüges der maximal unterkühlten $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.27a gezeigt wurde.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Co [at.%]	Phase
1	67.7	15.4	16.8	D
2	59.7	33.6	6.7	τ
3	66.1	32.9	1.0	Al_2Cu
4	85.6	12.1	1.5	Al-Al_2Cu Eut.

Tabelle 5.12 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.28 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

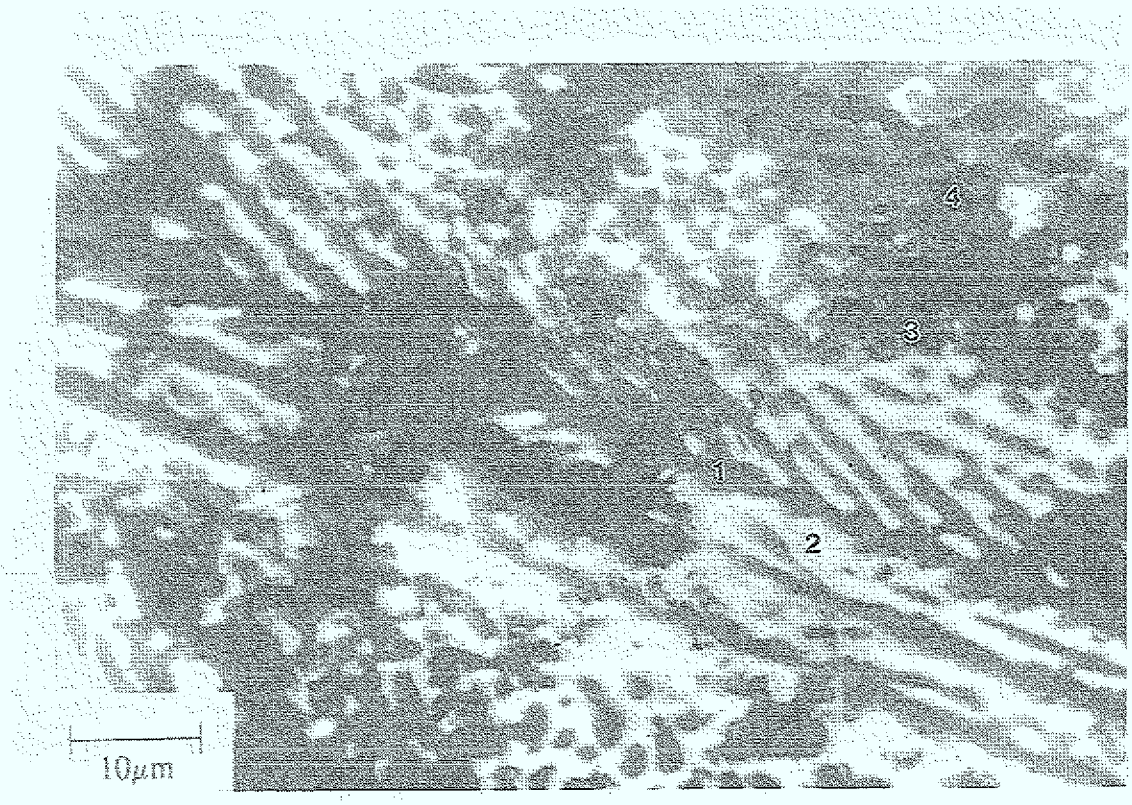


Abb. 5.29 REM-Bild des Gefüges der maximal unterkühlten $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.27b gezeigt wurde.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Co [at.%]	Phase
1	67.0	16.4	16.7	D
2	57.5	35.6	6.9	τ
3	67.3	32.2	0.5	Al_2Cu
4	81.5	17.4	1.0	Al-Al_2Cu Eut.

Tabelle 5.13 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.29 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

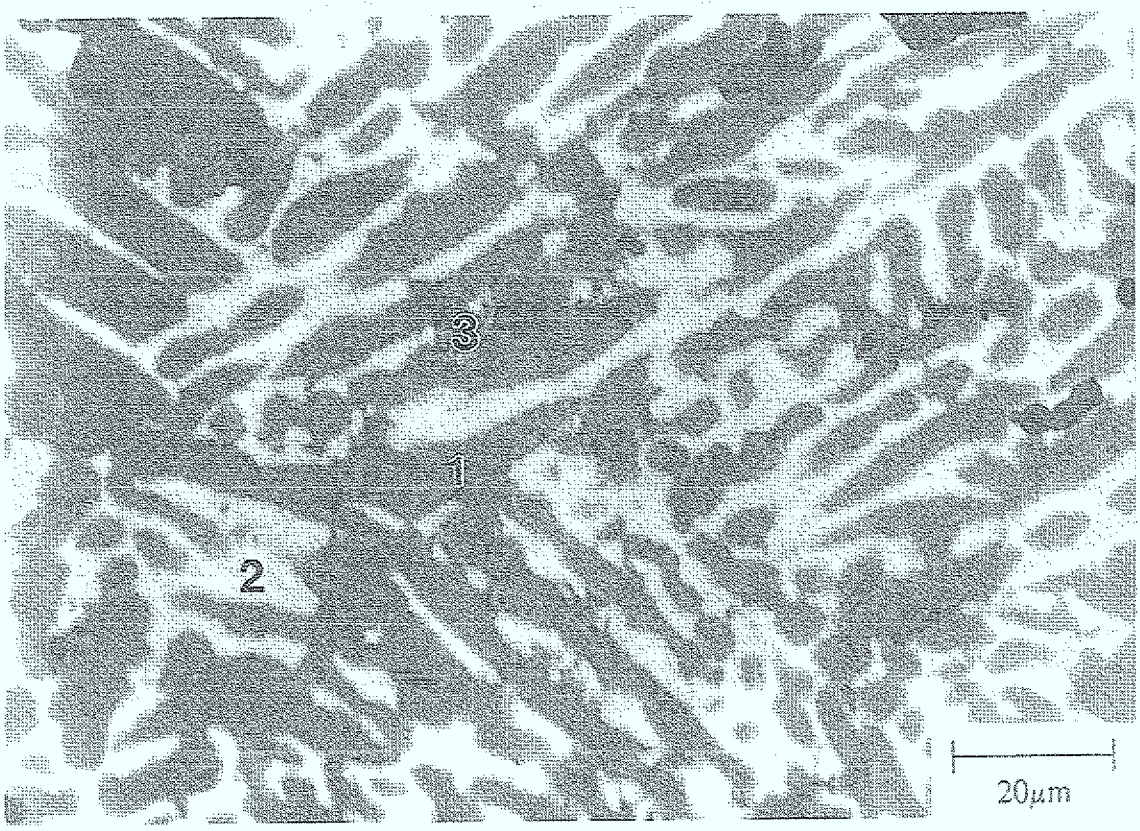


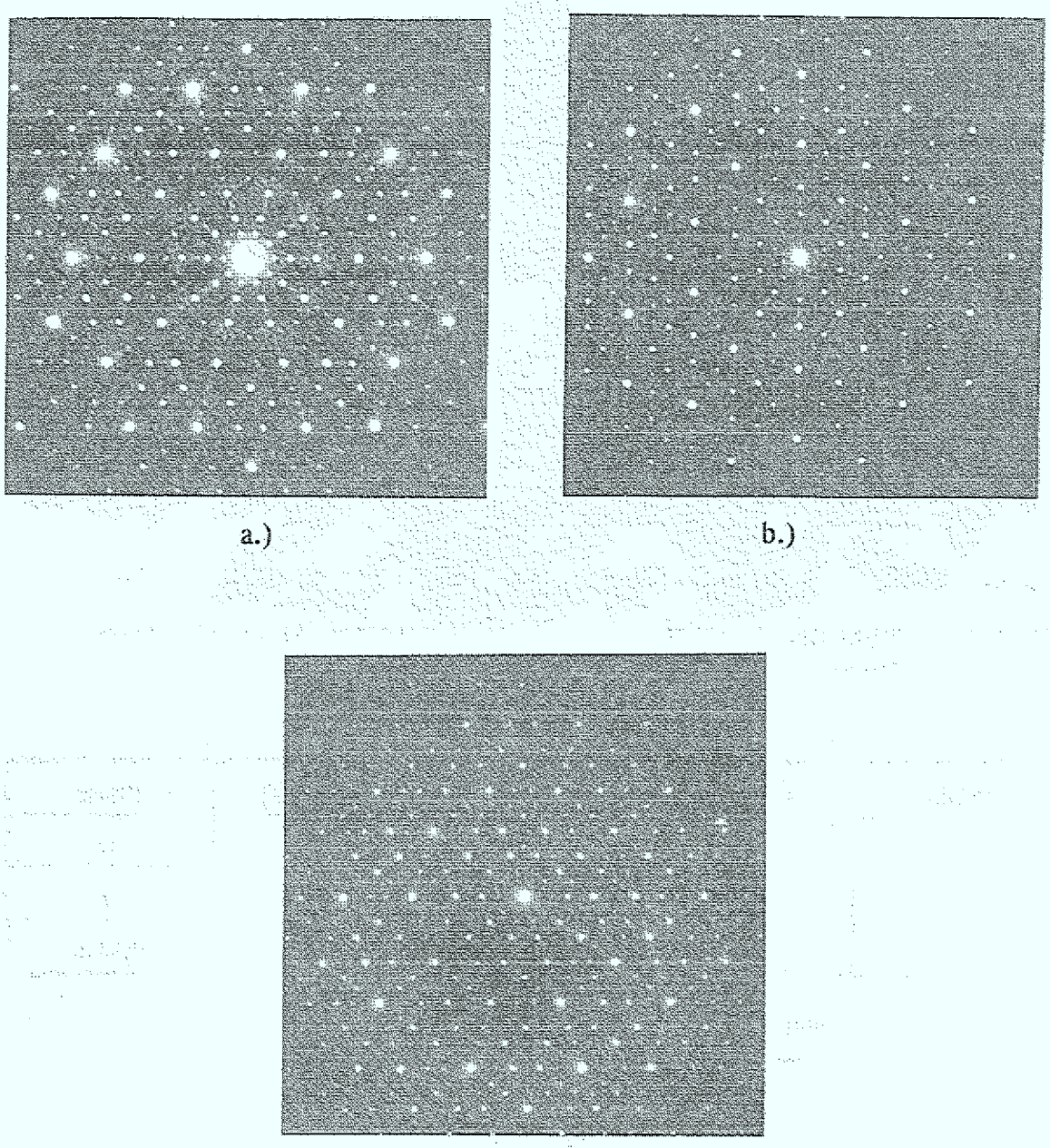
Abb. 5.30 REM-Bild des Gefüges der maximal unterkühlten $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.27c gezeigt wurde.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Co [at.%]	Phase
1	66.6	14.5	18.9	D
2	56.5	35.8	7.7	τ
3	66.9	32.5	0.6	Al_2Cu

Tabelle 5.14 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.30 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

5.3.2.2 TEM-Untersuchungen

Wie auch bei den Al-Cu-Fe-Proben wurden die REM-Untersuchungen von TEM-Untersuchungen begleitet. Zur Indizierung der Elektronenbeugungsreflexe der D-Phase wurde dabei das Schema von Kek [212,213] verwendet, bei dem die Reflexe durch fünf Indizes (hklmn) charakterisiert werden.



a.) b.)

c.)

Abb. 5.31 TEM-Beugungsbilder der 10-zähligen Achse der D-Phase, gewonnen an den maximal unterkühlten Proben, deren Temperatur-Zeit-Profile in Abb. 5.27 gezeigt wurden. a.) $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$, b.) $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ und c.) $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$.

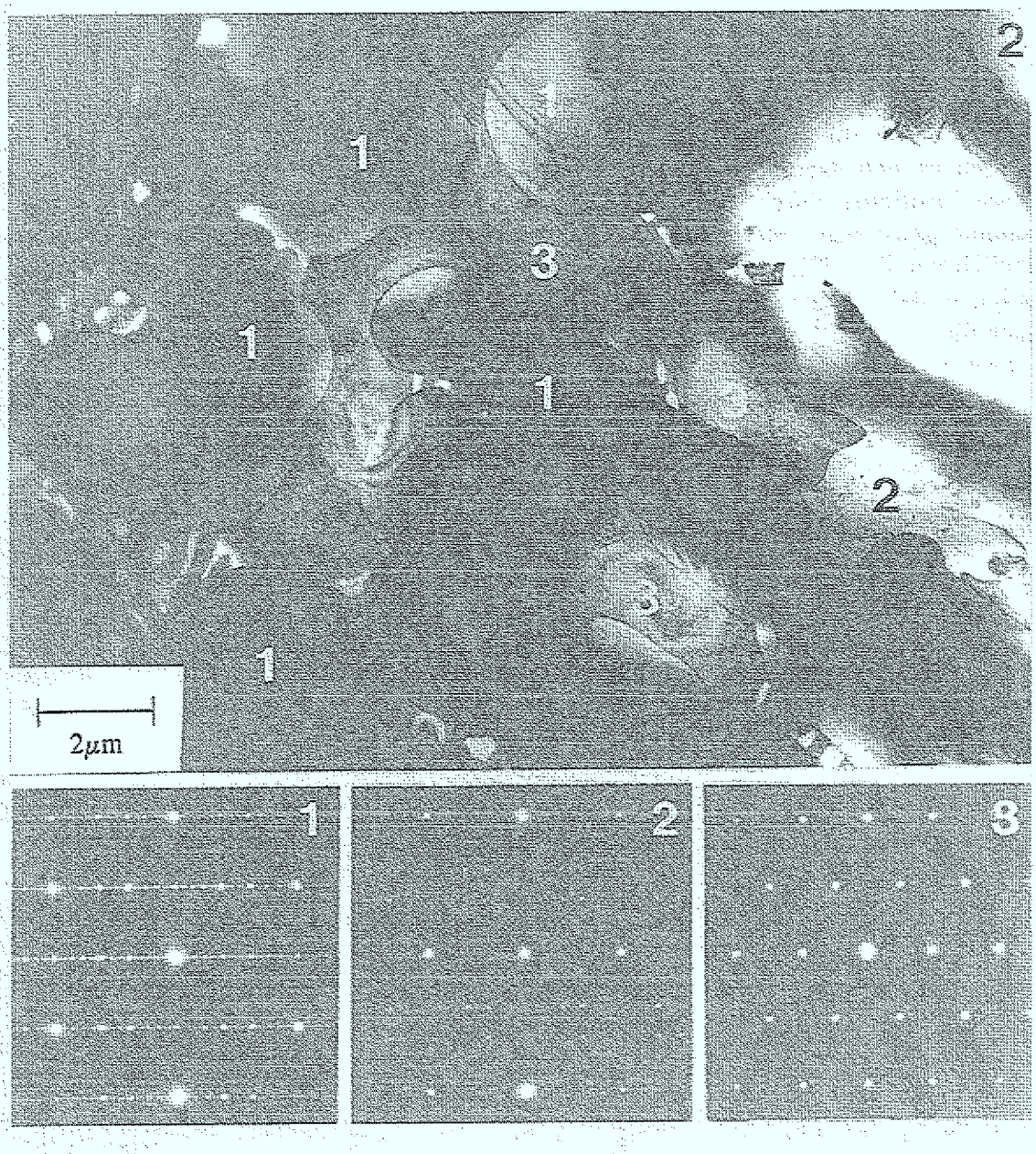


Abb. 5.32 TEM-Hellfeldbild gewonnen an einer maximal unterkühlten $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Probe. Die Nebenbilder zeigen Elektronenbeugungsbilder, die an verschiedenen Bereichen der Probe beobachtet wurden.

Abb. 5.31 zeigt an den drei maximal unterkühlten Al-Cu-Co-Proben gewonnene Elektronenbeugungsbilder der zehnzähligen [00001]-Zonenachse der D-Phase. Die Bilder weisen eine perfekte 10-zählige Symmetrie und scharfe Reflexe auf. Die TEM-Untersuchungen bestätigen somit die Bildung der dekagonalen Phase während der Erstarrung der Proben. Bei genauerer Betrachtung der Beugungsbilder sind die scharfen Reflexe von einer schwachen, diffusen Intensität im Hintergrund umgeben, die ihrerseits eine 10-zählige Symmetrie aufweist. Die genaue Ursache solcher diffusen Intensitäten ist bislang ungeklärt.

Im TEM-Hellfeldbild (Abb. 5.32), welches an der $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Probe gewonnen wurde,

sind deutlich Bereiche unterschiedlichen Kontrasts erkennbar, die durch Elektronenbeugung auf ihre Struktur hin untersucht wurden. Die zugehörigen Beugungsbilder sind in Abb. 5.32 als Nebenbilder abgebildet. Bei den dunklen Bereichen (1) handelt es sich offensichtlich um die D-Phase, wie das zugehörige Beugungsbild der [001$\bar{1}$0]-Zonenachse zeigt. Eine der Phasen, die an die quasikristalline Phase grenzen, ist eine τ-Phase (2). Im vorliegenden Fall handelt es sich dabei um die τ_{13}-Phase, welche sich durch Übergitterreflexe auszeichnet, deren Positionen durch Teilen des reziproken (111)-Gittervektors in 13 gleichlange Abschnitte gewonnen werden können (vgl. [39]). Die einzelnen Übergitterreflexe sind dabei, ähnlich wie in [192], abhängig von der jeweiligen Probenstelle unterschiedlich stark ausgeprägt, so daß einige dieser Reflexe teilweise nicht sichtbar sind. Neben der τ-Phase grenzen auch die intermetallische Niedertemperaturphase Al_2Cu (3) (Beugungsbild der [111]-Zonenachse) sowie ein Bereich, dessen Struktur der eines Eutektikums ähnelt, an die D-Phase. Eine Phase aus diesem Bereich konnte durch Elektronenbeugung als Al_2Cu identifiziert werden, so daß es sich wahrscheinlich um das auch in den REM-Untersuchungen beobachtete Eutektikum Al-Al_2Cu handelt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse der in Abschnitt 5.3.2.1 präsentierten REM-Untersuchung mit den hier gezeigten TEM-Untersuchungen übereinstimmen. Bei den TEM-Untersuchungen wurden durch Elektronenbeugung die gleichen Phasen identifiziert, wie bei den REM-Untersuchungen durch Konzentrationsmessung. Da im TEM-Hellfeldbild (Abb. 5.32) an einer Stelle die τ-Phase, an anderen Stellen Al_2Cu bzw. das Eutektikum an die D-Phase grenzten, befindet sich der in dieser Abbildung untersuchte Ausschnitt offenbar an der Grenze zwischen einem im REM-Bild "hellen" bzw. "dunklem" Bereich.

Wie auch bei den Al-Cu-Fe-Proben wurde bei den Al-Cu-Co-Proben an jeder untersuchten Stelle am Rand des Lochs die gleiche Orientierung der D-Phase beobachtet. Dies zeigt, daß die aus D-Phase bestehenden Dendriten (vgl. 5.3.2.1) unter Beibehaltung der Orientierung des Quasikristalls gewachsen sind.

Darüber hinaus existiert zwischen D-Phase und τ-Phase eine Orientierungskorellation. Abb. 5.33 zeigt exemplarisch an der $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe gewonnene Beugungsbilder der D-Phase in verschiedenen Orientierungen und die unter gleichen Kippwinkeln aufgenommenen Beugungsbilder der an die D-Phase angrenzenden τ_{13}-Phase. Es ist deutlich erkennbar, daß in den gezeigten Fällen eine Zonenachse der D-Phase mit einer Zonenachse der benachbarten τ_{13}-Phase zusammenfällt. Hierbei stimmt die Position einiger Reflexe in beiden Beugungsbildern überein. Die nach der D-Phase gebildete τ_{13}-Phase ist somit entweder mit einer an die D-Phase angepaßten Orientierung auf die D-Phase aufgewachsen, oder sie wurde durch eine peritektische Reaktion aus D-Phase und Restschmelze gebildet, bei der die Orientierung der umgewandelten D-Phase im wesentlichen beibehalten wurde. Eine solche Orientierungskorellation von τ- und D-Phase wurde auch in $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$- und $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$-Proben beobachtet, die einem Tiegel erstarrt wurden [203].

Bemerkenswert sind die an der $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$- (Abb. 5.33b) und der $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe (Abb. 5.34) in [1$\bar{2}$100]-Orientierung gewonnene Elektronenbeugungsbilder. Diese Beugungsbilder ähneln den von Grushko, Wittmann und Urban [44,204,214,215] an Co-reichen, wärmebehandelten $Al_{68}Cu_{11}Co_{21}$-Proben beobachteten Beugungsbildern der D-Phase in [1$\bar{2}$100]-Orientierung. Deutlich erkennbar sind quasiperiodische Reflexreihen mit ungeradem Index n. Diese Reflexe sind bei Proben mit mittlerem oder hohem Cu-Gehalt, z.B. bei $Al_{65}Cu_{15\text{-}20}Co_{20\text{-}15}$ [48,114,198], im Herstellungszustand üblicherweise ausgelöscht, wobei an den entsprechenden Stellen im Beugungsbild nur eine schwache, diffuse Streuung zu beobachten ist.

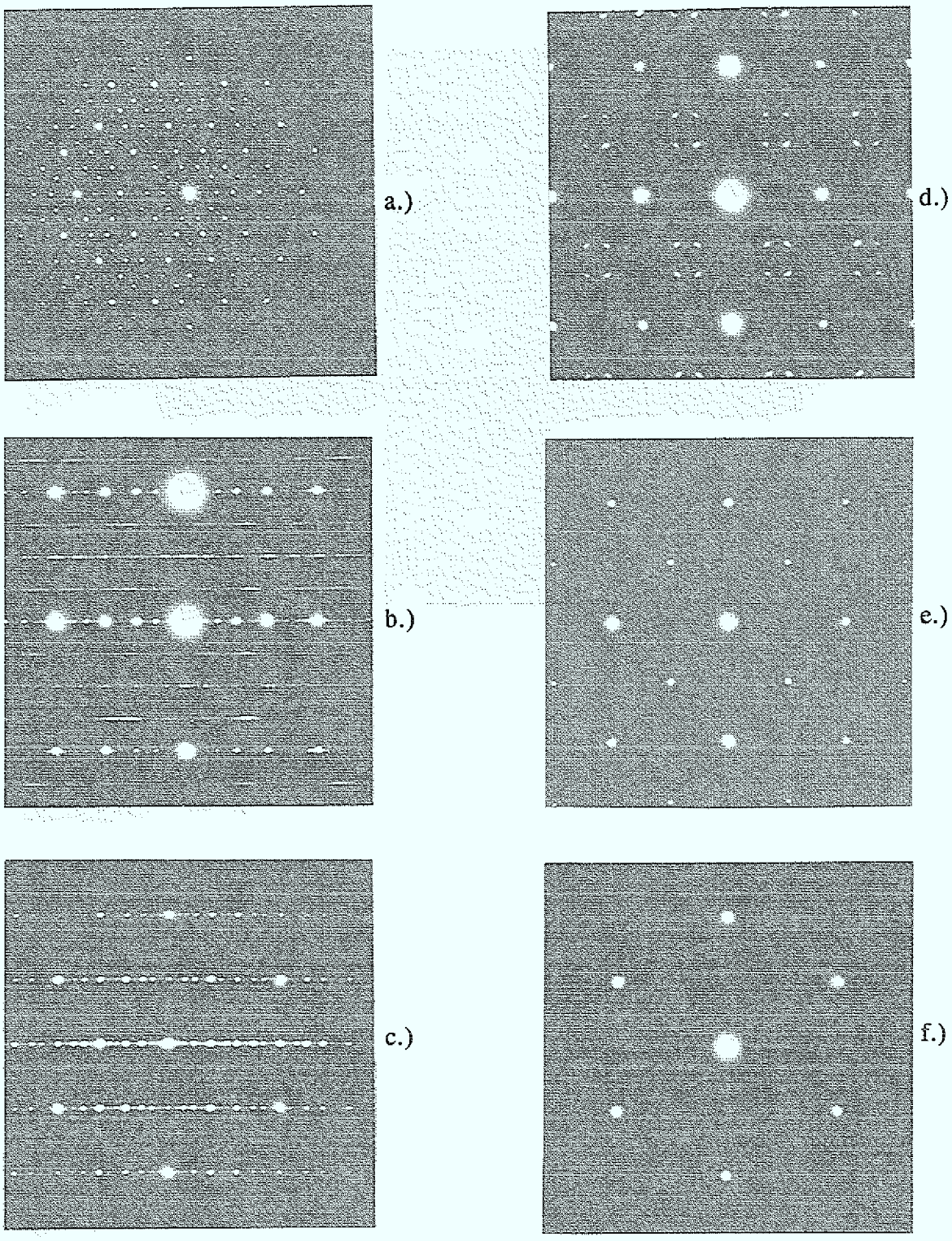


Abb. 5.33 Beugungsbilder der [00001]- (a), [$1\bar{2}100$]- (b) und [$001\bar{1}0$]-Zonenachse (c) der D-Phase in der $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe und unter gleichen Kippwinkeln an der angrenzenden τ_{13}-Phase aufgenommene Beugungsbilder der [110]- (d), [001]- (e) und [111]-Zonenachse (f).

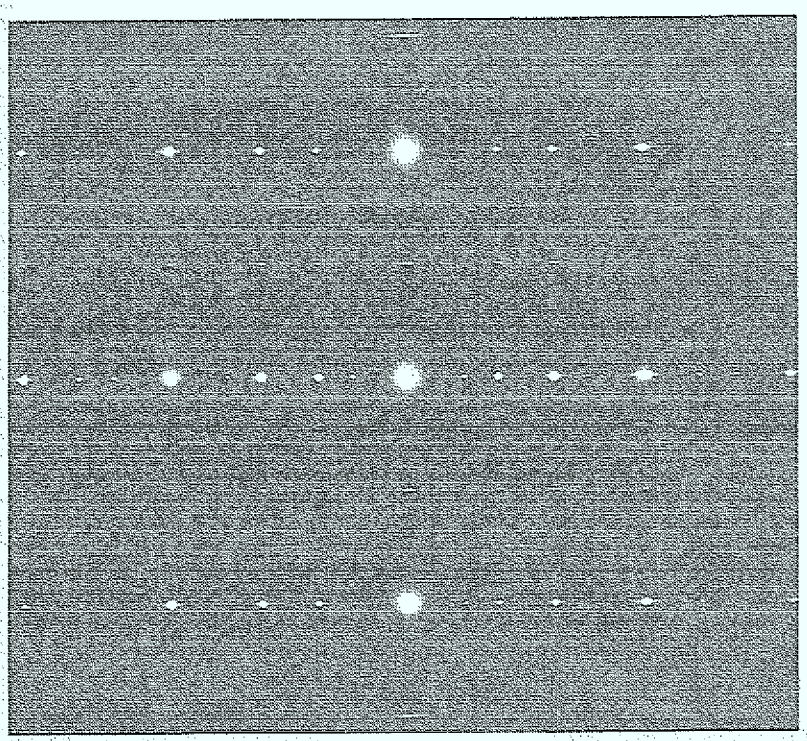


Abb. 5.34 TEM-Beugungsbild der $[1\bar{2}100]$-Zonenachse der maximal unterkühlten $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe.

5.3.2.3 Röntgenbeugungsuntersuchungen

An den maximal unterkühlten Al-Cu-Co-Proben wurden ebenfalls Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 5.35 dargestellt, während in Tabelle 5.15 die für einige starke Reflexe bestimmten Netzebenenabstände d sowie die relativen Intensitäten dieser Reflexe zusammengestellt sind. In allen drei Proben wurden die D-Phase (D), eine kubische Phase mit CsCl-Struktur (C), die wie bei Al-Cu-Fe prinzipiell die ß-Phase oder eine τ-Phase sein kann (wobei in den REM- und TEM-Untersuchungen nur die τ-Phase gefunden wurde), sowie Al_2Cu (o) nachgewiesen. Bei der $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe konnten nur schwache Al_2Cu-Reflexe festgestellt werden, die auf einen geringen Anteil dieser Phase hindeuten.

In allen Proben ist der (00002)-Reflex der D-Phase überlagert mit dem (110)-Reflex der CsCl-Phase. Die deutliche Überhöhung dieses Reflexes im Vergleich zur einphasigen Referenzprobe deutet somit auf einen vergleichsweise hohen Anteil der CsCl-Typ-Phase (τ-Phase) hin, der auch in den REM-Bildern (vgl. Abb. 5.28-5.30) festzustellen ist.

Die übrigen Intensitäten der D-Phasenreflexe weichen nur geringfügig von denen der Referenzprobe ab; die Netzebenenabstände sind im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\Delta 2\theta = 0.2°$) mit denen der Referenzprobe identisch.

Insgesamt gesehen stimmen die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen völlig mit den Ergebnissen der REM- und TEM-Untersuchungen überein.

	$Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$		$Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$		$Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$		Referenz[2]	
Reflex[1]	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I
D (10000)	3.797	36	3.785	34	3.800	38	3.781	43
D ($\bar{1}0\bar{1}\bar{1}0$)	3.426	13.1	3.413	18	3.424	12	3.419	10
D (00002)	2.061	90 [3]	2.054	74 [3]	2.061	86 [3]	2.064	17
D ($00\bar{1}\bar{1}1$)	2.041	100	2.036	100	2.042	100	2.037	100
D ($10\bar{1}00$)	1.997	15	1.994	18	1.998	15	1.999	24
C (100)	2.914	7	2.904	9	2.917	8	2.909	-
Al_2Cu (110)	4.289	33	4.282	25	4.300	10	4.287	-

Tabelle 5.15 Netzebenenabstände d und relative Intensitäten I der an den maximal unterkühlten Al-Cu-Co-Proben gemessenen 5 stärksten Reflexe der D-Phase, sowie des (100)-Reflexes der kubischen Phase mit CsCl-Struktur (C) und der (110)-Reflexes von Al_2Cu.

[1] Indizierung der Reflexe der D-Phase nach Kek [212,213].

[2] Angaben für die D-Phase nach [192] (an einphasigen dekagonalen Nadeln der Zusammensetzung $Al_{66}Cu_{17}Co_{17}$ gemessen), für die C-Phase nach [192] und für Al_2Cu aus den Gitterparametern [186] berechnet.

[3] Reflex überlagert mit dem (110)-Reflex der kubischen Phase mit CsCl-Struktur (τ).

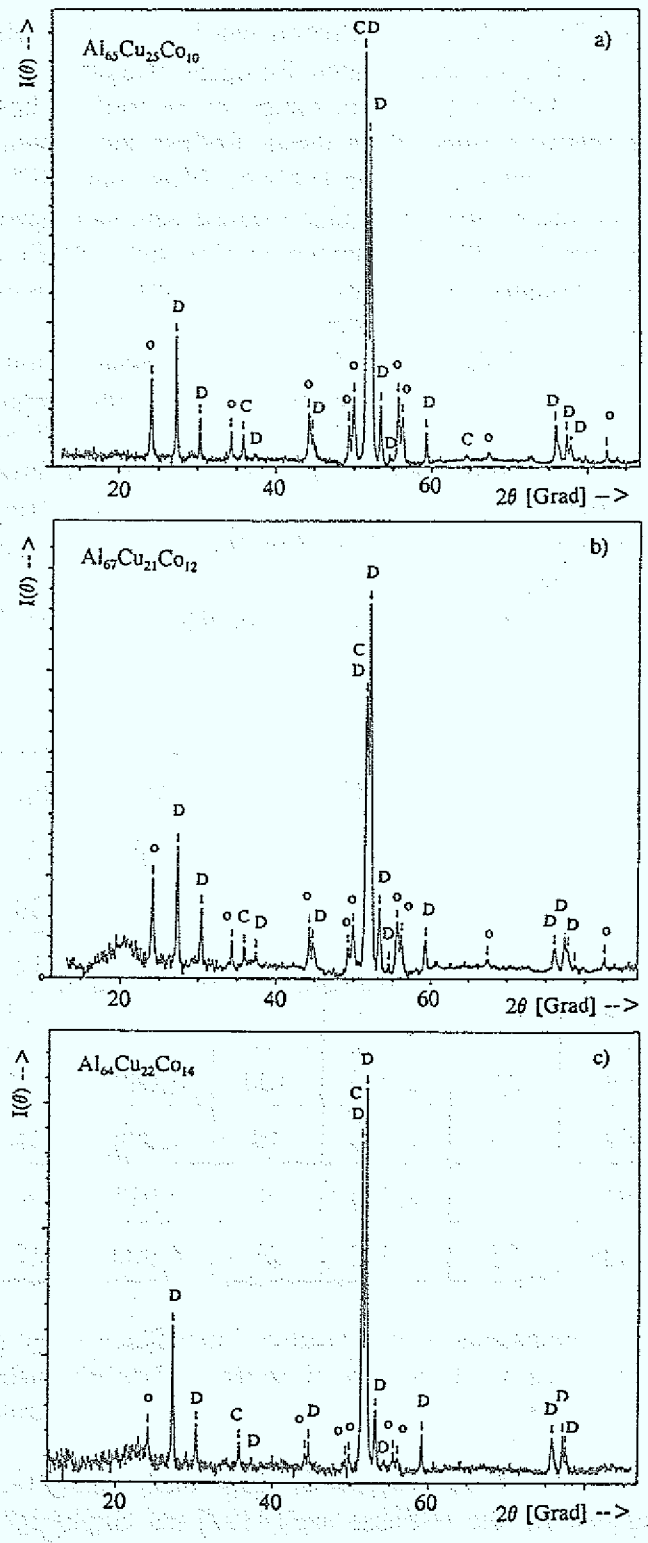


Abb. 5.35 Röntgenbeugungsbilder der maximal unterkühlten Al-Cu-Co-Proben a.) $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$, b.) $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ und c.) $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ D: D-Phase, C: kubische Phase (CsCl-Typ) und o: Al_2Cu.

5.3.2.4 DTA-Untersuchungen

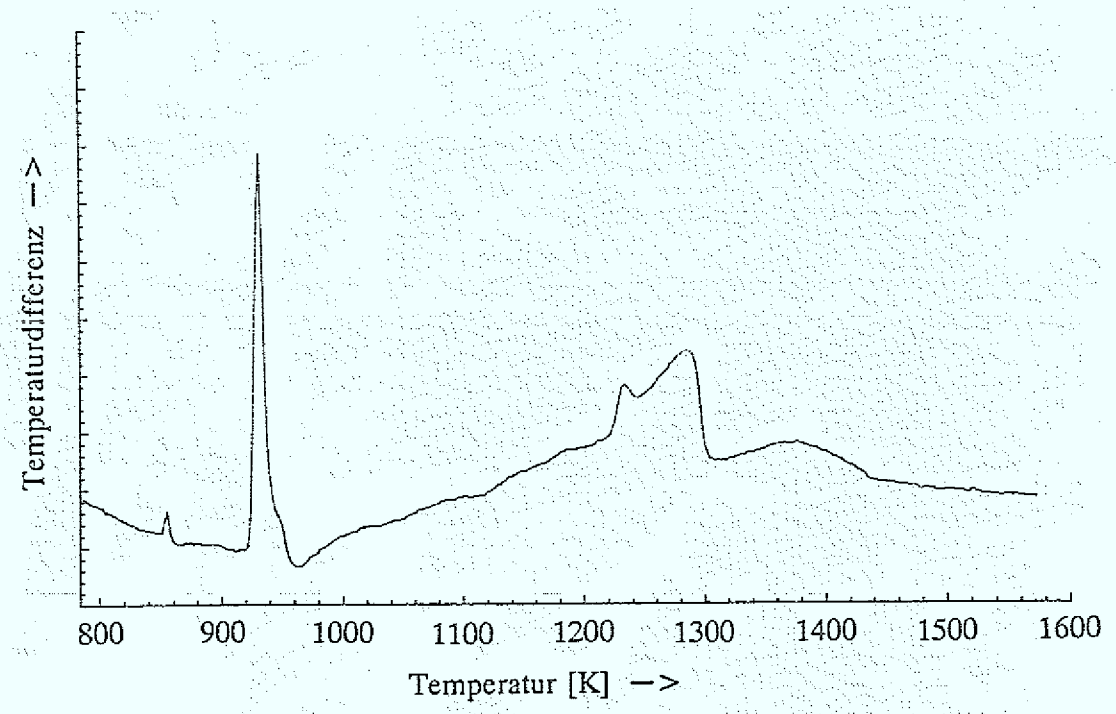


Abb. 5.36 DTA-Aufheizkurve gewonnen an der maximal unterkühlten $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe, deren Temperatur-Zeit-Profil in Abb. 5.27c gezeigt wurde.

Die maximal unterkühlte $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe wurde mit DTA untersucht. Die erste Aufheizkurve ist in Abb. 5.36 dargestellt. Das Verhalten ähnelt dem an der maximal unterkühlten $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe beobachteten Verhalten (vgl. 5.2.2.4). Bei 845 K ist eine kleine Wärmetönung erkennbar, die auf das Aufschmelzen der Niedertemperaturphase Al_2Cu zurückzuführen sein dürfte (vgl. Phasendiagramm von Al-Cu [176]). Das ausgeprägte Maximum bei 920 K kann, aus den gleichen Gründen wie das entsprechende Maximum bei der Al-Cu-Fe-Probe, dem Aufschmelzen einer τ-Phase zugeschrieben werden, die auch hier (vgl. 5.3.2.2 und 5.3.2.3) in beträchtlichem Umfang vorliegt. Dieser Umwandlungstemperatur entspricht wiederum ein Plateau im Temperatur-Zeit-Profil (Abb. 5.27c). Grushko [181] berichtet, daß die Schmelztemperatur der τ'-Phase in einer $Al_{56}Cu_{39}Co_5$-Probe unterhalb von 1003 K liegt, was mit der hier bestimmten Umwandlungstemperatur konform ist. Die Wärmetönung, die in einem breiten Temperaturbereich unterhalb von 1300 K erkennbar ist, entspricht dem Aufschmelzen bzw. der peritektischen Umwandlung von D-Phase. Das anschließende Meßsignal bei höheren Temperaturen ist (ebenfalls völlig analog zur $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe) bedingt durch das Aufschmelzen der während des Aufheizens durch die peritektische Reaktion erzeugten ß-Phase.

Die DTA-Untersuchungen zeigen somit das auf Grund der anderen Untersuchungen zu erwartende Verhalten.

5.3.3 Phasenselektion und Gefügemorphologie als Funktion der Unterkühlung

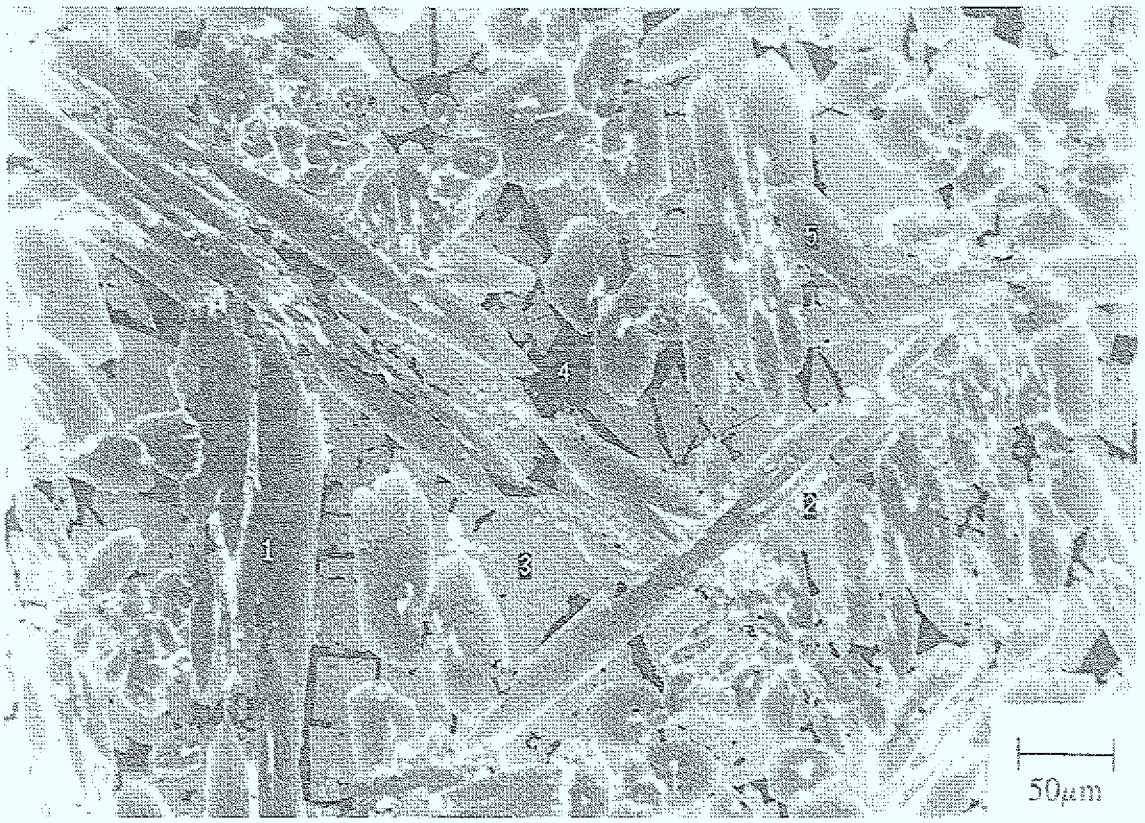


Abb. 5.37 REM-Aufnahme einer in der Kalttiegel-Anlage erstarrten $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Probe.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Co [at.%]	Phase
1,5	69.3	9.4	21.3	D
2	60.8	34.3	4.9	τ
3	68.3	30.9	0.7	Al_2Cu
4	83.6	15.3	1.1	Al-Al_2Cu Eut.

Tabelle 5.16 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.37 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

Zum Vergleich mit dem in Kapitel 5.3.2 gezeigten Gefüge einer maximal unterkühlten $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Probe wird in Abb. 5.37 das Gefüge einer in der Kalttiegelanlage erstarrten und durch den Kontakt zu den Tiegelwänden kaum unterkühlten Probe gleicher Zusammensetzung gezeigt. Auf Grund der geringen Unterkühlung liegt kein dendritisches Gefüge vor.

Die D-Phase ist auch hier primär erstarrt und bildet längliche Körner. Diese Körner sind von einer dünnen Schicht τ-Phase umhüllt, die sekundär erstarrte. Verglichen mit der tief unterkühlten Probe (Abb. 5.28) ist der Phasenanteil der τ-Phase deutlich geringer. Nach der Erstarrung der τ-Phase wurden schließlich die intermetallische Niedertemperaturphase Al_2Cu sowie das Eutektikum Al-Al_2Cu gebildet.

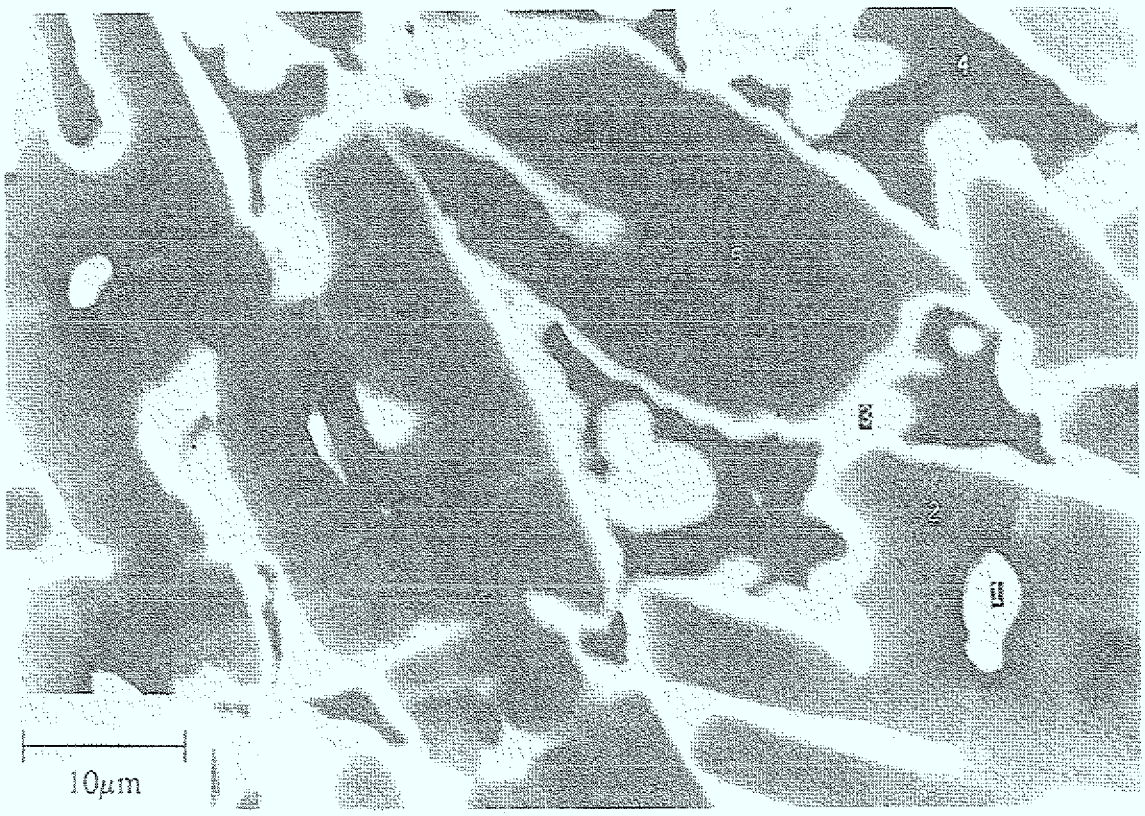


Abb. 5.38 REM-Aufnahme einer kaum unterkühlten $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Co [at.%]	Phase
1	55.3	21.7	23.1	ß
2,5	65.7	15.3	19.0	D
3	57.5	34.5	8.0	τ
4	66.7	32.0	1.3	Al_2Cu

Tabelle 5.17 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.38 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

Während bei Legierungen der Zusammensetzung $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ an der Liquidustemperatur direkt die quasikristalline D-Phase gebildet wird, erstarrt in gering unterkühlten Proben der Zusammensetzungen $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ und $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ primär die kubische ß-Phase. Dies zeigen Abb. 5.38 und 5.39, in denen deutlich weiße Kerne aus ß-Phase erkennbar sind, die sich innerhalb der sekundär um sie herum gewachsenen D-Phase befinden. Die Gestalt der Phasengrenzfläche (schwarzer Al-armer Rand um die ß-Phase) ist ein Hinweis auf eine peritektische Reaktion zwischen ß-Phase und Restschmelze unter Bildung von D-Phase.

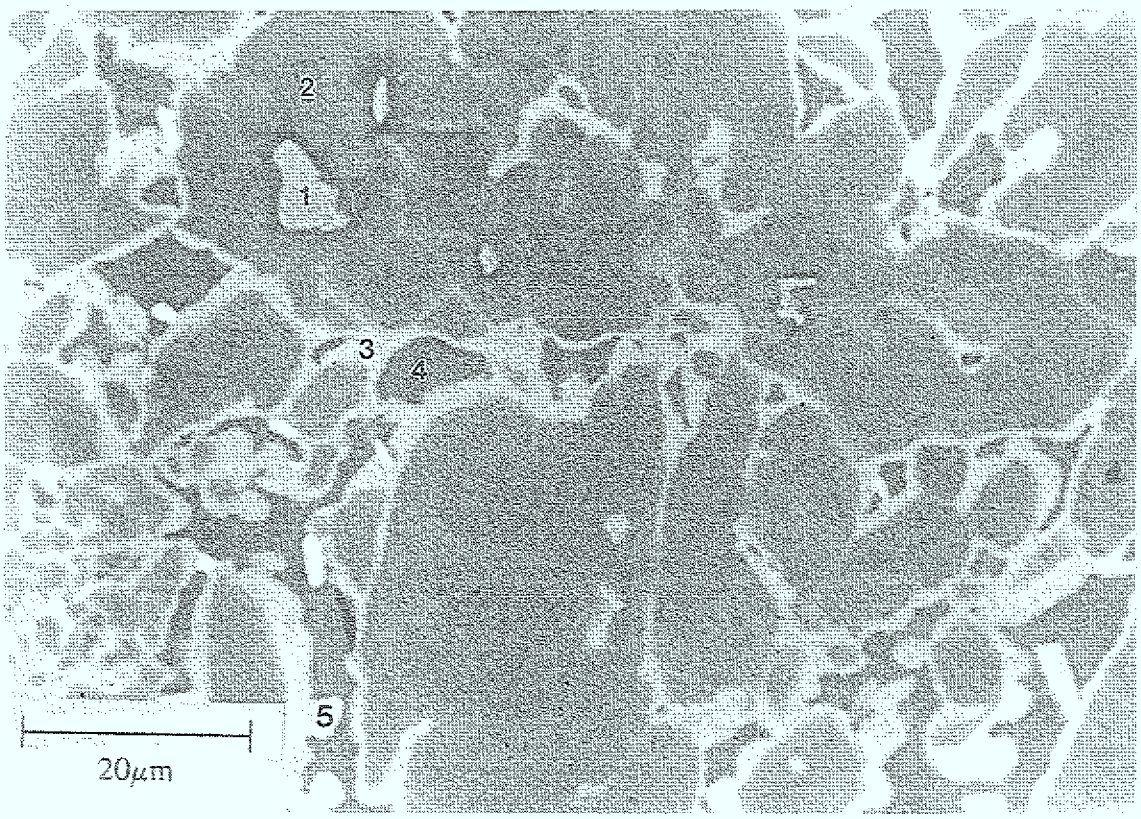


Abb. 5.39 REM-Aufnahme einer kaum unterkühlten $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe.

Punkt	Al [at.%]	Cu [at.%]	Co [at.%]	Phase
1	54.1	18.6	27.2	ß
2	65.9	14.4	19.7	D
3	55.6	36.8	7.6	τ
4	66.7	31.3	2.0	Al_2Cu
5	51.0	46.5	2.5	AlCu

Tabelle 5.18 An unterschiedlichen Punkten in Abbildung 5.39 mit EDX gemessene Zusammensetzung und zugehörige Phase.

Untersuchungen von Grushko [49] (vgl. dazu Abb. 4.15) haben gezeigt, daß das Einphasengebiet der D-Phase sich im Gleichgewichtsphasendiagramm mit steigender Temperatur zu höheren Co-Konzentrationen verschiebt. Bei einer konventionellen Erstarrung (ohne nennenswerte Unterkühlung der Schmelze) sollte sich demnach zunächst bei der Liquidustemperatur eine Co-reiche D-Phase bilden. Die anschließend bei niedrigeren Temperaturen erstarrte D-Phase ist Co-ärmer. Wird die Probe hinreichend schnell abgekühlt, so daß sich die Konzentrationen nicht durch Diffusion ausgleichen können, so nimmt der Co-Gehalt der gebildeten Körner von innen nach außen ab. Ein solches Verhalten konnte experimentell beobachtet werden [188]. Auch bei den in dieser Arbeit untersuchten kaum unterkühlten Proben ist dieser Effekt deutlich erkennbar. Zum Beispiel sind die aus D-Phase bestehenden Körner in der schwach unterkühlten $Al_{62.5}Cu_{27}Co_{10.5}$-Probe aus Abb. 5.6 innen dunkler (höherer Co-Gehalt) als außen (niedriger Co-Gehalt).

Anders sind die Verhältnisse bei der Erstarrung einer Probe aus der unterkühlten Schmelze. Es ist zu erwarten, daß die zum Zeitpunkt der Nukleation gebildete D-Phase um so Co-ärmer ist, je tiefer die Schmelze unterkühlt war. Da bei der Rekaleszenz die Temperatur der Schmelze ansteigt, sollte die Co-Konzentration der während der Rekaleszenz erstarrenden D-Phase ansteigen und während der anschließenden Abkühlphase wieder sinken. Da bei Proben, die aus einer tief unterkühlten Schmelzen erstarrt wurden, mehr D-Phase bei niedrigen Temperaturen gebildet wird als bei schwach unterkühlten Proben, erwartet man in diesen Proben einen niedrigeren mittleren Co-Gehalt der D-Phase, sofern die einmal erstarrte D-Phase ihre Konzentration in der nachfolgenden Zeit nicht nennenswert ändert, was bei der vergleichsweise schnellen Abkühlung der Proben in der Levitationsanlage erfahrungsgemäß der Fall ist. Um diese Erwartungen zu überprüfen, wurden an mehreren unterschiedlich stark unterkühlten Al-Cu-Co-Proben der Kompositionen $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$, $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ und $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ die Zusammensetzungen der D-Phase an verschiedenen Stellen der Proben mit EDX bestimmt. Obwohl die an einer Probe gemessenen Konzentrationen, wie nach den obigen Überlegungen zu erwarten ist, streuen, konnte deutlich eine mit der Unterkühlung ansteigende Tendenz zu niedrigeren Co-Konzentrationen der D-Phase festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 5.40 gezeigt, in der die Abhängigkeit der über mehrere Meßpunkte gemittelten Zusammensetzung der D-Phase von den Nukleationstemperaturen dargestellt ist.

Neben der Verschiebung der gemittelten Zusammensetzung der D-Phase mit abnehmender Nukleationstemperatur zu geringeren Co-Gehalten ist in Abb. 5.40 ebenfalls erkennbar, daß die Al-Konzentration der D-Phase in den $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Proben höher ist als bei den anderen Probenzusammensetzungen. Dies läßt sich durch den vergleichsweise hohen Al-Gehalt dieser Legierungszusammensetzung erklären. Das größere Al-Angebot führt offensichtlich zur Bildung einer Al-reicheren D-Phase als bei den Al-ärmeren Legierungen.

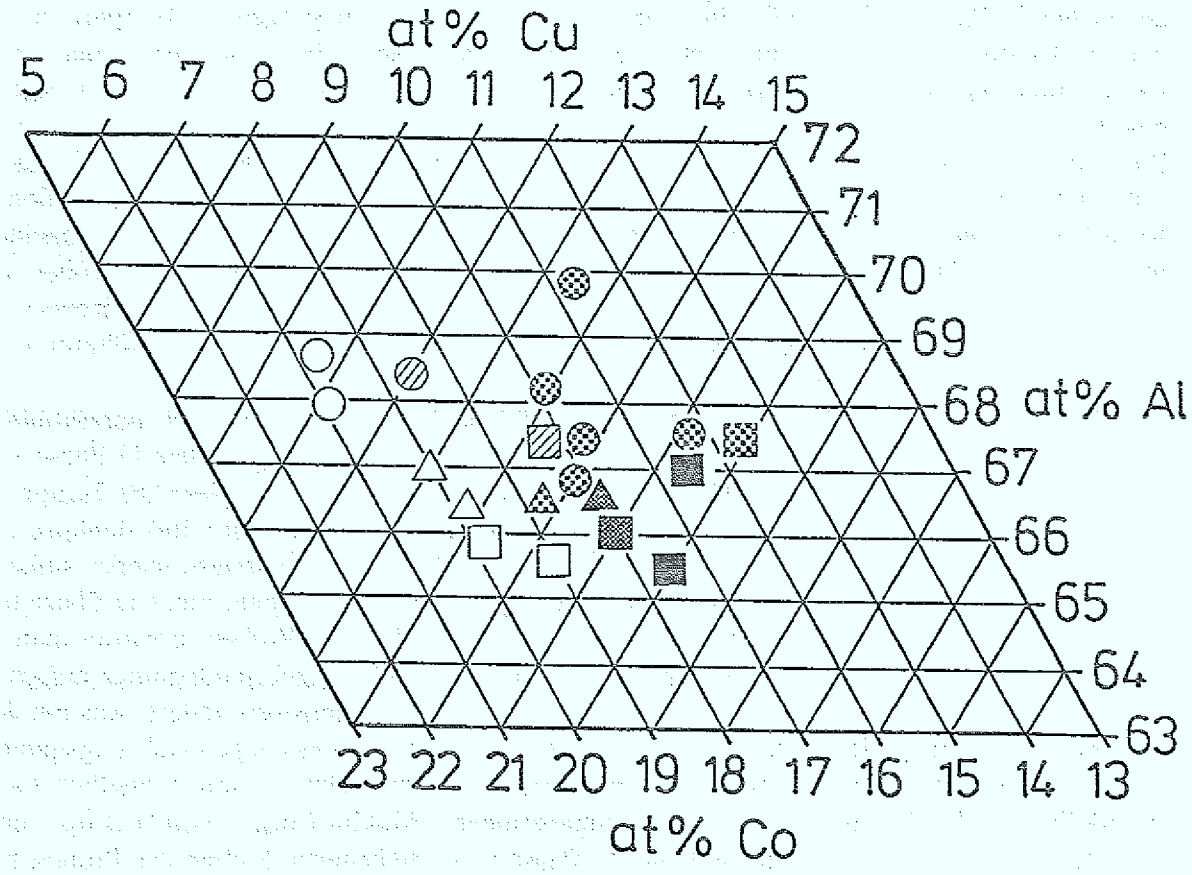


Abb. 5.40 Mittlere Zusammensetzung der D-Phase in Abhängigkeit von der Nukleationstemperatur.
Die verwendeten Symbole repräsentieren dabei die Probenzusammensetzung, die Füllung die Nukleationstemperatur T_N, wie nachfolgender Tabelle zu entnehmen ist.

	Nukleationstemperatur T_N					
Zusammensetzung	1034K-1073K	1074K-1113K	1114K-1153K	1154K-1193K	1194K-1233K	1234K-1273K
$Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$	●	●	●	●	●	○
$Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$	▲	▲	▲	▲	▲	△
$Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$	■	■	■	■	■	□

5.4 Rasches Abschrecken

Neben den Levitationsexperimenten, bei denen die Proben mit niedrigen Kühlraten ab- und unterkühlt wurden, wurde der in die Levitationsanlage integrierte Splatkühler verwendet, um zum Vergleich schnell abgeschreckte Proben anzufertigen. Da die Abschreckraten mit der Temperatur der Schmelze zunehmen (vgl. 4.1.4), wurden die Schmelzen vor dem Abschrecken stark aufgeheizt.

5.4.1 Splatkühlexperimente an Al-Cu-Fe

In Abb. 5.41 werden Röntgendiffraktogramme zweier splatgekühlter Al-Cu-Fe-Proben der Zusammensetzungen $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ (a) und $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ (b) gezeigt. Erkennbar sind Reflexe von I-Phase (I), einer kubischen Phase mit CsCl-Struktur (C) und, bei der $AL_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe, auch von Al_2Cu. Dabei weist die splatgekühlte $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe einen geringeren I-Phasenanteil als die levitationsunterkühlte $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe (Abb. 5.17c) auf, während die splatgekühlte $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe einen größeren I-Phasenanteil als die Levitationsprobe gleicher Zusammensetzung (Abb. 5.17a) besitzt.

Zur Analyse der Gefügestruktur wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Exemplarisch ist in Abb. 5.42 das TEM-Hellfeldbild einer splatgekühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe (Temperatur vor dem Abschrecken ≈ 1700 K) gezeigt. Deutlich erkennbar ist ein feinkörniges Gefüge. Die Körner bestehen zum größten Teil aus I-Phase und haben Durchmesser zwischen 50 nm und 1 μm (1 μm große Körner sind nicht auf dem Photo, wurden aber vereinzelt an anderen Stellen gefunden), wobei die typische Größe ca. 200 nm beträgt. Abb. 5.43 zeigt ein TEM-Beugungsbild, welches an einem ca. 1 μm großen Korn gewonnen wurde. Aufgrund der Größe der Sektorblende kann an kleineren Körnern keine sinnvolle Untersuchung durchgeführt werden. Das Beugungsbild besitzt eine weitgehend 10-zählige Symmetrie und scharfe Reflexe. Bei genauerer Betrachtung ist erkennbar, daß einige Reflexe leicht von der idealen Position abweichen, so daß es sich um einen gestörten Quasikristall, ggf. auch um einen höheren Approximanten handelt. Berücksichtigt man, daß schnell abgeschrecktes Material vorliegt, so ist die geringe Perfektion der Quasikristallite nicht verwunderlich.

Weder durch Röntgenbeugung noch durch TEM-Untersuchungen konnte in splatgekühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Proben die λ-Phase nachgewiesen werden. Offensichtlich kann die Bildung der λ-Phase durch schnelles Abschrecken umgangen werden, während bei langsamem Abkühlen in der Levitationsanlage (vgl. 5.2) immer die λ-Phase primär aus der unterkühlten Schmelze gebildet wird.

Einige Splats, bei denen z.B. auf Grund von zu geringer Temperatur der Schmelze keine so hohe Kühlrate wie in den zuvor beschriebenen Fällen erzielt wurde, zeigten blumenkohlartige, dendritenähnliche, aus I-Phase bestehende Strukturen. Solche Strukturen (mit Durchmessern von ca. 1 μm) sind z.B. im Hellfeldbild (Abb. 5.44) eines von einer Temperatur $T=1210$ K abgeschreckten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Splats zu erkennen. Eine ähnliche Abhängigkeit der Morphologie von der Abschreckrate konnte auch in schmelzgesponnenen Al-Mn-Bändern beobachtet werden [12]. Während die Bänder auf der schnell abgeschreckten, radnahen Seite ein feinkörniges Gefüge zeigten, konnten auf der weniger stark abgeschreckten, dem Rad abgewandten Seite gröbere Strukturen beobachtet werden, die denen in Abb. 5.44 gezeigten ähneln.

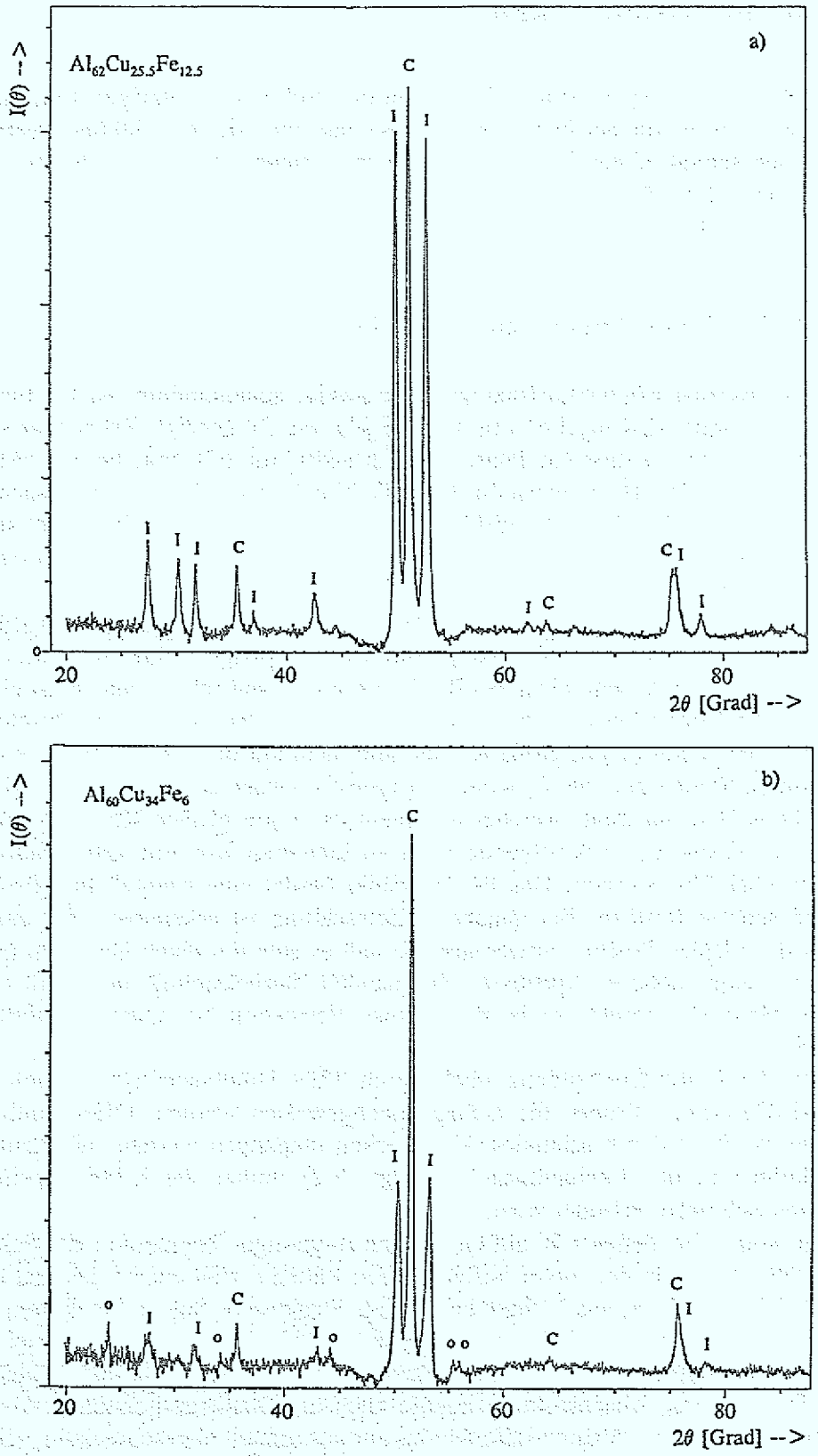


Abb. 5.41 Röntgendiffraktogramme splatgekühlter Al-Cu-Fe-Proben.
a.) $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ b.) $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$
I: I-Phase, C: kubische Phase (CsCl-Typ) und o: Al_2Cu.

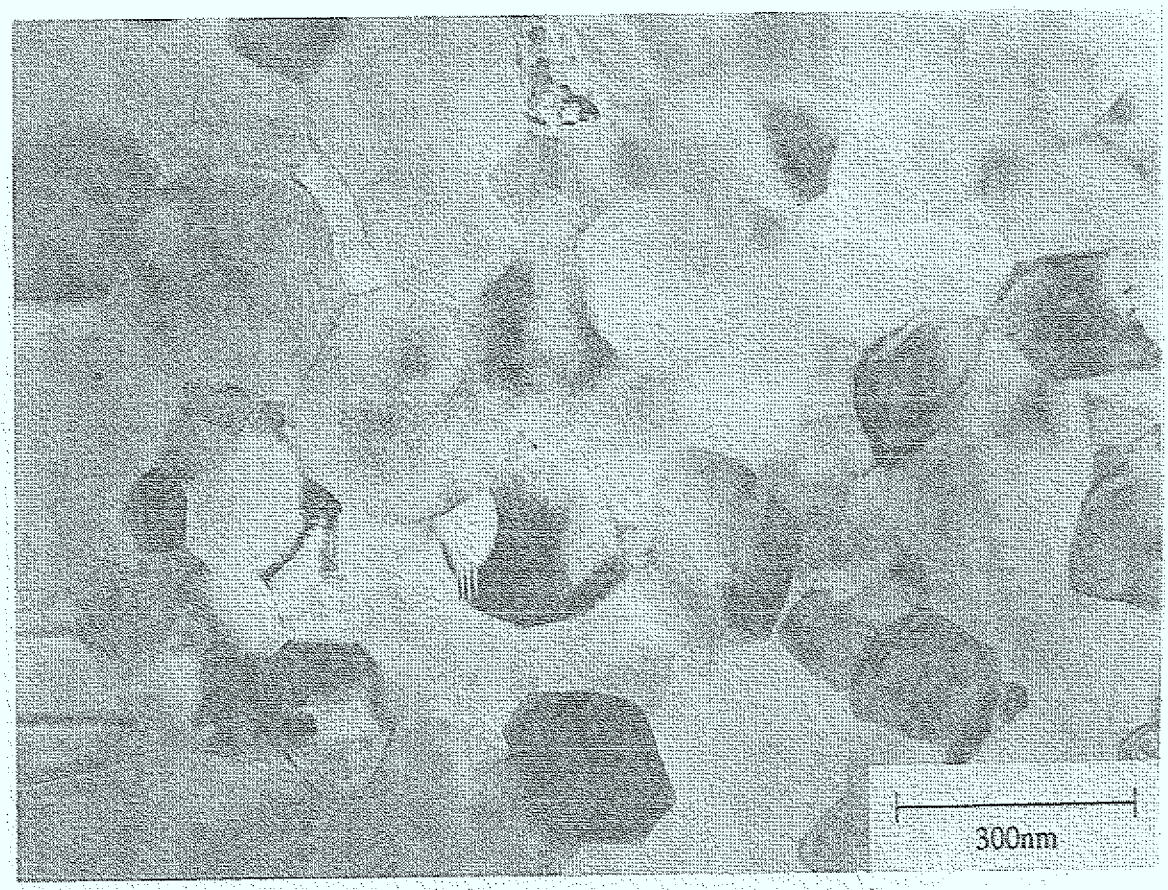


Abb. 5.42 TEM-Hellfeldbild einer splatgekühlten $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$-Probe.

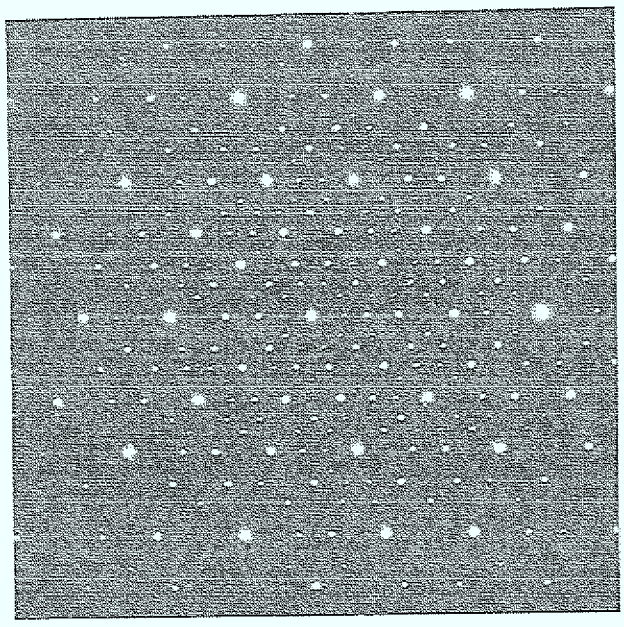


Abb. 5.43 TEM-Beugungsbild eines quasikristallinen Korns in fünfzähliger Orientierung.

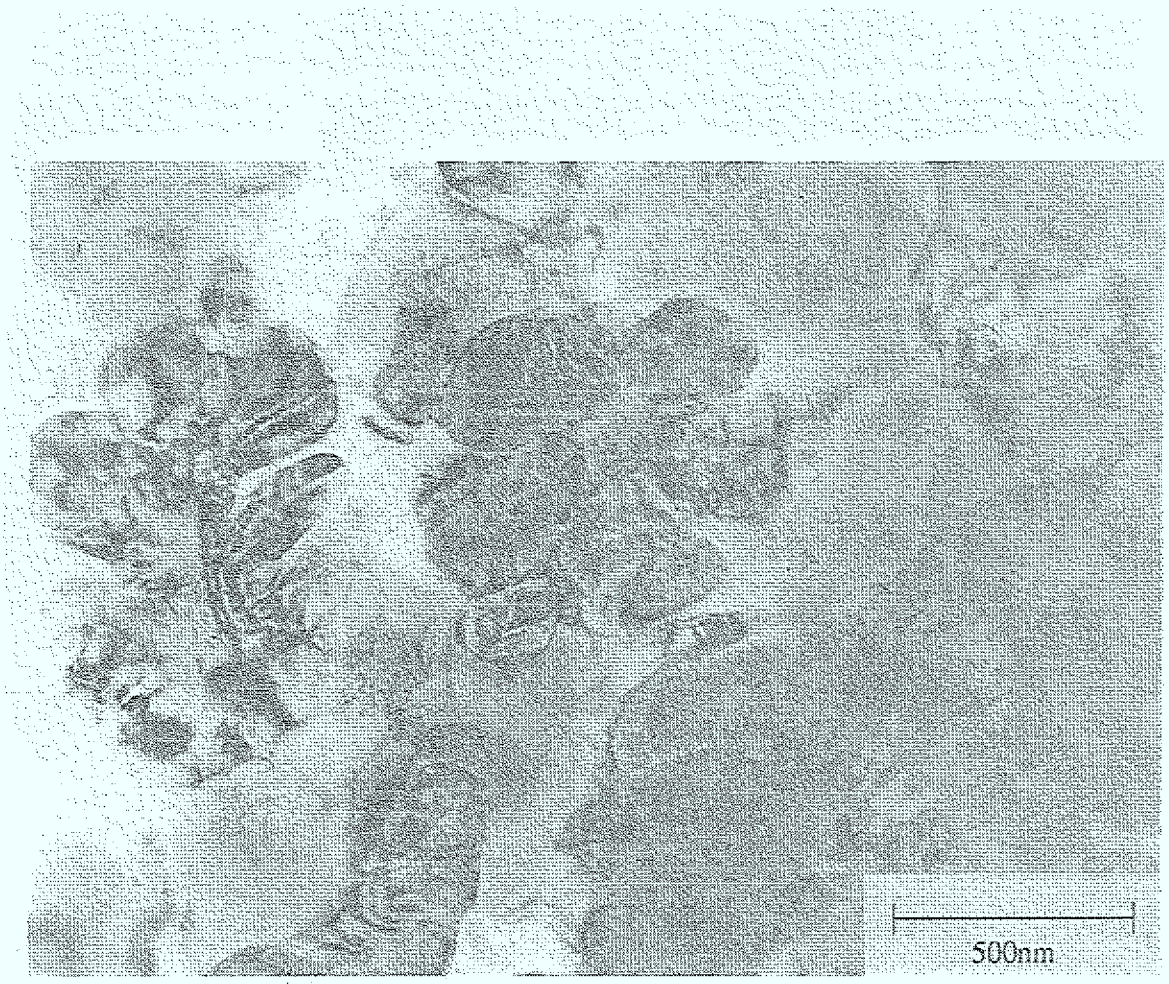


Abb. 5.44 TEM-Hellfeldbild einer splatgekühlten $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$-Probe, bei der auf Grund von zu geringem Aufheizen keine optimale Kühlrate erreicht wurde.

5.4.2 Splatkühlexperimente an Al-Cu-Co

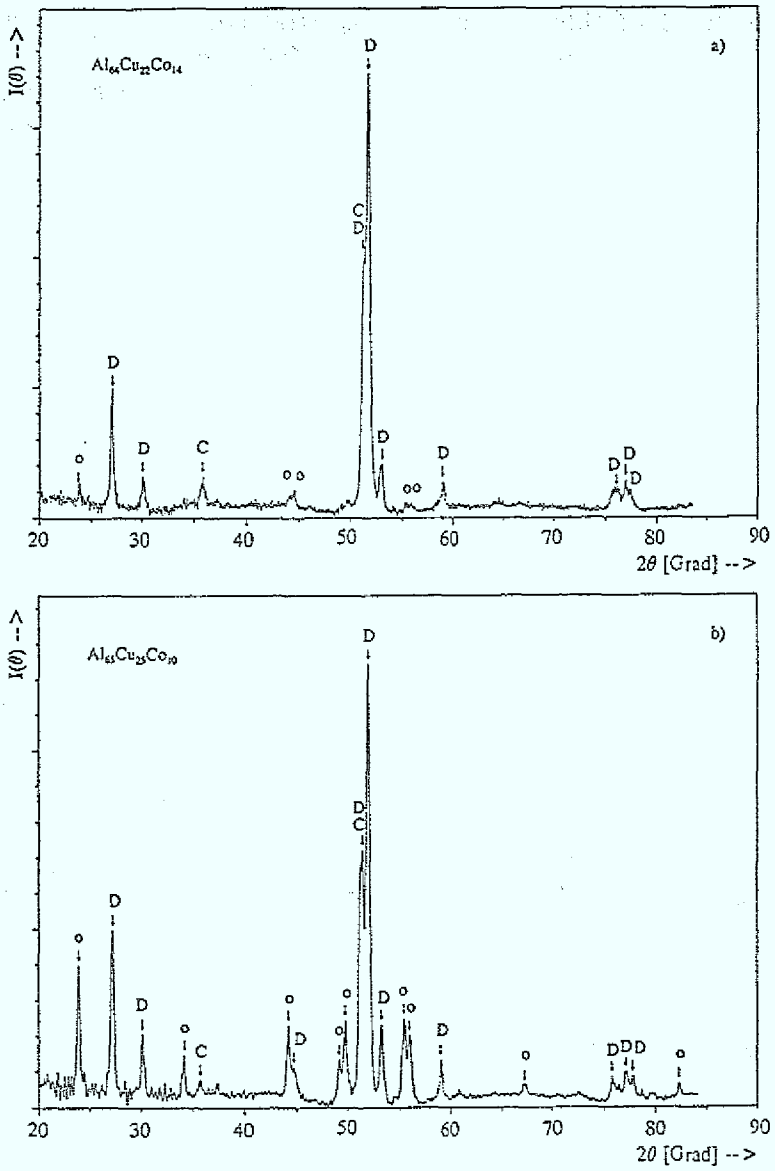


Abb. 5.45 Röntgendiffraktogramme von splatgekühlten Al-Cu-Co-Proben.
a.) $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$, b.) $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$
D: D-Phase, C: kubische Phase (CsCl-Typ), o:Al_2Cu.

Al-Cu-Co-Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung wurden mit dem Splatkühler schnell abgeschreckt. Röntgendiffraktogramme, die an diesen Proben aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.45 dargestellt. In diesen Diffraktogrammen sind Reflexe der D-Phase (D),einer kubischen Phase mit CsCl-Struktur (C) und von Al_2Cu (o) erkennbar. Verglichen mit den tief unterkühlten Levitationsproben (Abb. 5.35) sind die an den Splats beobachteten Reflexe der kubischen Phase (τ-Phase (vgl. 5.3.2.3)) jedoch weniger stark ausgeprägt. Die splatgekühlten Proben weisen somit einen geringeren τ-Phasenanteil auf als die Levitationsproben gleicher Zusammensetzung.

Bei einem Splat der Zusammensetzung $Al_{63}Cu_{20.5}Co_{16.5}$ konnte sogar neben der D-Phase keine weitere Phase mit Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Das zugehörige Diffraktogramm ist in Abbildung 5.46 gezeigt. Es sei darauf hingewiesen, daß diese ältere Messung noch mit einem Seifert-Diffraktometer und Cu-K_α-Strahlung durchgeführt wurde, so daß die Reflexpositionen nicht direkt mit den übrigen Diffraktogrammen (Co-K_α-Strahlung) vergleichbar sind. Bei an dieser Proben durchgeführten TEM-Untersuchung wurde ebenfalls an keiner untersuchten Stelle eine andere Phase als die D-Phase gefunden. In diesem Konzentrationsbereich lassen sich durch Splatkühlen offenbar einphasig dekagonale Proben herstellen.

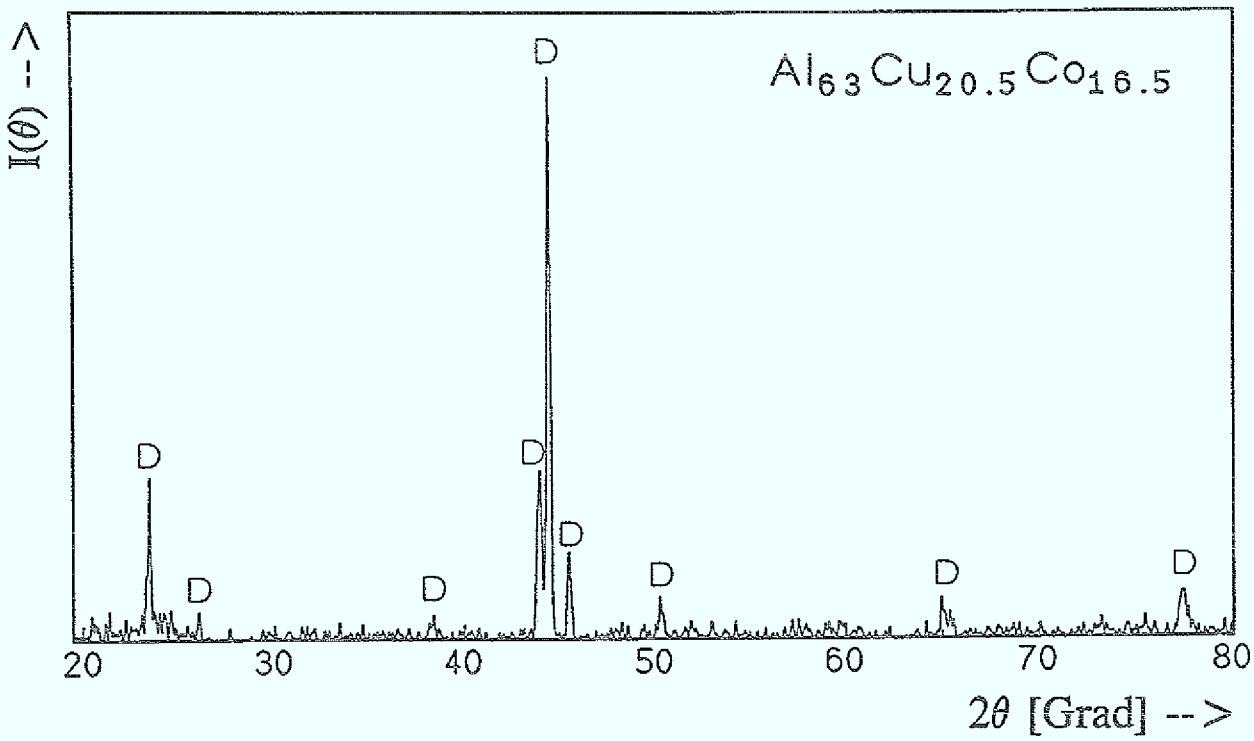


Abb. 5.46 Röntgendiffraktogramm einer $Al_{63}Cu_{20.5}Co_{16.5}$. Bei dieser Messung wurde Cu-K_α-Strahlung verwendet!

Die Mikrostruktur der Al-Cu-Co-Splats wurde transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Abb. 5.47 zeigt exemplarisch ein TEM-Hellfeldbild, das an der splatgekühlten $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe gewonnen wurde. Erkennbar ist eine feinkörnige Struktur. Die Körner besitzen Durchmesser d, die zwischen 100 nm und 1 μm liegen, wobei die typische Korngröße etwa 300 nm beträgt.

Einige wenige Körner waren gerade noch ausreichend groß ($d \approx 1$ μm), um ihre Struktur durch Elektronenfeinbereichsbeugung zu untersuchen. Abb. 5.48 zeigt Elektronenbeugungsbilder, die an zwei unterschiedlichen solcher Körner in dieser Probe gewonnenen wurden. Das Bild in Abb. 5.48 weist die für die D-Phase typische 10-zählige Symmetrie auf. Bei genauerem Betrachten erkennt man, daß das Beugungsbild eine Überlagerung aus zwei um einen kleinen Winkel verkippten 10-zähligen Beugungsbildern ist. Dies rührt offenbar daher, daß der untersuchte Bereich aus zwei leicht gegeneinander verkippten dekagonalen Teilbereichen besteht und somit nicht als gravierende Störung der dekagonalen Struktur zu inter-

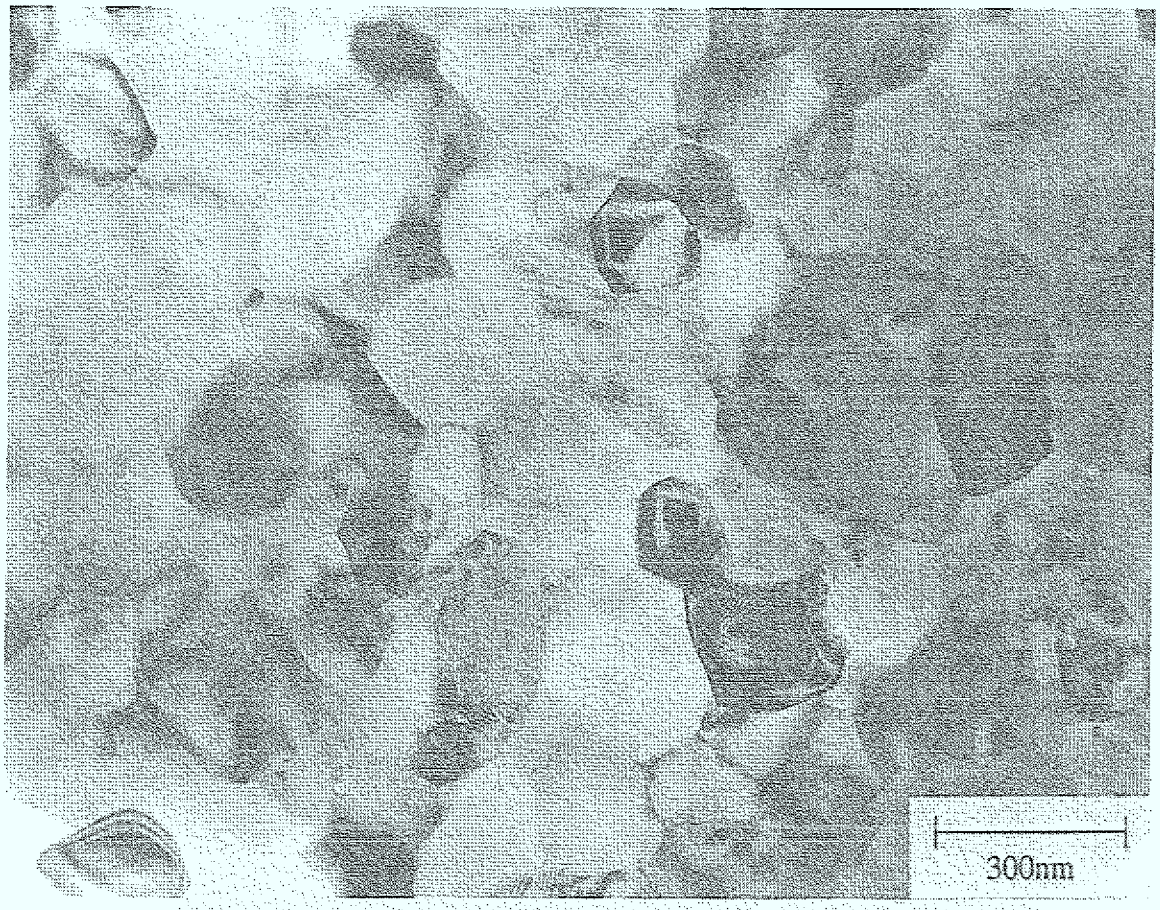


Abb. 5.47 TEM-Hellfeldbild einer splatgekühlten $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe.

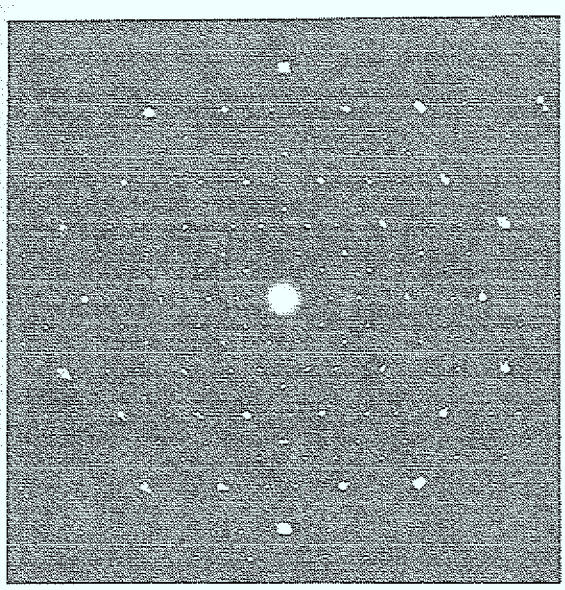


Abb. 5.48 Elektronenbeugungsbilder, gewonnen an einem dekagonalen Quasikristall ([00001]-Orientierung) der splatgekühlten $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe.

pretieren ist. Wie für schnell abgeschrecktes Material typisch, wurden jedoch auch Beugungsbilder beobachtet, die eine weniger perfekte 10-zählige Symmetrie aufweisen. Zudem wurden an einigen Stellen zwischen diesen aus D-Phase bestehenden Körnern geringe Anteile von τ-Phase und Al_2Cu gefunden.

Eine $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe wurde im tief unterkühlten Zustand bei ca. 1100 K splatgekühlt. Da bei der ersten Berührung der Stempel mit der Probe die Nukleation durch heterogene Keimbildung ausgelöst wird, eine hohe Kühlrate des Splatkühlers aber erst erreicht wird, wenn die Schmelze eng zusammengepreßt ist, haben die Keime noch in der Größenordnung von $t \approx 0.5$ ms Zeit (Stempelgeschwindigkeit $v \approx 8$ m/s, Probendurchmesser $d \approx 8$mm) zu wachsen. Entsprechend wurden in der Probe vergleichsweise große Quasikristallite mit Abmessungen von bis zu 10 μm gefunden, was einer Wachstumsgeschwindigkeit von ca. 1 cm/s (bei Wachstum in alle Richtungen) entspricht (vgl. dazu auch 6.2). Abb. 5.49 zeigt das an einem solchen Quasikristalliten gewonnene Elektronenbeugungsbild in [1$\bar{2}$100]-Orientierung. Auffallend sind die ausgeprägten Reflexreihen mit ungeradem Index n. Diese sind noch deutlicher ausgebildet als die entsprechenden Reflexreihen, die in der levitationsunterkühlten Probe gleicher Zusammensetzung (Abb. 5.33b) beobachtet wurden.

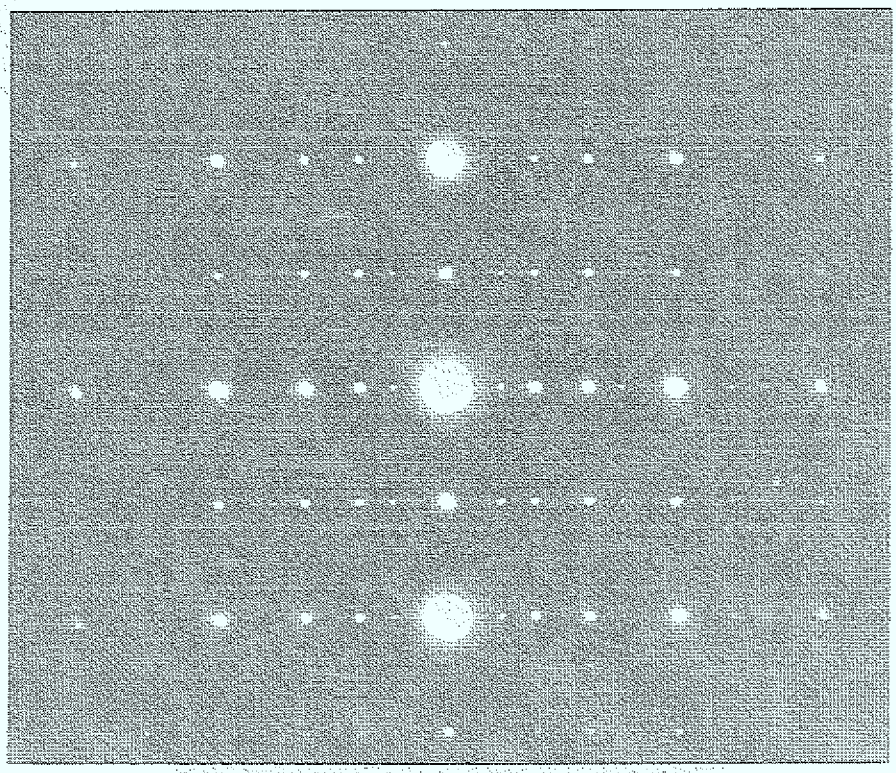


Abb. 5.49 TEM-Beugungsbild der [1$\bar{2}$100]-Zonenachse einer aus der unterkühlten Schmelze splatgekühlten $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe.

6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Das Einfache durch das Zusammengesetzte, das Leichte durch das Schwierige erklären zu wollen, ist ein Unheil, das in dem Körper der Wissenschaft verteilt ist, von dem Einsichtigen wohl erkannt, aber nicht eingestanden.

(Johann Wolfgang von Goethe)

6.1 Maximale Unterkühlbarkeit

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Unterkühlungsexperimente haben gezeigt, daß sich Al-Cu-Co-Schmelzen um ca. 200 K bezüglich der Liquidustemperatur der dekagonalen Phase unterkühlen lassen (relative Unterkühlung $\Delta T^D/T_L^D \approx 0.15\text{-}0.16$), während Al-Cu-Fe-Schmelzen der Zusammensetzungen $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ sowie $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ sich um ca. 100 K bezüglich der Liquidustemperatur der ikosaedrischen quasikristallinen Phase unterkühlen ließen (relative Unterkühlung $\Delta T^I/T_L^I \approx 0.09$). Bei all diesen Proben nukleierten die quasikristallinen Phasen (D bzw. I) primär. Im Falle von $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ trat jedoch eine primäre Erstarrung der λ-Phase auf, nachdem eine Unterkühlung von ca. 175 K bezüglich der Schmelztemperatur dieser Phase erreicht wurde (relative Unterkühlung $\Delta T^\lambda/T_L^\lambda \approx 0.14$).

An den gemessenen maximalen Unterkühlungen kann bereits qualitativ abgelesen werden, daß die Aktivierungsschwelle ΔG^* für die Nukleation der I-Phase niedriger ist als die der D-Phase. Bezüglich der λ-Phase, welche eine Frank-Kasper-Phase ist (vgl. 3.3), wurden relative Unterkühlungen erreicht, die zwischen denen für die D-Phase und die I-Phase liegen, d.h. die Aktivierungsschwelle für die Bildung eines kritischen Keims der λ-Phase liegt zwischen der von I- und D-Phase. An Schmelzen einfacher kristalliner Systeme (der Sonderfall der Frank-Kasper-Phasen sei hiervon ausgenommen) können entsprechend den Untersuchungen von Turnbull [1] typischerweise relative Unterkühlungen $\Delta T^{krist}/T_L \approx 0.2$, bei einigen Systemen durch verbesserte Experimentiertechnik sogar Werte von $\Delta T^{krist}/T_L \approx 0.3$ erzielt werden [15,17]. Die an kristallinen Systemen beobachteten relativen Unterkühlungen sind somit größer als die in dieser Arbeit an den quasikristallinen Phasen bzw. bei der λ-Phase gemessenen. Dies bedeutet, daß die Aktivierungsschwellen für die Nukleation einfacher kristalliner Phasen höher sind als die für die Bildung von Keimen der quasikristallinen Phasen (I und D) bzw. der Frank-Kasper-Phase (λ). Letzteres wird durch das experimentelle Ergebnis erhärtet, daß während der Unterkühlungsexperimente die Bildung der kristallinen Hochtemperaturphasen, die bei konventioneller Erstarrung primär bei höheren Temperaturen erstarren (vgl. 5.2.3 und 5.3.3), umgangen werden konnte. Zum Beispiel konnte die $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe bezüglich der Liquidustemperatur (an der üblicherweise die ß-Phase gebildet wird) um $\Delta T^ß = 340$ K unterkühlt werden, bis die Nukleation der D-Phase einsetzte, die eine um ca. 150 K niedrigere Liquidustemperatur hat als die ß-Phase. Die zugehörige relative Unterkühlung der Schmelze bezüglich der Liquidustemperatur betrug $\Delta T^ß/T_L^ß \approx 0.24$, was sogar größer als der Turnbullsche Richtwert ist. Im Falle von Al-Cu-Fe konnte die $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$-Probe um $\Delta T \approx 185$ K bezüglich der Liquidustemperatur der ß-Phase unterkühlt werden, bis die I-Phase primär erstarrte. Dies entspricht einer relativen Unter-

kühlung von immerhin $\Delta T^{\beta}/T_L^{\beta} \approx 0.15$. Da in beiden Fällen die quasikristalline Phase nukleierte, erscheinen prinzipiell bezüglich der ß-Phase noch tiefere Unterkühlungen möglich.

6.1.1 Bestimmung der strukturabhängigen α-Faktoren

Die vorausgehenden, rein qualitativen Betrachtungen zeigen bereits, daß die Ergebnisse der Unterkühlungsexperimente die in Kapitel 3.3 vorgestellten Überlegungen in beeindruckender Weise bestätigen. Im folgenden sollen die experimentellen Ergebnisse quantitativ im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie ausgewertet werden. Ziel dieser Auswertung ist es, an Hand der gemessenen maximalen Unterkühlungen den strukturabhängigen Faktor α aus dem negentropischen Modell von Thompson und Spaepen (vgl. 3.2.2) zu bestimmen. Dieser Faktor kann als ein Maß für die strukturelle Ähnlichkeit von Festkörper und unterkühlter Schmelze angesehen werden.

Zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse (vgl. auch [189]) sei angenommen, daß die Probe dann erstarrt, wenn sich der erste Kristallisationskeim im Probenvolumen V gebildet hat. Diese Annahme ist realistisch, denn die metallurgischen Untersuchungen an den maximal unterkühlten Proben haben ausgedehnte dendritische Strukturen gezeigt (vgl. 5.2.2.1 und 5.3.2.1), die auf wenige Keimbildungsereignisse schließen lassen. Sei $I_{ss}(T_N)$ die Keimbildungsrate bei der Nukleationstemperatur T_N und t_N die Nukleationszeit, so bedeutet dies:

$$I_{ss}(T_N) \cdot V \cdot t_N = 1 \quad . \tag{6.1}$$

Die Nukleationstemperatur T_N kann den gemessenen Temperatur-Zeit-Profilen entnommen werden. Für die Nukleationszeit t_N kann in erster Näherung

$$t_N = \frac{T_L - T_N}{\dot{T}} \tag{6.2}$$

angesetzt werden, wobei die mittlere Kühlrate $\dot{T}$ ebenfalls dem Temperatur-Zeit-Profil entnommen werden kann.

Die Keimbildungsrate I_{ss} läßt sich entsprechend der klassischen Keimbildungstheorie durch Gleichung (3.29) (vgl. Kapitel 3.2) ausdrücken:

$$I_{ss}(T) = \frac{k_B\, T\, \xi N_L}{3\pi\, \eta(T)\, a_0^{\,3}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^* \cdot f(\vartheta)}{k_B\, T}\right) \quad . \tag{6.3}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität $\eta(T)$ wird, wie von Battezzati et al. [88] für das quasikristallbildende System Al-Mn vorgeschlagen, durch einen Vogel-Fulcher-Tamman Ausdruck (Gleichung (3.23)) beschrieben:

$$\eta(T)=\eta_0 \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right) \quad . \tag{6.4}$$

Für den Parameter A wurde A=2106 K angenommen, ein Wert, der von Battezzati et al. [88] für das System Al-Mn vorgeschlagen wurde. Unter der weiteren Annahme, daß für die Viskosität am Schmelzpunkt $\eta(T_L) \approx 1$ Poise gilt, welches als ein typischer Wert für glasbildende und quasikristallbildende Systeme angesehen werden kann [11,111], wurde der Vorfaktor η_0 bestimmt.

Für die Aktivierungsschwelle ΔG^* für die Bildung eines kritischen Keims gilt gemäß Gleichung (3.15):

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}\pi \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^{\,2}} \quad . \tag{6.5}$$

ΔG_V wird in den hier durchgeführten Berechnungen durch die Näherung von Gillessen und Herlach (vgl. 3.1) ausgedrückt, da diese die geeignetste Näherung zur Beschreibung von ΔG_V in quasikristallbildenden Systemen zu sein scheint (vgl. 3.1):

$$\Delta G_V(T) = \Delta S_f \, \Delta T - \left[\ln\left(\frac{T_L}{T_0}\right)\right]^{-1} \cdot \Delta S_f \cdot \left[\Delta T - T \ln\left(\frac{T_L}{T}\right)\right] \quad . \tag{6.6}$$

Für die ideale Glastemperatur T_0 wird dabei angenommen, daß sie etwa der halben Schmelztemperatur entspricht: $T_0=0.5 \cdot T_L$. Ideale Glastemperaturen reiner Metalle können durch $T_0 \approx 0.25 \cdot T_L$ abgeschätzt werden [99]. Da z.B. bei Al-Mn [88] und Al-Cu-V [90] ideale Glastemperaturen von ca. 700 K bestimmt wurden, erscheint für quasikristallbildende Systeme die hier verwendete Näherung $T_0 \approx 0.5 \cdot T_L$ sinnvoller zu sein. Wie die weiter unten durchgeführte Fehlerabschätzung zeigt, ist die Rechnung vergleichsweise unempfindlich gegenüber Variationen von T_0, so daß diese grobe Abschätzung ausreichend ist.

Zur Beschreibung der Grenzflächenenergie σ zwischen fester und flüssiger Phase wird das Modell von Thompson und Spaepen (vgl. Abschnitt 3.2.2) herangezogen, welches das einzige bekannte Modell ist, das einen Struktureinfluß berücksichtigt und auf meßbare Parameter zurückgreift. Danach ergibt sich σ zu:

$$\sigma = \alpha \frac{\Delta S_f \, T}{\left(N_L \, V_m^2\right)^{1/3}} \quad . \tag{6.7}$$

Da im Modell von Thompson und Spaepen angenommen wurde, daß eine tetraedrische Nahordnung in der Grenzschicht zwischen Schmelze und Festkörper bevorzugt wird, eine oktaedrische dagegen ausgeschlossen wird, fließt in das Modell die Vorstellung polytetraedrischer (z.B. ikosaedrischer) Nahordnung in der Schmelze ein. Der α-Faktor kann dabei als ein Maß für die Ähnlichkeit der Nahordnung von Festkörper und Schmelze betrachtet werden (kleines α <=> große Ähnlichkeit).

Unter Annahme von homogener Keimbildung, d.h. $f(\vartheta)=1$ und $\xi=1$, kann der strukturabhängige Faktor α mit Hilfe der Gleichungen (6.1)-(6.7) berechnet werden, denn alle anderen Parameter wurden entweder experimentell bestimmt, oder es liegt ein hinreichend zuverlässiger Schätzwert vor. Die den Berechnungen zugrundeliegenden Parameter sowie die

daraus berechneten α-Faktoren sind für die unterschiedlichen Proben in den Tabellen 6.1 (für Al-Cu-Fe) und 6.2 (für Al-Cu-Co) zusammengestellt. Da die $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe bezüglich der Liquidustemperatur der ß-Phase um ca. 340 K unterkühlt werden konnte, bis die Nukleation der D-Phase einsetzte, stellt das für die ß-Phase angegebene α eine untere Schranke des tatsächlichen α-Faktors der ß-Phase dar.

In den Berechnungen wurden die im Abschnitt 5.1.3 aus den DTA-Messungen bestimmten Werte für ΔS_f verwendet. Da diese Meßwerte mit einem Fehler von ca. 25% behaftet sind (vgl. Kapitel 5.1.3), wurden die Berechnungen alternativ mit den Literaturwerten für die quasikristallinen Phasen im System Al-Mn [88] durchgeführt. Die mit den unterschiedlichen Werten für ΔS_f berechneten strukturabhängigen Faktoren unterscheiden sich nur um ca.

	Einheit	$Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$		$Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$		$Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$		
Phase		D-Phase		D-Phase		D-Phase		ß-Phase [8]
T_L	K	1259 [1]		1293 [1]		1273 [1]		1423 [1]
T_N	K	1055 [2]		1083 [2]		1084 [2]		< 1084 [2,8]
t_N	s	8 [2]		40 [2]		22 [2]		22 [2]
V	cm^3	0.18		0.18		0.18		0.18
A	K	2106 [3]		2106 [3]		2106 [3]		2106 [3]
η_0	Poise	0.0352 [4]		0.0385 [4]		0.0366 [4]		0.0366 [4]
a_0	nm	0.24 [5]		0.24 [5]		0.24 [5]		0.24 [5]
V_m	cm^3/mol	8.3 [5]		8.3 [5]		8.3 [5]		8.3 [5]
ΔS_f	J/ K mol	7.6 [6]	8.45 [7]	7.6 [6]	8.45 [7]	7.6 [6]	8.45 [7]	8.3 [9]
α		0.48	0.47	0.49	0.47	0.46	0.44	> 0.61 [8]

Tabelle 6.1: Berechnung der strukturabhängigen Faktoren α aus den an den unterschiedlichen Proben erreichten maximalen Unterkühlungen und Parameter, die der Berechnung zu Grunde liegen für Al-Cu-Co.

[1] Durch DTA-Messungen bestimmt (vgl. 5.1.2).
[2] Dem Temperatur-Zeit-Profil entnommen (vgl. 5.3.1).
[3] nach [88].
[4] Berechnet, wie im Text beschrieben.
[5] Auf Basis der an festen Proben gemessenen Dichte ($\rho \approx 4.6$ g/cm^3) abgeschätzt.
[6] Durch DTA-Messung bestimmt (vgl. 5.1.3)
[7] Werte für die T-Phase in Al-Mn nach [88]
[8] Da bei T_N die D-Phase gebildet wurde, ist der Wert für T_N eine obere Grenze für die Nukleationstemperatur der ß-Phase, der Wert für α eine untere Grenze des strukturabhängigen Faktors der ß-Phase.
[9] Schätzwert nach Richardscher Regel [4]

	Einheit	$Al_{60}Cu_{34}Fe_6$		$Al_{58}Cu_{34}Fe_8$		$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$
Phase		I-Phase		I-Phase		λ-Phase
T_L	K	1098 [1]		1130 [1]		1258 [1]
T_N	K	1000 [2]		1030 [2]		1085 [2]
t_N	s	5 [2]		20 [2]		33 [2]
V	cm^3	0.18		0.18		0.18
A	K	2106 [3]		2106 [3]		2106 [3]
η_0	Poise	0.0216 [4]		0.0241 [4]		0.0351 [4]
a_0	nm	0.24 [5]		0.24 [5]		0.24 [5]
V_m	cm^3/mol	8.3 [5]		8.3 [5]		8.3 [5]
ΔS_f	J/ K mol	11.3 [6]	8.42 [7]	11.3 [6]	8.42 [7]	8.5 [8]
α		0.29	0.32	0.28	0.31	0.42

Tabelle 6.2: Berechnung der strukturabhängigen Faktoren α aus den an den unterschiedlichen Proben erreichten maximalen Unterkühlungen und Parameter, die der Berechnung zu Grunde liegen für Al-Cu-Fe.
[1] Durch DTA-Messungen bestimmt (vgl. 5.1.1).
[2] Dem Temperatur-Zeit-Profil entnommen (vgl. 5.2.1).
[3] nach [88].
[4] Berechnet, wie im Text beschrieben.
[5] Auf Basis der an festen Proben gemessenen Dichte ($\rho \approx 4.6$ g/cm³) abgeschätzt.
[6] Durch DTA-Messung bestimmt (vgl. 5.1.3).
[7] Werte für die I-Phase in Al-Mn nach [88].
[8] Wert für $Al_{13}Fe_4$ nach [88].

$\pm$ 0.03 bei Al-Cu-Fe und um ca. $\pm$ 0.02 bei Al-Cu-Co, so daß die Unsicherheit von ΔS_f zu einem vergleichsweise geringen Fehler von α führt. Dieser Fehler ist für die Grundaussage der nachfolgenden Diskussion unbedeutend. Ebenso ist der berechnete α-Faktor weitgehend unempfindlich gegenüber Fehlern der Parameter t_N, A, η_0, V_m und V, da diese nur den Vorfaktor der Exponentialfunktion bestimmen. Um eine Änderung des α-Faktors um nur $\pm$0.01 zu bewirken, müßten diese Parameter um mehrere Größenordnungen variiert werden und würden dann Werte annehmen, die kaum mehr als physikalisch sinnvoll angesehen werden können, bzw. die weit außerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen liegen.

Ebenso kann die nur grob durch $T_0=0.5\cdot T_L$ abgeschätzte ideale Glastemperatur in einem Bereich von $T_0=(0.1\text{-}0.7)\cdot T_L$ bei Al-Cu-Fe und $T_0=(0.2\text{-}0.6)\cdot T_L$ bei Al-Cu-Co variiert werden, ohne daß sich der α-Faktor um mehr als $\pm$0.02 ändert. In diesem Variationsbereich liegen die für reine Metalle typischen reduzierten Glastemperaturen $T_{rg}=T_g/T_L \approx 0.25$, sowie die für Al-Mn [88] bestimmten Glastemperaturen von ca. 700 K ($T_{rg} \approx 0.6$). Berücksichtigt

man ferner, daß selbst bei leichten Glasbildnern nur unwesentlich höhere reduzierte Glastemperaturen beobachtet wurden (die höchste bisher an einem metallischen System beobachtete reduzierte Glastemperatur beträgt $T_{rg}=0.66$ bei $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ [217]), und daß ferner in den hier untersuchten Legierungssystemen selbst durch schnelles Abschrecken keine Glasbildung erreicht werden konnte, so dürften größere ideale Glastemperaturen unrealistisch sein.

Der typische Temperaturmeßfehler von ± 10 K führt zu einer Unsicherheit des α-Faktors von ± 0.02. Es bleibt somit festzuhalten, daß mögliche Fehler der zur Berechnung des α-Faktors verwendeten Parameter einen vergleichsweise geringen Einfluß auf den α-Wert haben. Selbst die ungünstigste Addition all dieser Fehler würde noch immer zu einem deutlich niedrigeren α-Faktor für die I-Phase als für die D-Phase führen, der wiederum deutlich niedriger ist, als der für kristalline Phasen. Die Grundaussage der hier vorgestellten Überlegungen würde sich somit auch im ungünstigsten Fall nicht ändern. α ist aber empfindlich von ΔT abhängig, was hinreichend genau gemessen wurde.

Alternativ kann $\Delta G_V(T)$, statt durch Gleichung (6.6), nach der Theorie von Dubey und Ramachandrarao [91,92] (vgl. 3.1) ausgedrückt werden durch:

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_L} - \frac{\Delta C_p(T_L) \cdot \Delta T^2}{2T} \cdot \left(1 - \frac{\Delta T}{6T}\right) \quad . \tag{6.8}$$

Während die meisten Ansätze zur Beschreibung von ΔG_V den Charakter von Näherungsformeln haben, stellt die Theorie von Dubey und Ramachandrarao ein Modell für die physikalischen Vorgänge in der Schmelze dar. Sie liefert bei reinen Metallen (z.B. Hg, In, Bi und Sb) von allen in Kapitel 3.1 vorgestellten Ansätzen für ΔG_V die beste Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [21]. Auch bei glasbildenden Systemen (z.B. $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$) ist bis hin zu tiefen Unterkühlungen eine gute Beschreibung der experimentellen Befunde gewährleistet [21]. In Gleichung (6.8) geht nicht mehr die (nur sehr grob abgeschätzte) Glastemperatur T_0 ein, dafür aber die Differenz der spezifischen Wärme von Festkörper und Schmelze ΔC_p, die in Abschnitt 5.1.4 für die quasikristallinen Phasen durch DTA-Messungen bestimmten wurde. Die Ergebnisse der Berechnung der α-Faktoren unter Verwendung von Gleichung (6.8), sowie die der Rechnung zu Grunde liegenden Parameter, sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Die auf diese Weise berechneten α-Faktoren sind bei den Al-Cu-Co-Proben nur geringfügig höher als die mit Gleichung (6.5) bei gleichem ΔS_f (DTA-Meßwerte) bestimmten strukturabhängigen Faktoren. Im Falle von Al-Cu-Fe liefern beide Ansätze sogar einen identischen Wert. Da beide in ihrer Art unterschiedlichen Näherungen für $\Delta G_V(T)$ zu einem im wesentlichen gleichen Ergebnis für den α-Faktor führen, kann man davon ausgehen, daß die α-Faktoren auch in Hinblick auf mögliche Fehler in der Abschätzung von ΔG_V zuverlässig bestimmt wurden.

Die in Tabelle 6.2 und 6.3 für die I-Phase berechneten strukturabhängigen Faktoren nehmen Werte von $\alpha^I \approx 0.3$ an. Für die Frank-Kasper Phase λ-$(Al,Cu)_{13}Fe_4$ wurde $\alpha^\lambda \approx 0.4$ bestimmt, während der strukturabhängige Faktor für die dekagonale Phase $\alpha^D \approx 0.5$ (Tabelle 6.1 und 6.3) beträgt. Für kristalline bcc- bzw. fcc- und hcp-Phasen wurden von Spaepen und Thompson strukturabhängige Faktoren $\alpha^{bcc}=0.71$ [105] bzw. $\alpha^{fcc/hcp}=0.86$ [104] berechnet. Obwohl der für die ß-Phase (einfach kubisch mit zweiatomiger Basis, daher vergleichbar mit einer bcc-Struktur) bestimmte α-Faktor nur eine untere Grenze darstellt, liegt sein Wert $\alpha > 0.61$ bereits recht nahe am theoretischen Wert von 0.71. Insgesamt zeigt sich folgende Relation:

$$\alpha^I < \alpha^\lambda < \alpha^D < \alpha^{bcc} < \alpha^{fcc/hcp} \quad .$$

Dies bedeutet, daß die Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und Kristallkeim für die

quasikristallinen Phasen niedriger ist als für (einfache) kristalline Phasen, wobei die ikosaedrische Phase die niedrigste Grenzflächenenergie besitzt. Die Frank-Kasper-Phase [127], welche sich durch eine große Einheitszelle (hier 100 Atome pro Einheitszelle [177]) mit ikosaedrischen Symmetrieelementen [178] auszeichnet, zeigt die zweit niedrigste Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und Keim. Somit zeigen beide Phasen mit ikosaedrischer Nahordnung die geringsten Grenzflächenenergien zwischen unterkühlter Schmelze und Keim. Die D-Phase, die quasiperiodisch in 2 Raumrichtungen ist, zeigt eine Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und Keim, die niedriger ist als die der kristallinen Phasen, jedoch höher als die der beiden Phasen mit ikosaedrischer Nahordnung. Für die Aktivierungsenergien ΔG^* zur Bildung eines kritischen Keims folgt entsprechend:

$$\Delta G^*_I < \Delta G^*_\lambda < \Delta G^*_D < \Delta G^*_{bcc} < \Delta G^*_{fcc/hcp} .$$

Diese Ergebnisse können, wie von Nelson und Spaepen [126] vorausgesagt und ausführlich in Kapitel 3.3 erläutert, durch eine polytetraedrische (ikosaedrische) Nahordnung in der unterkühlten Schmelze erklärt werden.

	Einheit	$Al_{60}Cu_{34}Fe_6$	$Al_{58}Cu_{34}Fe_8$	$Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$	$Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$	$Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$
Phase		I-Phase	I-Phase	D-Phase	D-Phase	D-Phase
T_L	K	1098 [1]	1130 [1]	1258 [1]	1293 [1]	1273 [1]
T_N	K	1000 [2]	1030 [2]	1055 [2]	1083 [2]	1084 [2]
t_N	s	5 [2]	20 [2]	8 [2]	40 [2]	22 [2]
V	cm^3	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
A	K	2106 [3]	2106 [3]	2106 [3]	2106 [3]	2106 [3]
η_0	Poise	0.0216 [4]	0.0241 [4]	0.0352[4]	0.0385 [4]	0.0366 [4]
a_0	nm	0.24 [5]	0.24 [5]	0.24 [5]	0.24 [5]	0.24 [5]
V_m	cm^3/mol	8.3 [5]	8.3 [5]	8.3 [5]	8.3 [5]	8.3 [5]
ΔS_f	J/K mol	11.3 [6]	11.3 [6]	7.6 [6]	7.6 [6]	7.6 [6]
ΔC_p	J/K mol	9.5 [1]	9.5 [1]	3 [1]	3 [1]	3 [1]
α		0.29	0.28	0.51	0.52	0.48

Tabelle 6.3: Alternative Berechnung der strukturabhängigen Faktoren α unter Verwendung von Gleichung (6.8) und den angegeben Parametern.
[1] Durch DTA-Messungen bestimmt (vgl. 5.1.1 und 5.1.2).
[2] Dem Temperatur-Zeit-Profil entnommen (vgl. 5.2.1 und 5.3.1).
[3] nach [88].
[4] Berechnet wie im Text beschrieben.
[5] Auf Basis der an festen Proben gemessenen Dichte ($\rho \approx 4.6$ g/cm^3) abgeschätzt.
[6] Durch DTA-Messung bestimmt (vgl. 5.1.3).

Bei den Al-Cu-Co-Proben läßt sich eine Abhängigkeit der Unterkühlbarkeit der Schmelzen bezüglich der Liquidustemperatur der D-Phase von der Legierungszusammensetzung erkennen. Während bei den $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$- und $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Proben relative Unterkühlungen von $\Delta T^D/T_L{}^D=0.16$ erreicht wurden, betrug die relative Unterkühlung bei der $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe "nur" $\Delta T^D/T_L{}^D=0.15$. Entsprechend ist ebenfalls der für die $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe berechnete strukturabhängige Faktor α etwas niedriger als der der beiden anderen Proben. Dieser Effekt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Legierungszusammensetzung $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ nahe am Zusammensetzungsbereich der D-Phase (vgl. 4.3.2) liegt, während die beiden Co-ärmeren Zusammensetzungen weiter von diesem Bereich entfernt sind. Es kann davon ausgegangen werden, daß Keimbildung erschwert wird, wenn die Konzentration der Schmelze von der stöchiometrieschen Zusammensetzung der gebildeten Phase abweicht, da es im letzteren Fall unwahrscheinlicher ist, daß sich durch statistisches Aneinanderlagern von Atomen ein wachstumsfähiger Keim richtiger Zusammensetzung bildet. Dies zeigt, daß nicht nur die topologische Struktur des Festkörpers einen Einfluß auf das Nukleationsverhalten hat, sondern zusätzlich auch dessen chemische Ordnung.

6.1.2 Keimbildungsraten

Mit Hilfe der aus den maximalen Unterkühlungen bestimmten α-Faktoren läßt sich gemäß Gleichung 6.3 die Keimbildungsrate der I-Phase in Al-Cu-Fe und der D-Phase in Al-Cu-Co als Funktion der Temperatur berechnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.1 zusammengestellt. Die Rechnungen wurden exemplarisch für $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ (durchgezogene Kurve) sowie $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ (gestrichelte Kurve) durchgeführt, wobei die Parameter aus Tabelle 6.1 und 6.2 (ΔS_f nach [88]) zu Grunde gelegt wurden. Auffallend sind die extrem hohen maximalen Nukleationsraten von 10^{27} $m^{-3}s^{-1}$ für die I-Phase und 10^{24} $m^{-3}s^{-1}$ für die D-Phase.

Diese hohen Nukleationsraten sind konsistent mit experimentellen Befunden. In durch elektrohydrodynamische Atomisierung hergestellten Al-Mn-Tröpfchen wurde eine Dichte ikosaedrischer Domänen von ca. 10^{24} m^{-3} beobachtet [12]. Diese Tröpfchen mit einen Durchmesser von ca. 20 nm wurden im freien Fall mit einer Kühlrate von ca. $7\cdot10^5$ K/s abgeschreckt. Nimmt man typische maximale Unterkühlungen in der Größenordnung von 350 K an, so ist von einer Nukleationszeit $t_N \approx 2\cdot10^{-3}$ s auszugehen. Dann liegt die Nukleationsrate in der Größenordnung von 10^{27} $m^{-3}s^{-1}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der berechneten maximalen Nukleationsrate für die Al-Cu-Fe-Probe. An den splatgekühlten Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co-Proben wurden typische Durchmesser der quasikristallinen Körner von ca. 200 nm bei Al-Cu-Fe und von ca. 300 nm bei Al-Cu-Co ermittelt (vgl. Kapitel 5.4). Die zugehörigen Quasikristallitdichten liegen in der Größenordnung von 10^{20} m^{-3} bzw. 10^{19} m^{-3}. Geht man von für Splat-Cooling typischen Abkühlgeschwindigkeiten von 10^6 K/s aus und nimmt Unterkühlungen in der Größenordnung von 10^2 K an, so entspricht dies Nukleationsraten von 10^{24} m^{-3} s^{-1} für Al-Cu-Fe bzw. 10^{23} m^{-3} s^{-1} für Al-Cu-Co. Diese Nukleationsraten liegen nur eine (Al-Cu-Co) bzw. drei (Al-Cu-Fe) Größenordnungen unterhalb des berechneten Maximalwerts. Dies zeigt, daß die hohen berechneten maximalen Nukleationsraten in einer durchaus realistischen Größenordnung liegen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die experimentell beobachteten Nukleationsraten eine untere Grenze für die maximalen Keimbildungsraten darstellen, denn möglicherweise ist die Abschreckrate des Splatkühlers noch nicht ausreichend, um die dem Maximum in Abb. 6.1 entsprechende Unterkühlung zu erreichen.

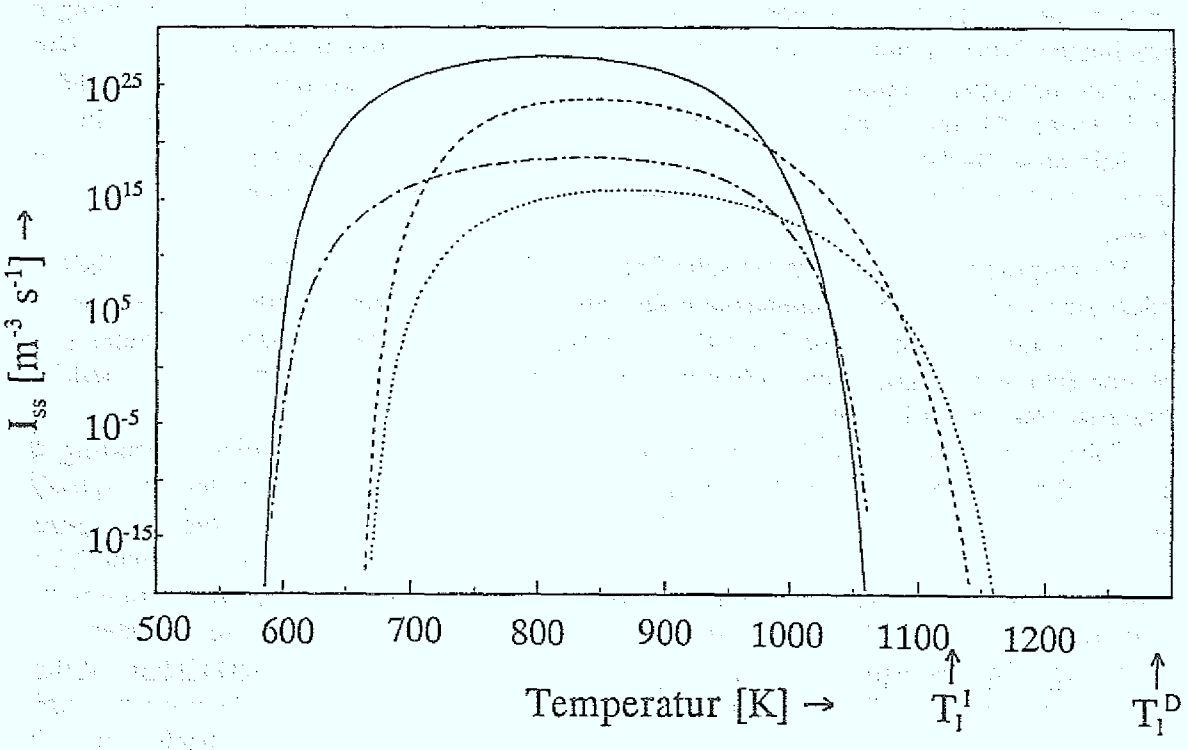


Abb. 6.1 Nukleationsrate I_{ss} als Funktion der Temperatur berechnet für die I-Phase in Al-Cu-Fe und die D-Phase in Al-Cu-Co.

——— : $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ (homogene Keimbildung)
--------- : $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ (homogene Keimbildung)
-·-·-·- : $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ (heterogene Keimbildung)
····· : $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ (heterogene Keimbildung)

6.1.3 Heterogene Keimbildung?

Die in den beiden vorausgehenden Abschnitten (6.1.1 und 6.1.2) durchgeführte Analyse basierte auf der Annahme homogener Keimbildung und ergab eine niedrige Grenzflächenenergie zwischen quasikristallinem Keim und unterkühlter Schmelze.

Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen der Kinetik der Bildung der ikosaedrischen quasikristallinen Phase in amorphem, schnell abgeschrecktem Al-Cu-V [90] überein, welche ebenfalls auf eine niedrige Grenzflächenenergie zwischen quasikristalliner und amorpher Phase (eingefrorene unterkühlte Schmelze) hinweisen (siehe dazu auch Kapitel 3.2).

Darüber hinaus zeigten Schmelzverdüsungsexperimente an Al-Mn [12] eine extrem hohe Dichte von Quasikristalliten von ca. 10^{24} m^{-3}, welche als Indiz für homogene Keimbildung interpretiert wurde, denn diese Korndichte ist mehrere Größenordnungen höher als die zu erwartende Konzentration heterogener Keimstellen [99]. Fast ebenso hohe Quasikristallitdichten wurden in dieser Arbeit in splatgekühlten Proben beobachtet.

Basierend auf den Ergebnissen der Schmelzverdüsungsexperimente [12] und zusätzlichen Fallrohruntersuchungen an Al-Mn wurden TZU-Diagramme unter Annahme von homogener

Keimbildung berechnet [11]. Diese Untersuchungen zeigten, daß mit α-Faktoren von $\alpha^I \approx 0.36$ für die I-Phase und von $\alpha^D \approx 0.45$ für die T-Phase eine gute Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den experimentellen Ergebnissen erreicht werden konnte. Diese strukturabhängigen Faktoren stimmen mit den in dieser Arbeit berechneten strukturabhängigen Faktoren für die I-Phase in Al-Cu-Fe bzw. die D-Phase in Al-Cu-Co gut überein.

Alle diese Beobachtungen rechtfertigen die Hypothese homogener Keimbildung. Nimmt man dennoch probeweise heterogene Keimbildung an, so würde dies folgende Konsequenzen haben:

Vorausgesetzt, daß der katalytische Faktor $f(\vartheta)$ für alle Phasen annähernd identisch ist, ändert sich nichts an der Grundaussage der obigen Überlegungen, nämlich, daß die Grenzflächenenergie von quasikristallinen Phasen bzw. von Frank-Kasper-Phasen niedriger ist als die von (einfachen) kristallinen Phasen, wobei die I-Phase von allen Phasen die niedrigste Grenzflächenenergie besitzt.

Führt man umgekehrt die beobachtete Änderung von ΔG^* auf eine Änderung des katalytischen Faktors $f(\vartheta)$ zurück, so muß eine anomal hohe Variation der katalytischen Faktoren postuliert werden. So muß z.B. das $f(\vartheta)$ der I-Phase, wie im folgenden gezeigt wird, um einen Faktor 3 kleiner sein als das der D-Phase, um die unterschiedliche Unterkühlbarkeit zu erklären. Der katalytische Faktor der D-Phase müßte sich wiederum um mehr als einen Faktor 2 von dem der kristallinen Phasen (z.B. der ß-Phase) unterscheiden.

Darüber hinaus wäre die Annahme, daß die Unterschiede in der Unterkühlbarkeit durch eine für die einzelnen Phasen unterschiedliche katalytische Wirksamkeit heterogener Keimstellen verursacht werden, nicht konsistent mit den experimentell beobachteten hohen Kristallitdichten. Nimmt man z.B. einen α-Faktor von 0.71 an (dies entspricht dem von Thompson [105] berechneten Wert für eine bcc-Phase) und einen ζ-Faktor von 10^{-10} (dies ist ein typischer Wert für Keimbildung an Oberflächenverunreinigungen [11], welches bei Aluminiumlegierungen (Al_2O_3-Schollen) die wahrscheinlichste Ursache von heterogener Keimbildung ist), so ist ein katalytischer Faktor $f(\vartheta) \approx 0.052$ notwendig, um die experimentell beobachteten maximalen Unterkühlungen bezüglich der I-Phase in Al-Cu-Fe zu beschreiben. Im Falle der D-Phase in Al-Cu-Co müßte unter den gleichen Vorraussetzungen $f(\vartheta) \approx 0.175$ gelten. Die zugehörige Nukleationsraten sind neben den für homogene Keimbildung berechneten in Abb. 6.1 als Funktion der Temperatur gezeigt (strich-punktierte Kurve für Al-Cu-Fe, gepunktete Kurve für Al-Cu-Co). Die maximale heterogene Keimbildungsrate ist in beiden Fällen um mehrere Größenordnungen niedriger als die für den Fall homogener Keimbildung berechnete Keimbildungsrate. Insbesondere liegen die maximalen heterogenen Keimbildungsraten signifikant unter den aus den experimentell beobachteten Quasikristallitdichten abgeschätzten Keimbildungsraten, während die unter Annahme homogener Keimbildung berechneten maximalen Keimbildungsraten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigen. Auch dies rechtfertigt die Annahme homogener Keimbildung und läßt heterogene Keimbildung unwahrscheinlich erscheinen.

6.2 Erstarrungsgeschwindigkeiten

In den Temperatur-Zeit-Profilen der maximal unterkühlten Proben (Abb. 5.10 und 5.27) kann die Rekaleszenzzeit τ abgelesen werden. Berücksichtigt man, daß der Pyrometermeßfleck einen Durchmesser d=0.34 cm hat, so kann die Wachstumsgeschwindigkeit v der während der Rekaleszenz erstarrenden Phase grob durch $v=d/\tau$ abgeschätzt werden.

Für die I-Phase in $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ und $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ wurden in den maximal unterkühlten Proben Rekaleszenzzeiten τ von 0.6 - 0.7 s bestimmt, woraus $v \approx 0.5$ cm/s folgt. Die Erstarrungsgeschwindigkeit der λ-Phase in $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ war mit $v \approx 1.4$ cm/s ($\tau \approx 0.25$ s) etwas höher. Im Falle der D-Phase in $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ und $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ wurden Rekaleszenzzeiten τ gemessen, die zwischen 0.4 und 0.5 s lagen und auf eine Wachstumsgeschwindigkeit von $v \approx 0.8$ cm/s schließen lassen. Im Falle von $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ betrug die Rekaleszenzzeit $\tau=0.25$ s, was einer Wachstumsgeschwindigkeit von $v \approx 1.4$ cm/s entspricht. Obwohl das Meßverfahren nur eine grobe Abschätzung der Erstarrungsgeschwindigkeiten erlaubt, spiegeln die angegebenen Werte trotz der vergleichsweise geringen Unterschiede eine Tendenz wieder, da die bei den unterschiedlichen Legierungsschmelzen beobachteten Rekaleszenzzeiten gut reproduzierbar waren.

Es sei darauf hingewiesen, daß ebenso die Korngröße der Quasikristallite in dem aus der unterkühlten Schmelze angefertigten Al-Cu-Co-Splat auf eine Erstarrungsgeschwindigkeit der D-Phase in der Größenordnung von 1 cm/s hindeutet (vgl. 5.4.2).

Messungen der Erstarrungsgeschwindigkeit der intermetallischen Phase Al_6Mn durch Laserschmelzen an Al-Mn [218] lieferten Werte von $v \approx 1$-2.5 cm/s, die mit den hier bestimmten Erstarrungsgeschwindigkeiten vergleichbar sind. Eine auf Fallrohrexperimenten basierende Abschätzung der Erstarrungsgeschwindigkeit von Al_6Mn, I- und T-Phase im System Al-Mn lieferte für vergleichbare Unterkühlungen bei allen drei Phasen ebenfalls Erstarrungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 1 cm/s. [11]

Die an den quasikristallbildenden Legierungsschmelzen gemessenen Erstarrungsgeschwindigkeiten v sind mehrere Größenordnungen niedriger als Erstarrungsgeschwindigkeiten, die an reinen Metallen oder an Mischphasen beobachtet wurden. Zum Beispiel wurden an reinem Nickel bzw. an einer $Cu_{70}Ni_{30}$-Legierung Erstarrungsgeschwindigkeiten gemessen, die selbst bei geringen Unterkühlungen von ca. 100 K noch im Bereich von ca. 5 m/s bzw. 2 m/s lagen und bei tiefen Unterkühlungen Werte von 70 bzw. 35 m/s erreichten [205]. Im System Ni-Al wurden bei Proben mit 20.2 bzw. 25 at.% Al, bei denen primär die γ-Nickel Mischphase erstarrte, Erstarrungsgeschwindigkeiten von bis zu 12 m/s (bei ca. 220 K Unterkühlung) gemessen [219]. Bei Al-reicheren Zusammensetzungen mit 26.25 und 30.9 at.% Al, in denen die intermetallische Phase ß-NiAl primär erstarrt, wurden hingegen Erstarrungsgeschwindigkeiten von "nur" ca. 2 m/s (ebenso bei ca. 220 K Unterkühlung) gemessen [219]. Die vergleichsweise niedrigen Erstarrungsgeschwindigkeiten der intermetallischen Phase können durch die chemische Ordnung dieser Phase erklärt werden [219]. Die Atome müssen bei der Erstarrung durch Diffusion die richtigen Übergitterplätze einnehmen. Das Wachstum ist somit diffusionskontrolliert, was zu einer im Vergleich zu ungeordneten Phasen verminderten Erstarrungsgeschwindigkeit der intermetallischen Phasen führt.

Ein ähnlicher Mechanismus könnte für die niedrigen an den quasikristallbildenden Legierungsschmelzen gemessenen Erstarrungsgeschwindigkeiten verantwortlich sein. Es gibt Hinweise, daß quasikristalline Phasen nicht nur durch ihre topologische Struktur stabilisiert werden, sondern in einem entscheidenden Maße auch durch ihre chemische Ordnung. Zum

Beispiel haben stabile quasikristalline Phasen bevorzugt eine solche stöchiometrische Zusammensetzung, bei der das e/a-Verhältnis einen Wert von ca. 1.8 hat. Die quasikristallinen Phasen haben offenbar den Charakter von Hume-Rothery-Phasen (vgl. Abschnitt 2.2.2), d.h. ihre elektronische Energie wird durch eine im hohen Maße chemisch geordnete Struktur minimiert. Diese Struktur ist so gestaltet, daß eine Pseudo-Bandlücke entsteht, bei der die maximale Zustandsdichte gerade unterhalb der Fermikante liegt [76,79,80].

Eine solche komplizierte, chemisch geordnete Struktur muß bei der Erstarrung der quasikristallinen Phase aufgebaut werden, so daß, ähnlich wie bei intermetallischen Phasen, ein diffusionskontrolliertes Wachstum zu erwarten ist, welches die geringen Wachstumsgeschwindigkeiten erklären würde.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß an den $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Proben eine geringfügig höhere Erstarrungsgeschwindigkeit beobachtet wurde als bei den $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$- und $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$-Proben. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Zusammensetzung der $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Schmelze näher an der Zusammensetzung der D-Phase liegt, so daß kürzere Diffusionswege notwendig, sind um einen Quasikristall der richtigen Zusammensetzung aufzubauen.

Theoretisch läßt sich die Wachstumsgeschwindigkeit einer (planaren) Phasengrenzfläche mit Hilfe der Wachstumsgleichung von Wilson [220] und Frenkel [221] abschätzen:

$$v = v_0 \cdot [1-\exp(\frac{\Delta G_v}{RT})] \quad . \tag{6.9}$$

In dieser Gleichung bezeichnet R die Gaskonstante. ΔG_V ist auf ein 1 mol zu normieren. Der Vorfaktor v_0 kann bei kollisionslimitiertem Wachstum [222] (z.B. in reinen Metallen) durch die Schallgeschwindigkeit genähert werden, während bei diffusionskontrolliertem Wachstum v_0 gleich der Diffusionsgeschwindigkeit v_D gesetzt wird [3,219]:

$$v_0 \approx v_D \approx \frac{D}{a_0} \quad . \tag{6.10}$$

Hierin bezeichnet D die Diffusionskonstante, a_0 einen interatomaren Abstand.

Auf Grund der starken chemischen Ordnung kann bei den quasikristallinen Phasen von diffusionskontrolliertem Wachstum ausgegangen werden. Die Diffusionskonstante D kann gemäß der Einstein-Stokes-Gleichung (3.21) durch die Viskosität η ausgedrückt werden, die bereits bei der Diskussion der maximalen Unterkühlbarkeit (Kapitel 6.1) durch einen Vogel-Fulcher-Ansatz (6.4) beschrieben wurde. ΔG_v läßt sich wiederum durch Gleichung (6.6) ausdrücken. Mit den bereits im Kapitel 6.1 verwendeten Parametern, die in den Tabellen 6.1 und 6.2 zusammengestellt sind, ergeben sich für die tief unterkühlten Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co-Proben theoretisch berechnete Erstarrungsgeschwindigkeiten von ca. 0.3 cm/s. Dieser Wert stimmt größenordnungsmäßig mit den experimentell bestimmten Erstarrungsgeschwindigkeiten überein.

Während für die Berechnung der strukturabhängigen Faktoren α nur die Größenordnung der Viskosität η von Bedeutung ist, da η in Gleichung (6.3) nur im Vorfaktor der Exponentialfunktion steht, ist die Erstarrungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Viskosität. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Erstarrungsgeschwindigkeiten deutet darauf hin, daß die Viskosität durch Gleichung (6.4) in Verbindung mit den Parametern aus den Tabellen 6.1 und 6.2 sinnvoll beschrieben wird.

Es sei darauf hingewiesen, daß die hier durchgeführten Berechnungen nur als grobe

Abschätzung zu verstehen sind. Insbesondere blieben die Konzentrationsunterschiede zwischen Festkörper und Schmelze, Transportvorgänge (Wärme- und Massentransport) sowie durch die nicht-planare (dendritische) Struktur der Grenzfläche bedingte Effekte unberücksichtigt (vgl. dazu z.B. [21,223]). Da die zur genaueren Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit notwendigen Parameter bei den hier untersuchten Systemen weitgehend unbekannt sind (Die Phasendiagramme sind im interessanten Temperaturen nur unzureichend bekannt!), ist eine genauere Rechnung zur Zeit unmöglich.

6.3 Post-Rekaleszenztemperatur

Bei Unterkühlungsexperimenten an reinen Metallen erwartet man, daß unter adiabatischen Bedingungen während der Rekaleszenzphase die Temperatur auf Grund der freiwerdenden Schmelzwärme bis zur Schmelztemperatur ansteigt. An diese Rekaleszenzphase schließt sich eine Plateauphase an, in der die Temperatur der Schmelze solange konstant gleich der Schmelztemperatur ist, bis die Schmelze vollständig erstarrt ist. Nur bei sehr tiefen Unterkühlungen der Schmelze, unterhalb der sogenannten Hypercoolingtemperatur T_{hyp}, wird erwartet, daß die Post-Rekaleszenztemperatur unterhalb der Liquidustemperatur liegt, da dann die Schmelzwärme ΔH_f für die Erwärmung der Schmelze (Wärmekapazität c_p^l) während der Rekaleszenzphase vollständig aufgebraucht wird:

$$\Delta H_f = \int_{T_{hyp}}^{T_L} c_p^l \, dT \quad . \tag{6.11}$$

Das Überschreiten der Hypercoolinggrenze bedeutet, daß die gesamte Schmelze im Nicht-Gleichgewicht erstarrt. Um die Hypercoolinggrenze zu erreichen, sind allerdings so tiefe Unterkühlungen notwendig, daß bislang erst von einem Experiment (an Fe-Schmelzen [15]) berichtet wurde, bei dem an einer massiven Probe eine hinreichend tiefe Unterkühlung erreicht wurde.

Betrachtet man die in Kapitel 5.2 und 5.3 gezeigten Temperatur-Zeit-Profile (Abb. 5.10 und 5.27), so fällt auf, daß die Temperatur während der Rekaleszenzphase nicht bis zur Liquidustemperatur der entsprechenden Phase ansteigt. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei darauf hingewiesen, daß dies nicht das Überschreiten einer Hypercoolinggrenze im obigen Sinne bedeutet. Vielmehr haben die metallurgischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5) klar gezeigt, daß die Proben, anders als z.B. reine Metalle, nicht einphasig erstarren, u.a deshalb, weil die Zusammensetzung der erstarrenden Phasen von der der Schmelze abweicht. Einige Niedertemperaturphasen (z.B. Al_2Cu, AlCu und τ-Phase) werden erst bei Temperaturen unterhalb der Nukleationstemperatur aus der Restschmelze gebildet. Sei A die während der Rekaleszenz erstarrende Phase (z.B. die quasikristalline Phase), x_A der nach der Erstarrung vorliegende Phasenanteil der Phase A, H_f^A deren Schmelzwärme, c_p^l die spezifische Wärme der flüssigen Phase und T_N die Nukleationstemperatur, so kann sich bei hinreichend kleinem x_A sehr leicht eine Post-Rekaleszenztemperatur T_{Rek} ergeben, die kleiner als T_L ist:

$$x_A \cdot \Delta H_f^A = \int_{T_N}^{T_{Rek}} c_p^l \, dT \quad . \tag{6.12}$$

Da die Erstarrungsgeschwindigkeiten der Proben vergleichsweise langsam sind (siehe Abschnitt 6.2), kann darüber hinaus nicht mehr uneingeschränkt von einem quasiadiabatischen Prozeß ausgegangen werden, d.h. die Wärmeabfuhr der Probe an die Umgebung ist während der Rekaleszenzphase nicht mehr vernachlässigbar.

Diese Effekte bewirken, daß ähnlich wie beim Überschreiten der Hypercoolinggrenze in reinen Metallen, die primär gebildete Phase vollständig unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen erstarrt wird.

Die niedrigen Post-Rekaleszenztemperaturen der tief unterkühlten Proben dürften mitverantwortlich für die gute Erhaltung der dendritischen Gefüge (vgl. die Gefügebilder in den Kapiteln 5.2.2.1 und 5.3.2.1) sein, denn hierdurch werden Vergröberungseffekte reduziert.

6.4 Überstrukturordnung der D-Phase

Die an den maximal unterkühlten $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$- und $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Proben (vgl 5.2.3.2) sowie an einer aus der unterkühlten Schmelze splatgekühlten $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe (vgl. 5.4.2) gewonnenen Elektronenbeugungsbilder zeigen in [1$\bar{2}$100]-Orientierung quasiperiodische Reflexreihen mit ungeradem Index n, die unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Grushko, Wittmann und Urban [44,204,214,215] beobachteten an Co-reichen, wärmebehandelten $Al_{68}Cu_{11}Co_{21}$-Proben vergleichbare Beugungsbilder. Bei Proben mit mittlerem oder hohem Cu-Gehalt, z. B. bei $Al_{65}Cu_{15\text{-}20}Co_{20\text{-}15}$ [42,48,198,204], sind diese Reflexreihen jedoch im Herstellungszustand üblicherweise ausgelöscht. Stattdessen ist an den entsprechenden Stellen im Beugungsbild nur eine schwache, diffuse Streuung zu beobachten. Nur nach Wärmebehandlung wurden in Cu-reicheren Proben bisher ungerade Reflexreihen beobachtet [224,215].

Bei aus der unterkühlten Schmelze erstarrten Proben treten die Reflexreihen mit ungeradem Index n offensichtlich auch bei Cu-reichen Proben auf. Hierbei sei bemerkt, daß nicht nur die Konzentration der Probe, sondern auch die der D-Phase vergleichsweise Cu-reich ist. So wurde (vgl. 5.3.2.1) bei der $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$-Probe eine Zusammensetzung der D-Phase von $Al_{67}Cu_{16.4}Co_{16.7}$ gemessen und bei der $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$-Probe von $Al_{66.6}Cu_{14.5}Co_{18.9}$. Grushko, Wittmann und Urban [214] nehmen an, daß die zusätzlichen Reflexreihen die Folge einer Überstrukturordnung sind, wobei es Hinweise gibt, daß es sich um eine Leerstellenordnung handelt. Berücksichtigt man, daß beim dendritischen Wachstum der D-Phase aus der tief unterkühlten Schmelze eine Nichtgleichgewichtserstarrung vorliegt, so ist nicht unwahrscheinlich, daß unter diesen Wachstumsbedingungen Leerstellen ins Quasigitter eingebaut werden.

Besonders ausgeprägt waren die Reflexreihen mit ungeradem n in der aus der unterkühlten Schmelze splatgekühlten Probe. Bei dieser Probe lagen besonders extreme Erstarrungsbedingungen vor, denn zum einen erfolgte die Erstarrung aus der unterkühlten Schmelze, und zum anderen wurde die Probe gleichzeitig durch das Splatkühlen schnell abgeschreckt. Hierdurch dürfte das Ausheilen von bei der Erstarrung auftretenden Defekten

(Leerstellen) verhindert werden, was die besonders ausgeprägte Überstrukturordnung erklären würde.

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen somit, daß unter entsprechenden Prozeßbedingungen (Erstarrung aus der tief unterkühlten Schmelze) auch bei Cu-reicheren Al-Cu-Co-Proben eine Überstrukturordnung der D-Phase auftreten kann. Die Beobachtungen sind dabei konform mit der Annahme von Grushko, Wittmann und Urban [214], daß eine Leerstellenordnung vorliegt.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine elektromagnetische Levitationsanlage zum tiegelfreien Prozessieren von Metallschmelzen unter hochreinen Bedingungen aufgebaut. Mit dieser Anlage wurden Unterkühlungsexperimente an Schmelzen der quasikristallbildenden Legierungssysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co durchgeführt. Dabei gelang es erstmalig, an quasikristallbildenden Legierungen substanzielle Unterkühlungen direkt zu messen. Die aus der unterkühlten Schmelze erstarrten Proben wurden durch TEM, REM, DTA und Röntgenpulverdiffraktometrie in Hinblick auf Phasenselektion und Struktur analysiert. Zum Vergleich wurden analoge Untersuchungen auch an weniger tief unterkühlten Proben durchgeführt.

Im Falle von $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ und $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ konnte die Schmelze um $\Delta T^I \approx 100$ K bezüglich der Liquidustemperatur der ikosaedrischen quasikristallinen Phase (I-Phase) unterkühlt werden, bis die I-Phase primär nukleierte. Dies entspricht einer relativen Unterkühlung von $\Delta T^I/T_L^I=0.09$. Die aus der tief unterkühlten Schmelze erstarrte I-Phase bildete als Folge der Unterkühlung ausgeprägte Dendriten.

Al-Cu-Co-Schmelzen der Zusammensetzungen $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$, $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ und $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ konnten bezüglich der Liquidustemperatur der dekagonalen quasikristallinen Phase (D-Phase) um ca. $\Delta T_D \approx 200$ K (relative Unterkühlung $\Delta T^D/T_L^D=0.15$-0.16) unterkühlt werden, bis die quasikristalline Phase primär gebildet wurde. Auch hier wurde eine dendritische Morphologie der D-Phase beobachtet.

Die Unterkühlbarkeit der Al-Cu-Co-Schmelzen, die eine D-Phase bilden, ist somit deutlich besser als die der Al-Cu-Fe-Schmelzen, die eine ikosaedrische Phase formen. Die bezüglich beider quasikristalliner Phasen erreichten relativen Unterkühlungen sind deutlich niedriger als die typischerweise bei kristallinen Systemen beobachteten relativen Unterkühlungen von $\Delta T/T_L=0.2$-0.3. Dies wird unterstrichen durch die Beobachtung, daß die Nukleation der (einfachen) kristallinen Konkurrenzphasen in den tief unterkühlten Proben umgangen wurde. Wie die metallurgischen Untersuchungen an nicht signifikant unterkühlten Proben gezeigt haben, werden solche kristalline Phasen in den meisten untersuchten Legierungen bei konventioneller Erstarrung primär bei höheren Temperaturen gebildet. Stattdessen erstarrten aus den tief unterkühlten Schmelzen primär die quasikristallinen Phasen, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als die kristallinen Konkurrenzphasen. Zum Beispiel konnte im Falle von $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ eine Unterkühlung von 340 K bezüglich der Liquidustemperatur der kubischen ß-Phase erreicht werden, bis die D-Phase, die eine um ca. 150 K niedrigere Liquidustemperatur besitzt, primär erstarrte.

Eine Ausnahme unter den kristallinen Phasen stellen die Frank-Kasper-Phasen dar. Diese kristallinen Phasen zeichnen sich durch eine große Einheitszelle aus, die ikosaedrische Symmetrieelemente beinhaltet. Bei Unterkühlungsexperimenten an Proben der Zusammensetzung $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ nukleierte die Frank-Kasper-Phase λ-$Al_{13}Fe_4$ primär, nachdem eine relative Unterkühlung von $\Delta T^\lambda/T_L^\lambda=0.14$ bezüglich der Liquidustemperatur der λ-Phase erreicht wurde. Die Unterkühlbarkeit bezüglich der λ-Phase liegt somit zwischen der von I- und D-Phase.

Die experimentell gemessenen maximalen Unterkühlungen wurden im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie unter der Annahme homogener Keimbildung ausgewertet. Diese Auswertung zeigt, daß die Aktivierungsschwelle ΔG^* für die Bildung eines kritischen Keims der ikosaedrischen quasikristallinen I-Phase am niedrigsten ist, während sie für (einfache) kristalline Phasen am größten ist. Die Frank-Kasper-Phase λ sowie die dekagonale quasikristalline Phase weisen Aktivierungsschwellen auf, die zwischen denen von I-Phase

und kristallinen Phasen liegen:

$$\Delta G^*_I < \Delta G^*_\lambda < \Delta G^*_D < \Delta G^*_{krist.} .$$

Die Aktivierungsschwelle zur Bildung eines kritischen Keims ist proportional zur dritten Potenz der Grenzflächenenergie σ von Schmelze und Keim, welche durch einen Ansatz von Thompson und Spaepen [103-106] ausgedrückt werden kann. Entsprechend dieses Modells ist σ proportional zu einem strukturabhängigen Faktor α. Dieser Faktor kann als ein Maß für die strukturelle Ähnlichkeit von Festkörper und Schmelze angesehen werden und wurde aus den gemessenen Maximalunterkühlungen berechnet. Die Berechnungen ergaben strukturabhängige Faktoren von $\alpha^I \approx 0.3$ für die I-Phase in Al-Cu-Fe, von $\alpha^\lambda \approx 0.4$ für die λ-Phase in Al-Cu-Fe, von $\alpha^D \approx 0.5$ für die D-Phase in Al-Cu-Co und $\alpha^\beta > 0.6$ für die kubische ß-Phase (bcc-Struktur) in Al-Cu-Co. Zum Vergleich liefert das Modell von Thompson und Spaepen für Kristalle mit bcc-Struktur $\alpha^{bcc}=0.71$ sowie für solche mit fcc- oder hcp-Struktur $\alpha^{fcc/hcp}=0.86$. Für die strukturabhängigen Faktoren α der unterschiedlichen Phasen ergibt sich somit folgende Relation:

$$\alpha^I < \alpha^\lambda < \alpha^D < \alpha^{bcc} < \alpha^{fcc/hcp} .$$

Aus der Rekaleszenzzeit konnten die Erstarrungsgeschwindigkeiten v der primär nukleierten Phasen abgeschätzt werden. Diese beträgt für die I-Phase in $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ und $Al_{58}Cu_{34}Fe_8$ $v^I \approx 0.5$ cm/s und für die λ-Phase in $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ $v^\lambda \approx 1.4$ cm/s. Bei der D-Phase in Al-Cu-Co wurden konzentrationsabhängig Erstarrungsgeschwindigkeiten von $v \approx 0.8$-1.4 cm/s gemessen, wobei die höchste Geschwindigkeit bei der Legierung $Al_{64}Cu_{22}Co_{14}$ beobachtet wurde, deren Zusammensetzung näher an der der D-Phase liegt als bei den anderen Legierungen $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ und $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$. Erstarrungsgeschwindigkeiten dieser Größenordnung lassen sich durch die Annahme von diffusionskontrolliertem Wachstum beschreiben, welches der komplizierten chemischen Ordnung der quasikristallinen Phasen sowie der λ-Phase Rechnung trägt.

Neben den Levitationsunterkühlungsexperimenten wurden Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co-Schmelzen mit Hilfe eines Splatkühlers schnell abgeschreckt. Die so hergestellten Splats zeigten eine feinkörnige Struktur, wobei die primär gebildeten Körner aus quasikristalliner Phase bestanden. Die Quasikristallite in den Al-Cu-Fe-Splats hatten typische Größen von 200 nm, die in den Al-Cu-Co-Splats von 300 nm. Aus der Korngröße läßt sich die bei der Erstarrung vorliegende Keimbildungsrate zu 10^{24} m^{-3} s^{-1} für Al-Cu-Fe bzw. 10^{23} m^{-3} s^{-1} für Al-Cu-Co abschätzen. Diese Keimbildungsraten sind groß verglichen mit solchen, die üblicherweise in kristallinen Systemen beobachtet werden. Auch dies deutet auf eine niedrige Aktivierungsschwelle zur Bildung eines quasikristallinen Keims hin und kann zudem als ein Hinweis auf homogene Keimbildung verstanden werden.

8. Ausblick

In dieser Arbeit wurden Unterkühlungsexperimente an quasikristallbildenden Al-Cu-Co- und Al-Cu-Fe-Proben mit einer elektromagnetischen Levitationsanlage durchgeführt. Diese Experimente mußten in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, da die auf der Erde zum tiegelfreien Prozessieren minimal notwendige Leistungseinkopplung in die Probe zu hoch ist, um sie ohne konvektive Kühlung erstarren zu können. Obwohl es Anhaltspunkte dafür gibt, daß in den maximal unterkühlten Proben homogene Keimbildung vorliegt, läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen, daß Verunreinigungen im Gas die Probe kontaminieren und so heterogene Keimbildung auslösen. Während des im Sommer 1994 geplanten Weltraumexperiments (vgl. 4.1.5) sollen Al-Cu-Fe- bzw. Al-Cu-Co-Proben im Ultrahochvakuum, d.h. unter optimal reinen Umgebungsbedingungen, prozessiert werden. Es stellt sich nun die Frage, ob unter diesen optimalen Bedingungen tiefere Unterkühlungen als unter terrestrischen Bedingungen in der Levitationsanlage erreichbar sind, oder ob die gleichen Unterkühlungen wie im Bodenexperiment erreicht werden. Ersteres würde für heterogene Keimbildung in den Bodenexperimenten sprechen, letzteres würde die Annahme homogener Keimbildung weiter erhärten. Es ist daher zu erwarten, daß das Weltraumexperiment wertvolle Hinweise zur Keimbildung in quasikristallbildenden Legierungsschmelzen liefert.

Neben dem Weltraumexperiment könnten weitere Unterkühlungsexperimente mit der Bodenanlage das Verständnis des Nukleationsverhaltens von Phasen unterschiedlicher Struktur weiter verbessern. Da im Phasendiagramm von Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co neben den quasikristallinen Phasen diverse andere Phasen unterschiedlicher Kristallstruktur existieren, ist es interessant, deren Unterkühlbarkeit intensiver, als in dieser Arbeit möglich, zu studieren und mit der der quasikristallinen Phasen zu vergleichen.

Gleichzeitig ist es zweckmäßig, die Ergebnisse dieser Arbeit durch analoge Untersuchungen an anderen quasikristallbildenden Legierungssystemen zu untermauern. Hier würden sich z.B. wegen ihrer Verwandtschaft mit Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co und der zu erwartenden problemlosen Levitierbarkeit die Systeme Al-Ni-Fe (D-Phase) und Al-Ni-Co (D-Phase) anbieten. Das ansonsten (wegen seiner perfekten Einquasikristalle) hochinteressante System Al-Pd-Mn könnte hingegen wegen des hohen Dampfdrucks von Mn für die Levitationsexperimente ungeeignet sein. Um das Nukleationsverhalten von quasikristallinen Phasen mit dem von Approximantenphasen vergleichen zu können, wäre zudem das quaternäre System Al-Cu-Fe-Cr interessant, welches neben einer ikosaedrischen und einer dekagonalen quasikristallinen Phase eine Vielzahl von Approximantenphasen aufweist.

Langfristig ist es sicherlich erstrebenswert, die Nahordnung von unterkühlten Schmelzen durch Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung direkter zu untersuchen. Neutronenbeugungsexperimente an Al-Mn-Schmelzen oberhalb der Schmelztemperatur deuteten bereits auf eine ikosaedrische Nahordnung hin [120,122]. Durch entsprechende Beugungsexperimente an unterkühlten Schmelzen ließe sich die nach den Computersimulationen erwartete mit wachsender Unterkühlung zunehmende ikosaedrische Nahordnung experimentell verifizieren.

9. Anhänge

Anhang A: Definition der Legierungszusammensetzungen der Flugproben

Im Rahmen des von unserer Arbeitsgruppe vorgesehenen TEMPUS-Experiments besteht die Möglichkeit, insgesamt drei unterschiedliche Proben während der IML2-Mission in der TEMPUS-Anlage zu prozessieren. Ein Aufgabenteil dieser Arbeit bestand darin, durch vorbereitende Untersuchungen geeignete Legierungen für das Weltraumexperiment zu finden. Diese mußten einerseits von wissenschaftlicher Seite erfolgversprechend sein, andererseits die durch die TEMPUS-Anlage vorgegebenen Anforderungen erfüllen. Aus den bereits in Kapitel 4.3 beschriebenen Gründen war es naheliegend, Proben aus den Legierungssystemen Al-Cu-Fe bzw. Al-Cu-Co für das Weltraumexperiment zu verwenden. Der Hauptvorteil des Weltraumexperiments ist, daß die Proben im UHV prozessiert werden können, wodurch eine höhere Prozeßreinheit gewährleistet ist (vgl. 4.1.5). Das Prozessieren von Metallschmelzen im Vakuum erwies sich allerdings auf Grund des Abdampfens der Proben als problematisch, da durch abdampfendes Probenmaterial einerseits Anlagenteile (z.B. das Levitationsspulensystem) bedampft werden, und andererseits die Proben einen erheblichen Massenverlust erfahren, der mit einer Änderung der Zusammensetzung (da die einzelnen Komponenten unterschiedlich abdampfen) verbunden ist. Es zeigte sich, daß ein Experiment an Proben, die z.B. die in vielen Arbeiten untersuchten Zusammensetzungen $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ oder $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ haben, zu einer nicht vertretbaren Kontamination der TEMPUS-Anlage durch abgedampftes Probenmaterial führen würde. Um die Abdampfrate der Proben und damit die Anlagenkontamination in tolerabelen Grenzen zu halten, mußten der Prozeß und die Probenzusammensetzungen in Hinblick auf eine niedrige Abdampfrate optimiert werden. Da die Abdampfrate exponentiell mit der Probentemperatur ansteigt, war es insbesondere notwendig, die Prozeßtemperaturen niedrig zu halten. Die maximale Prozeßtemperatur ist im wesentlichen durch die Liquidustemperatur der jeweiligen Legierungen vorgegeben, wobei eine Überhitzung der Schmelze von ca. 100 K über T_L vorgesehen ist, um eine möglicherweise in der Schmelze auch oberhalb von T_L vorhandene Nahordnung aufzubrechen. Daher wurden solche Legierungszusammensetzungen gesucht, die eine niedrige Liquidustemperatur besitzen und die gleichzeitig aus der unterkühlten Schmelze primär die quasikristalline Phase bilden. Die DTA-Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.1) haben gezeigt, daß die Co- bzw. Fe-armen Legierungszusammensetzungen $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$, $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ sowie $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ eine vergleichsweise niedrige Liquidustemperatur besitzen. Die Liquidustemperaturen dieser Legierungen sind so niedrig, daß ein Prozeß dieser Proben in der TEMPUS-Anlage eine Anlagenkontamination nach sich zieht, die unterhalb der Grenzwerte liegt. Bodenlevitationsexperimente (vgl. Kapitel 5.2 und 5.3) ergaben zudem, daß an Schmelzen dieser Zusammensetzung tiefe Unterkühlungen erreicht werden können und daß aus der unterkühlten Schmelze primär die quasikristallinen Phasen gebildet werden, was z.B. bei der Zusammensetzung $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ nicht der Fall ist (vgl. Abschnitt 5.2). Da diese Legierungen sowohl in Hinblick auf die wissenschaftliche Zielsetzung als auch in Hinblick auf die anlagenspezifischen Anforderungen geeignet sind, wurden sie als Flugproben ausgewählt.

Anhang B: Präparation der Flugproben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die für das geplante Weltraumexperiment benötigten Flugproben der Zusammensetzungen $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$, $Al_{67}Cu_{21}Co_{12}$ und $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ präpariert. Diese Proben mußten zum einen die durch die Experimentieranlage gegebenen Anforderungen erfüllen; zum anderen mußten sie so präpariert sein, daß eine gute Unterkühlbarkeit gewährleistet ist. Zu den anlagenspezifischen Anforderungen zählten in erster Linie die Probenabmessungen sowie die Probenform. Um einen sicheren Einschluß der Proben im die Proben während des Flugs umgebenden Drahtkäfig zu gewährleisten, mußten selbige einen mittleren Durchmesser von ca. 8 mm besitzen, wobei der minimale Probendurchmesser 7.25 mm nicht unterschreiten durfte. Hauptproblem der Probenpräparation war jedoch die Eigenschaft der Legierungskomponente Aluminium, binnen kürzester Zeit mit Sauerstoff unter Bildung der äußerst stabilen Verbindung Al_2O_3 zu reagieren (vgl. 4.3.4). Die durch diese chemische Reaktion gebildete Oxidhaut würde eine signifikante Unterkühlung der Probe durch heterogene Keimbildung verhindern. Während der Bodenexperimente hat sich gezeigt, daß diese stets auf dem Ausgangsmaterial befindliche Oxidhaut in der Levitationsanlage durch Prozessieren der Proben bei hohen Temperaturen ($T \approx 1800$ K) entfernt werden kann (vgl. Abschnitt 4.3.4). Nach dieser Reinigung können tiefe Unterkühlungen erreicht werden (siehe Kapitel 5.2.1 und 5.3.1). Jedoch ist bei einem solchen Prozeß die Abdampfrate der Proben selbst unter Schutzgasatmosphäre so groß, daß die TEMPUS-Anlage (insbesondere das probennahe Levitationsspulensystem) in nicht zu vertretender Weise mit abdampfendem Material kontaminiert würde. In der Bodenlevitationsanlage ist die Anlagenkontamination ein deutlich geringeres Problem, denn anders als die Fluganlage kann die Bodenanlage nach jedem Experiment gereinigt werden. Daher mußten die Flugproben bereits vor dem Flug oxidhautfrei präpariert und danach vor dem Kontakt mit Sauerstoff geschützt werden. Um diesen Anforderungen zu genügen, war ein aufwendiges Präparationsverfahren notwendig. Dabei wurde das, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, in der Kalttiegelanlage aus den reinen Metallen vorlegierte Ausgangsmaterial zunächst in der Bodenlevitationsanlage durch Prozessieren bei Temperaturen von ca. 1800 K gereinigt. Dieser Prozeß wurde in der bei den Levitationsexperimenten üblicherweise verwendeten He10%H_2-Atmosphäre (Reinheit vor Nachreinigung durch Oxisorb-System und Kühlfalle: 99.9999%) durchgeführt. Anschließend wurde die Probe (wie in einem konventionellen Levitationsexperiment) unterkühlt und aus der unterkühlten Schmelze erstarrt. Wird die für Bodenlevitationsexperimente typische maximale Unterkühlung erreicht, so ist sichergestellt, daß die höchste mit diesem Verfahren mögliche Probenreinheit erreicht ist. Die maximal unterkühlten, noch in der Levitationsspule schwebenden Proben werden nach der Erstarrung auf ein Dreibein aus Molybdändrähten, welches mit dem Probenmanipulator in die Levitationsspule eingefahren wird, abgesetzt.

Die so hergestellte, von der Oxidhaut befreite Probe muß vor Oxidation geschützt werden. Dazu wurde die Oberfläche mit einer Schutzschicht aus Kupfer bedampft. Kupfer eignet sich für diesen Zweck besonders gut, da es einerseits relativ edel ist (und daher deutlich schwächer zur Oxidation neigt als Aluminium), und andererseits Legierungskomponente ist. Das auf der Oberfläche befindliche Kupfer wird während des Weltraumexperiments beim ersten Aufheizen in die Probe hineinlegiert. Da die Schicht weniger als 1 μm dick ist, wird die Cu-Einwaage durch dieses Zulegieren von Kupfer um weniger als 0.5% erhöht, so daß die Cu-Konzentration absolut um maximal 0.1-0.2 at% ansteigt. Eine solch geringe Konzentrationsänderung kann vernachlässigt werden. Die Bedampfung der Proben

wurde direkt im Anschluß an die Reinigung der Probe in der Levitationsanlage durchgeführt. Hierzu wurde in der Anlage, unterhalb der Levitationsspulen, eine aus Reinstkupferdraht (1 mm Durchmesser) der Reinheit 5N bestehende Kupferwendel installiert (vgl. Abb. 9.1). Um zu verhindern, daß die Glühwendel bei der Levitation der Probe durch abdampfendes Probenmaterial (Aerosolbildung) verschmutzt wird, wurde eine Schutzblende zwischen Glühwendel und Levitationsspule montiert (vgl. Abb. 9.1). Die auf dem Dreibein liegende Probe wurde zum Bedampfen mit Hilfe des Probenmanipulators in die Kupferwendel eingefahren. Nachdem die im Rezipienten befindliche Schutzgasatmosphäre abgepumpt war, wurde die Kupferwendel elektrisch beheizt, indem ein Heizstrom von 15 - 40 A durch die Wendel geleitet wurde. Dieser Strom wurde so eingestellt, daß die Glühwendel eine Temperatur knapp unterhalb ihres Schmelzpunktes hatte. Von der glühenden Wendel dampft Kupfer ab und schlägt sich auf der innerhalb der Kupferspirale befindlichen Probe nieder. Bei einer Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes ist die Abdampfrate der Glühwendel bereits so groß, daß die Proben nach 1-2 h beschichtet sind. Die Temperatur der Glühwendel konnte einerseits pyrometrisch, andererseits durch Messung ihres elektrischen Widerstandes (temperaturabhängig) bestimmt werden. Um eine gleichmäßige Beschichtung der Probe (auch an den Auflagepunkten auf dem Dreibein) zu erreichen, wurde die auf dem Dreibein liegende Probe durch ruckartiges Bewegen des Probenmanipulators während des Coatingprozesses mehrfach gewendet. Damit die Probe durch das Rütteln nur gewendet wird und nicht vom Dreibein herunterfällt, wurden die drei Drähte des Dreibeins so gestaltet, daß sie die Probe oberhalb der Auflagepunkte käfigförmig umschlossen haben.

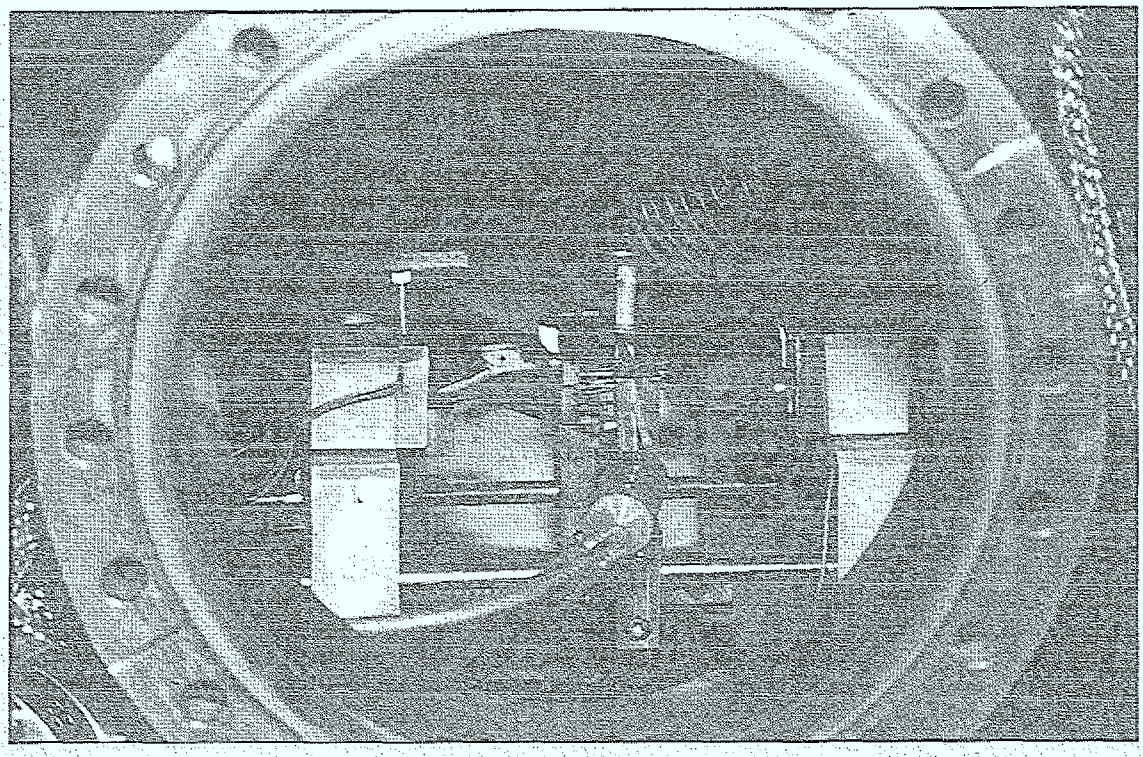


Abb. 9.1: Foto der Vorrichtungen zum Bedampfen der Proben mit Kupfer und zum Ausschleusen der Proben

Auch nach dem Bedampfen der Proben mußten diese weiterhin vor der Außenluft geschützt werden, da einerseits nicht auszuschließen ist, daß die Probenoberfläche z.B. durch Abschattungseffekte in den Poren nicht vollständig mit Cu bedeckt ist, und da andererseits auch Kupfer - wenn auch deutlich langsamer als Aluminium - an Luft oxidiert. Deshalb mußten die Proben im Vakuum oder unter Reinstgasatmosphäre aus der Levitationsanlage ausgeschleust werden. Dazu wurde in den Rezipienten eine Ausschleuseeinrichtung integriert, deren Funktionsweise im folgenden beschrieben werden soll. Um die Ausschleusung einzuleiten, wird das Dreibein und die darauf liegende Probe mit dem Probenmanipulator so plaziert, daß eine geeignet geformte, in der Anlage starr montierte Auswurfnadel (siehe Abb. 9.1) unterhalb der Probe zwischen die Drähte des Dreibeins ragt. Durch anschließendes Absenken des Dreibeins kann die Probe mit der unter der Probe befindlichen Nadel im Dreibein angehoben und ausgeworfen werden. Unterhalb der Auswurfnadel ist ein Trichter installiert, der die herabfallende Probe auffängt. Der Trichter mündet in ein Edelstahlrohr, welches abschüssig zu einem Flansch im unteren Bereich des Rezipienten führt. An diesem Flansch ist ein UHV-Ventil angeflanscht, auf dessen dem Rezipienten abgewandter Seite sich eine UHV-dichte Transportkammer befindet. Die vom Trichter aufgefangene Probe rollt weiter durch das Rohr und durch das zum Ausschleusen geöffnete Ventil in die Transportkammer. Nach dem Schließen des Ventils ist die Probe UHV-dicht in der Transportkammer eingeschlossen. Das Ventil kann anschließend rezipientenseitig von der Levitationsanlage abgeflanscht werden, so daß die Probe, ohne mit der Außenluft in Berührung zu kommen, mit der durch das Ventil verschlossenen Transportkammer zu einer mit Ar-Schutzgas gefüllten Glovebox gebracht werden kann. Nach dem Einschleusen der Transportkammer in die Glovebox kann die Kammer geöffnet und die Probe unter Schutzgasatmosphäre (Ar 6.0) in einen weiteren UHV-dichten Edelstahlbehälter abgepackt werden. In diesen Behältern wurden die Proben zwecks Einbau in die TEMPUS-Anlage zum Anlagenhersteller versandt.

Das soeben beschriebene Präparationsverfahren scheint die einzige Möglichkeit zu sein, Proben ausreichend hoher Qualität herzustellen. Da es sich um ein aufwendiges, aus mehreren kritischen Präparationsschritten bestehendes Verfahren handelt, ist die Ausschußrate hoch. Insbesondere erwies sich die Einhaltung der Sphärizität der Proben als kritisch, denn die Schmelze führt während der Levitation oft starke Oberflächenoszillationen aus. Da es dem Zufall überlassen bleibt, ob die Erstarrung der Proben zu einem Zeitpunkt einsetzt, zu dem die Probe weitgehend rund ist, oder ob sie sich gerade in einem Schwingungsmaximum befindet, waren mehrere Versuche notwendig, um Proben ausreichender Sphärizität zu erhalten.

Anhang C: Abhängigkeit der Unterkühlbarkeit vom Probenmaterial

Während der Unterkühlungsexperimente wurde Probenmaterial unterschiedlicher Hersteller verwendet. Hierbei zeigte sich, daß alle Proben (insgesamt ca. 30 Proben aus 6 unterschiedlichen Schmelzlingen), die mit Eisen der Firma Johnson Matthey (Qualität 4N85) präpariert wurden, nicht nennenswert unterkühlten. Gleichzeitig waren auf der Oberfläche der Schmelze mit bloßem Auge Verunreinigungen erkennbar, die sich selbst durch extreme Wärmebehandlung (vgl. 4.3.4) nicht entfernen ließen. Hingegen wurden bei Probenmaterial, das unter

sonst gleichen Bedingungen mit Eisen der Firma Koch Chemicals (Qualität 4N8) präpariert wurde, in den Levitationsexperimenten nach der Wärmebehandlung nie Verunreinigungen beobachtet, und es konnten fast immer tiefe Unterkühlungen (vgl. Abschnitt 5.2.1) erreicht werden. Daher liegt die Vermutung nahe, daß Verunreinigungen im Eisen der Firma Johnson Matthey für die schlechte Unterkühlbarkeit verantwortlich sind.

Element	Fe (Koch)	Fe (JM)	Element	Fe (Koch)	Fe (JM)
C	63	67	Co	0,12	0,1
N	20	18	Cu	6,3	1,5
O	21	33	Zn	0,9	0,5
Na	1,4	1,8	Ga	2,9	2,3
Cl	0,3	0,9	As	<0,1	1,4
K	2,7	5,5	Ag	<0,1	0,9
Ca	1,7	4	Sn	1,1	<0,1
Ti	1,1	1,2	Sb	3,1	<0,1
V	0,23	0,05	Te	<0,1	0,95
Cr	6,2	2,8	Ba	<0,1	0,8
Mn	2,8	1,3	Bi	1,7	1,7

Tabelle 9.1 Ergebnisse der Spurenanalyse an Reinsteisenproben der Firmen Johnson Matthey (JM) und Koch Chemicals (Konzentrationen in ppm-wt). Nicht aufgeführte Elemente haben Konzentrationen <0.1 ppm-wt.

Um festzustellen, welche Verunreinigungen für die schlechte Unterkühlbarkeit verantwortlich sind, wurde eine Spurenanalyse beider Eisensorten in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt. Erkennbar ist, daß bei den Elementen C, N, O, Na, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Co, Zn, Ga und Bi nur geringe Unterschiede in der Verunreinigungskonzentration feststellbar sind, die für solch gravierende Unterschiede in der Unterkühlbarkeit nicht verantwortlich sein können. Die gemessenen Konzentrationen der Elemente Ag, As, Te und Ba sind bei der Johnson Matthey-Probe signifikant höher als beim Koch Chemicals Eisen. Allerdings liegen die Absolutwerte dieser Verunreinigungen nur im ppm-Bereich. Umgekehrt ist das Eisen von Koch Chemicals deutlich stärker mit den Elementen Sn, Sb, Cu, V verunreinigt als das von Johnson Matthey, wobei die Cu-Verunreinigung unerheblich ist, da Cu ohnehin Legierungskomponente ist.

Da in der Analyse bei mehreren Elementen signifikante Unterschiede in der Verunreinigungskonzentration festgestellt wurden, läßt sich anhand der Analysenergebnisse die genaue Ursache der schlechten Unterkühlbarkeit der mit Eisen von Johnson Matthey präparierten Proben nicht eindeutig erklären. Prinzipiell wäre es sogar denkbar, daß eine der Verunreini-

gungen im Eisen von Koch Chemicals, z.B. durch eine katalytische Reaktion, die Unterkühlbarkeit der mit diesem Eisen hergestellten Proben begünstigt. Zudem besteht die Möglichkeit, daß mit der Analysemethode nicht mehr nachweisbare Spuren anderer Elemente die unterschiedliche Unterkühlbarkeit hervorrufen. Alle in der Spurenanalyse festgestellten Verunreinigungen, die in den beiden Eisenproben mit signifikant unterschiedlicher Konzentration vorkommen, sind metallische Verunreinigungen. Es ist zu erwarten, daß metallische Verunreinigungen eine geringe katalytische Wirksamkeit für die Keimbildung besitzen, da sie als zusätzliche Legierungskomponente aufgefaßt werden können. Anders sind die Verhältnisse jedoch, wenn die Verunreinigungselemente stabile chemische Verbindungen (z.B. Oxide, Sulfide, Karbide) bilden. In dieser Hinsicht ist, anders als die anderen Elemente, das in der JM-Probe mit deutlich höherer Konzentration als im Koch-Eisen vorkommende Element Ba verdächtig. Ba bildet ein sehr stabiles Oxid (BaO), wobei die bei der Oxidation freiwerdende freie Reaktionsenthalpie bei $T=1300$ K $\Delta G^\circ \approx -435$ kJ/ g.-at.(O) [199] beträgt. Diese freie Reaktionsenthalpie ist fast so groß wie die der Oxidation von Al (unter Bildung von Al_2O_3), die bei $T=1300$ K $\Delta G^\circ \approx -440$ kJ/ g.-at.(O) [199] beträgt. Auf Grund der freien Reaktionsenthalpien würde man erwarten, daß BaO von Al unter Bildung von Al_2O_3 reduziert wird. Es ist jedoch denkbar, daß das Gleichgewicht in der Legierungsschmelze auf Grund der Anwesenheit der anderen Elemente verschoben ist (die freien Reaktionsenthalpien unterschieden sich ohnehin nur geringfügig), so daß BaO möglicherweise doch nicht reduziert wird. Zudem besteht die Möglichkeit, daß die Reduktion von BaO zwar prinzipiell abläuft, jedoch so langsam ist, daß das BaO während eines Levitationsexperiments nicht vollständig abgebaut wird.

Sofern BaO während des Levitationsexperiments von Al nicht oder nicht vollständig reduziert wird und zudem während der Reinigungsphase nicht abdampft, könnte es für die schlechte Unterkühlbarkeit der mit Eisen von Johnson Matthey präparierten Proben verantwortlich sein.

10. Literatur:

> Es geht uns mit Büchern wie mit neuen Bekanntschaften. Wir sind hoch vergnügt, wenn wir im allgemeinen Übereinstimmung finden; bei näherer Bekanntschaft treten Differenzen hervor, und da ists Sache eines vernünftigen Betragens, daß man nicht sogleich zurückschaudere, sondern daß man gerade das Übereinstimmende recht festhalte und sich über die Differenzen aufkläre, ohne sich gleich vereinigen zu wollen.
>
> (Johann Wolfgang von Goethe)

[1] D. Turnbull; J. Appl. Phys. 21, 1022 (1950)

[2] F.C. Frank; Proc. Roy. Soc. London A215, 43 (1952)

[3] J.W. Christian; "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", Pergamon Press, Oxford (1975)

[4] D.A. Porter und K.E. Easterling; "Phase Transformations in Metals and Alloys", 2nd Edition, Chapman & Hall, London (1992)

[5] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson und M. Ronchetti; Phys. Rev. B 28, 784 (1983)

[6] K. Sattler, J. Mühlbach, O. Echt, P. Pfau und E. Recknagel; Phys. Rev. Lett 47, 160 (1981)

[7] K. Sattler, J. Mühlbach, und E. Recknagel; Phys. Rev. Lett 45, 821 (1980)

[8] O. Echt, K. Sattler, und E. Recknagel; Phys. Rev. Lett 47, 1121 (1981)

[9] H. Micklitz; in DFVLR-IB 333-86/4

[10] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn; Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)

[11] D.M. Herlach, F. Gillessen, T. Volkmann, M. Wollgarten und K. Urban; Phys. Rev. B 46, 5203 (1992)

[12] L.A. Bendersky und S.D. Ridder; J. Mat. Res. 1, 405 (1986)

[13] S. Ebalard, F. Spaepen, R.F. Cochrane und A.L. Greer; Mat. Sci. Eng. A133, 569 (1991)

[14] D.M. Herlach; Annu. Rev. Mater. Sci. 21, 23 (1991)

[15] J. Schade, A. Mc.Lean, W.A. Miller; in "Undercooled Alloy Phases", Hrsg.: E.W. Collings, C.C. Koch, 233, Warrendale: Metall. Soc. (1986)

[16] R. Willnecker; Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1988)

[17] D.W. Gomersall, S.Y. Shiraishi und R.G. Ward; J. Aust. Inst. Met. 10, 220 (1965)

[18] A. Tsai, A. Inoue und T. Masumoto; J. Mater. Sci. Lett. 6, 1403 (1987)

[19] A. Tsai, A. Inoue und T. Masumoto; Jap. J. Appl. Phys. 26, No. 9, L1505 (1987)

[20] L.X. He, Y.K. Wu und K.H. Kuo; J. Mat. Sci. Lett. 7, 1284 (1988)

[21] D.M. Herlach; Habilitationsschrift, Universität Bochum (1990), DLR-Forschungsbericht 91-20

[22] Ch. Kittel; "Einführung in die Festkörperphysik", 7. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien (1988)

[23] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin; "Solid State Physics", Saunders College, Philadelphia/Holt-Saunders Japan, Tokyo, (1981)

[24] M. von Heimendahl; "Einführung in die Elektronenmikroskopie. Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern", Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1970)

[25] L. Reimer; "Transmission electron mikroscopy", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984)

[26] J.M. Cowley; "Diffraction Physics", North-Holland, Ansterdam, Oxford, New York, Tokyo (1984)

[27] D. Levine und P.J. Steinhardt; Phys. Rev. Lett. 53, 2477 (1984)

[28] N. Wang, H. Chen, und K.H. Kuo; Phys. Rev. Lett. 59, 1010, (1987)

[29] L. Bendersky; Phys. Rev. Lett. 55, 1461, (1985)

[30] T. Ishimasa, H.U. Nissen, und Y. Fukano; Phys. Rev. Lett. 55, 511, (1985)

[31] J. Tartas und E. J. Knystautas; J. Mater. Res. 6, 1219 (1991)

[32] K. F. Kelton; Intern. Mater. Rev. 38, No. 3, 105 (1993)

[33] R. Penrose; Bull. Inst. Math and its Appl. 10, 266 (1974)

[34] J. Kreis; Diplomarbeit, Universität zu Köln (1989)

[35] D.R. Nelson und B.I. Halperin; Science 229, 233 (1985)

[36] P. Kramer und R. Neri; Acta Cryst. A 40, 580 (1984)

[37] K. Urban, P. Kramer, und M. Wilkens; Phys.Bl., 42, 373 (1986)

[38] M. Wollgarten; Diplomarbeit, RWTH Aachen (Mai 1990)

[39] L.X. He, X.Z. Li, Z. Zhang und K.H. Kuo; Phys. Rev. Lett. 61, No. 9, 1116 (1988)

[40] M. Baake, D. Joseph und P. Kramer; J. Phys. A 24, L961 (1991)

[41] V. Elser und C.L. Henley; Phys. Rev. Lett. 55, 2883 (1985)

[42] W. Liu; Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr.300, VDI-Verlag, Düsseldorf (1993)

[43] A.I. Goldman und R.F. Kelton; Reviews of Modern Physics 65, No. 1, 213 (1993)

[44] R. Wittmann; Dissertation, RWTH Aachen (1993)

[45] W. Liu und U. Köster; Mat. Sci. Eng. A133, 388 (1991)

[46] J.M. Dubois, C. Dong, Ch. Janot, M. de Boissieu und M. Audier; Phase Transitions 32, 3 (1991)

[47] C.L. Henley; in : "Quasicrystals; the State of the Art", Hrsg.: D.P. di Vincenzo und P.J. Steinhardt, World Scientific, Singapore, 429 (1991)

[48] K. Hiraga, W. Sun und F.J. Lincoln; Jap. J. appl. Phys. 30, L302 (1991)

[49] B. Grushko; J. Non Cryst. Solids 153&154, 489 (1993)

[50] B. Grushko; Materials Trans., JIM 34, No. 2, 116 (1993)

[51] A.R. Kortan, R.S. Becker, F.A. Thiel und H.S. Chen; Phys. Rev. Lett. 64, 200 (1990)

[52] R.S. Becker, A.R. Kortan, F.A. Thiel und H.S. Chen; J. Vac. Sci. Techn. B 9, 867 (1991)

[53] H. Chen, S.E. Burkov, Y. He, S.J. Poon und G.J. Shiflet; Phys. Rev. Lett. 65, 72 (1990)

[54] Y. He, H. Chen, X.F. Meng, S.J. Poon und G.J. Shiflet; Phil. Mag. Lett. 63, 211 (1991)

[55] C. Janot; J. Non-Cryst. Sol 156-158, 852 (1993)

[56] D. Shechtman und I. Blech; Met. Trans. A 16, 1005 (1985)

[57] P.W. Stephens und A.I. Goldman; Phys. Rev. Lett. 57, 2331 (1986)

[58] P.W. Stephens und A.I. Goldman; Phys. Rev. Lett. 56, 1168 (1986)

[59] P.C. Gibbons und K.F. Kelton; J. Non Cryst. Solids 153&154, 165 (1993)

[60] J.L. Robertson und S.C. Moss; Z. Phys. B-Cond. Matter 83, 391 (1991)

[61] L. Pauling; Phys. Rev. Lett. 58 ,365 (1987)

[62] P.A. Bancel, P.A. Heiney, P.W. Stephens, A.I. Goldman und P.M. Horn; Phys. Rev. Lett. 54, 2422 (1985)

[63] G. Coddens und P. Launois, J. Phys. I (France), 1, 993, (1991)

[64] T. Motsch, M. Dénoyer, P. Launois und M. Lambert; J. Phys. I (France), 2, 851, (1992)

[65] M. Audier; in "Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals", Hrsg.: J.M. Pérez-Mato, F.J. Zúñiga und G. Madariaga, Word Scietific, Singapore, New York, London, Hong Kong, 555 (1991)

[66] C. Janot; "Quasicrystals A Primer", Oxford University Press, Oxford (1992)

[67] X.Z. Li und K. Kuo; Phil. Mag. Lett. 58, 167 (1988)

[68] S.J. Poon, A.J. Drehman und K.R. Lawless; Phys. Rev. Lett. 55, 2324 (1985)

[69] R. Chatterjee und R.C. O'Handley; Phys. Rev. B 39, 8128 (1989)

[70] B. Dubost, J.M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort und M. Audier; Nature 324, 48 (1986)

[71] A. Tsai, A. Inoue und T. Masumoto; Mater. Trans., JIM 30, 300&463 (1989)

[72] W. Ohashi und F. Spaepen; Nature 330, 555 (1987)

[73] A.P. Tsai, A. Inoue und T. Masumoto; Phil. Mag. Lett. 62, 95 (1990)

[74] Y. Yokoyama, T. Miura, A. Tsai, A. Inoue und T. Masumoto; Materials Trans, JIM 33, No. 2, 97 (1992)

[75] M. Wollgarten , M. Beyß, K. Urban, H. Liebertz und U. Köster; Phys. Rev. Lett. 71, No. 4, 549 (1993)

[76] S.J. Poon; Advances in Physics 41, 303 (1992)

[77] J. Friedel; Helv. Phys. Acta 61, 538 (1988)

[78] N. F. Mott und H. Jones; "The Theory of the Properties of Metals and Alloys",

Dover, New York (1958)

[79] J. Hafner und M. Krajči; Phys. Rev. Lett. 68, 2321 (1992)
und J. Non- Cryst. Solids 150, 337 (1992)

[80] J.L. Wagner, K.M. Wong und S.J. Poon; Phys. Rev. B 39, 8091 (1989)

[81] E. Belin und A. Traverse; J. Phys. Condens. Matter 3, 2157 (1991)

[82] J.H. Perepezko und J.S. Paik; J. non Cryst. Sol 61&62, 113 (1984)

[83] D.R.H. Jones und G.A. Chadwick; Phil. Mag. 24, 995 (1971)

[84] C.V. Thompson und F. Spaepen; Acta Met. 27, 195 (1979)

[85] W. Kauzmann; Chem. Rev. 42, 219 (1948)

[86] H.B. Singh und A. Holz; Solid State Commun. 45, 985 (1983)

[87] F. Gillessen und D.M. Herlach; Mat. Sci. Eng. A134, 1220 (1991)

[88] L. Battezzati, C. Antonione und F. Marino; J. Mater. Sci. 24, 2324 (1989)

[89] J.A. Knapp und D.M. Follstaedt; Phys. Rev. Lett. 58, 2454 (1987)

[90] J.C. Holzer und K.F. Kelton; Acta Met. 39, 1833 (1991)

[91] P. Ramachandrarao, B. Cantor und R.W. Cahn; J. Mat. Sci. 12, 2488 (1977)

[92] K.S. Dubey und P. Ramachandrarao; Acta Met. 16, 369 (1968)

[93] J. Frenkel; "Kinetic Theory of Liquids", (Dover, New York 1955)

[94] N. Hirai und H. Eyring; J. Appl. Phys. 29, 810 (1958)

[95] M. Volmer und A. Weber; Z. phys. Chem. 119, 227 (1926)

[96] R. Becker und W. Döring; Ann. Phys. 24, 719 (1935)

[97] R. Becker; Proc. Phys. Soc. 52, 71 (1940)

[98] D. Turnbull und J.C. Fischer; J. Chem. Phys. 17, 71 (1949)

[99] D. Turnbull; Contemp. Phys. 10, 473 (1069)

[100] A.S. Skapski; Acta Met. 4, 576 (1956)

[101] R.H. Ewing; Phil. Mag. 25, 779 (1972) und J. Cryst. Growth 11, 221 (1971)

[102] A.R. Miedema und F.J.A. den Broeder; Z. Metallkunde 70, 14 (1979)

[103] F. Spaepen; Acta Met. 23, 729 (1975)

[104] F. Spaepen und R.B. Meyer; Scipta Met. 10, 257 (1976)

[105] C.V. Thompson; Ph.D. Thesis, Harvard University (1979)

[106] F. Spaepen; in: "Containerless Processing of Metals- Undercooling and Solidification"; Proceedings of an International Workshop, Hrsg.: I. Egry und J. Laakmann, DLR-Mitt. 89-15 (1989)

[107] H.S. Chen und S.Y. Chuang; Phys. Stat. Sol. (A) 25, 581 (1974)

[108] M. Volmer; Z. Elektrochem. 35, 555 (1929)

[109] R. Willnecker, D.M. Herlach und B. Feuerbacher; Mat. Sci. Eng. 98, 85 (1988)

[110] R. Willnecker, D.M. Herlach und B. Feuerbacher; Appl. Phys. Lett. 49 (20), 1339 (1986)

[111] F. Gillessen; Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1989)

[112] D. Turnbull; J. Chem. Phys. 18, 198 (1950)

[113] D. Kashchiev; Surf. Sci. 18, 389 (1969)

[114] A.L. Greer, P.V. Evans, R.G. Hamerton und D.K. Shangguan; J. Cryst. Growth, wird veröffentlicht

[115] J.G. Allpress und J.V. Sanders; Aust. J. Phys. 23 (1970)

[116] A.L. Mackay; Acta Cryst. 15, 916 (1962)

[117] S. Nosé und F. Yonezawa; Solid State Commun. 56, 1005 (1985); 56, 1009 (1985)

[118] H. Jónsson und H.C. Andersen; Phys. Rev. Lett. 60, No. 22, 2295 (1988)

[119] S. Nosé und F. Yonezawa; J. Chem. Phys. 84, 1803 (1986)

[120] M. Maret, A. Pasturel, C. Senillou, J.M. Dubois und P. Chieux; J. Physique 50, 295 (1989)

[121] M. Maret, T. Pomme, A. Pasturel und P. Chieux; Phys. Rev. B 42, 1598 (1990)

[122] M. Maret, F. Lançon und L. Billard; J. Phys. I France 3, 1873 (1993)

[123] C. Pohla und P.L. Ryder; Mat. Sci. Eng. A134, 947 (1991)

[124] D.R. Nelson; Phys. Rev. B 28, No. 10, 5515 (1983)

[125] S. Jijima und T. Ichihashi; Phys. Rev. Lett. 56, 616 (1986)

[126] D.R. Nelson und F. Spaepen; Solid Stat Phys. 42, 1 (1989)

[127] F.C. Frank und J.S. Kasper; Acta Cryst. 11, 184 (1958)

[128] P. Bardenheuer und R. Bleckmann; Mitteilg. KWI für Eisenforschung 21, 201 (1939)

[129] E. Schleip; Dissertation, Universität Bochum (1990), DLR-FB 90-23

[130] D.M. Herlach und K. Wittmann; in: " Keimbildung - Schnelle Erstarrung" (Workshop), Hrsg.: P. Sahm (Gießerei-Institut RWTH Aachen) , 131 (1983)

[131] L.L. Lacy, M.B. Robinson und Th.J. Rathz; J. Crystal Growth 51, 47, (1981)

[132] B. Vinet; in: "Extended Abstracts and Participants Forum 6th Microgravity Summer School; Topic: Undercooling and Glass Formation", Hrsg.: G. Otto (DLR), DLR IB 333-92/3 (1992)

[133] A. Lopez, P. Baniel, P. Gall, J. Granier; Proc. of the OE Fibers'91 Symp., Boston, MA, 3-6. SPIE proc. Vol. 1590-23. pp 191 (1991)

[134] W.K. Rhim, M. Collender, M.T. Hyson, W.T. Simms und D.D. Elleman; Rev. Sci. Instrum. 56 (2), 307 (1985)

[135] W.-K. Rhim, S.K. Chung, D. Barber, K.F. Man, G. Gutt, A. Rulison und R.E. Spjut; Rev. Sci. Instrum. 64 (10), 2961 (1993)

[136] U. Eßmann und H.Kiessig; Mat. Res. Bull. 14, 1139 (1979)

[137] E. Schleip, R. Willnecker, D.M. Herlach und G.P. Görler; Mater. Sci. Eng. 98, 39 (1988)

[138] I. Egry, G. Lohöfer, P. Neuhaus und S. Sauerland; Int. J. Thermophys. 13, 65, (1992)

[139] I. Egry; J. Mat. Sci. 26 2997 (1991)

[140] O. Muck; Deutsches Patent 422 004 vom 30.10.1923

[141] E.C. Okress, D.M. Wroughton, G. Comenetz, P.H. Brace, und J.C.R. Kelly; J. Appl. Phys. 23, 545, (1952)

[142] P.R. Rony; in: "Trans. Vacuum Met. Confer. 1964", Hrsg. M.A. Cocca (Am. Vacuum Soc., Boston), 55 (1965)

[143] H. Domke; Dissertation, Technische Universität Berlin (1973)

[144] E. Fromm und H. Jehn; Z. Metallkunde 56, 599 (1965)

[145] E. Fromm und H. Jehn; Z. Metallkunde 58, 366 (1967)

[146] G. Lohöfer; SIAM J. Appl. Math, Vol. 49, No.2, 567 (1989)

[147] Informationsmaterial der Firma STS Systemtechnik Skorna, Eschenfelden 93, D-92275 Hirschbach

[148] Betriebsanleitung des Gleichfrequenz Schwebeschmelz-Aggregats Typ SSI 260 der Firma STS Systemtechnik Skorna, Eschenfelden 93, D-92275 Hirschbach

[149] Bergmann-Schäfer; "Lehrbuch der Experimentalphysik", Band III Optik, 7. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1978)

[150] M. Dehm, C. Politis, J. Wüst, W. Fink, W. Krauss, H. Leitz; KfK-Nachr., Jahrg. 21 1-2/89, 90 (1989)

[151] D.M. Herlach, H. Grill, G. Warmbold und B. Feuerbacher; Patentanmeldung 1987, P 3723996.1

[152] S. Sauerland; Dissertation, RWTH Aachen (1993)

[153] D.M. Kröger, W.A. Coghlan, D.S. Easton, C.C. Koch und J.O. Scarbrough; J. Appl. Phys. 53(39), 1445 (1982)

[154] K. Urban und D.M. Herlach; Proposal AO OSSA 4-88 für das TEMPUS-Experiment: "Structure and Solidification of Largely Undercooled Melts of Quasicrystal-Forming Alloys" (1989)

[155] J. Piller, R. Knauf, P. Preu, G. Lohöfer und D.M. Herlach; Proc. 6th European Symposium on Material Sciences under Microgravity, ESA SP-256, p. 437 (Bordeaux, 1986)

[156] Instructions JEM-2000 EX Electron Microscope; Firma JEOL, Japan

[157] G. Thomas und M.J. Goringe; "Transmission Electron Microscopy of Materials", John Wiley & Sons, New York (1979)

[158] E. Hornbogen; "Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie fester Stoffe", Verlag Chemie (1971)

[159] J.W. Edington; "Monographs in Praktical Electron Microskopy in Materials Science 1-3", N.V. Philips'Gloeilampenfabrieken Eindhoven (1974-1975)

[160] S. Ebalard und F. Spaepen; J. Mater. Res. 5, 62 (1990)

[161] Z. Zhang und W. Geng; Phil. Mag. Lett. 65, 211 (1992)

[162] P.R. Howell, D.J. Michel und J.R. Reed; Scipta Metall. Mater. 24, 1033 (1990)

[163] E.R. Wölfel; "Schnelle Röntgen-Pulverdiffraktometrie" in Nachr. Chem. Tech. Lab. 36, Nr. 5, 506 (1988)

[164] H. Neff; "Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse", R. Oldenbourg München (1962)

[165] R. Kouba; Diplomarbeit, Universität zu Köln (1993)

[166] G. Wilde; Diplomarbeit, Universität zu Köln (1993); erschienen als DLR IB 333-93/1

[167] D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, B. Grushko und K. Urban; Mat. Sci. Eng. A181/A182, 766 (1994)

[168] A.J. Bradley und H.J. Goldschmidt; J. Inst. Met. 65, 389 und 403 (1939)

[169] F.W. Gayle, A.J. Shapiro, F.S. Biancaniello und W. Boettinger; Metal. Trans. 23A, 2409 (1992)

[170] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias und M. Harmelin; Mat. Sci. Eng. A133, 383 (1991)

[171] F. Faudot, M. Harmelin und B. Legendre; in "Proceedings of 17 èmes Journées d'Etudes des Equilibres entre Phases"; Hrsg. H.A.J. Oonk, Utrecht (N.L.) (1991)

[172] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy und P.A. Bancel; J. Non Cryst. Sol. 153&154, 482 (1993)

[173] P.A. Bancel; Phil. Mag. Lett. 67, No.1, 43 (1993)

[174] C. Dong, S.S. Kang, M. de. Boissieu, A. Pianelli, J.M. Dubois, J. Pannetier, C. Janot; J. Mater. Sci. Lett. 8, 827 (1989)

[175] P. Bancel; in: "Quasicrystals; the State of the Art", Hrsg.: D.P. di Vincenzo und P.J. Steinhardt, World Scientific, Singapore, 17 (1991)

[176] T.B. Massalski; "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, Ohio, 2nd ed., (1992)

[177] P.J. Black; Acta Cryst. 8, 43 & 175 (1955)

[178] J.-N. Barbier, N. Tamura und J.-L. Verger-Gaury; J. Non-Cryst. Solids 153&154, 126 (1993)

[179] B. Grushko und D. Holland-Moritz; wird veröffentlicht

[180] F.W. Gayle; J. of Phase Equilibria, 13, No. 6, 619 (1992)

[181] B. Grushko; Phase Transitions 44, 99 (1993)

[182] M. van Sande, R. de Ridder, J. van Landuyt und S. Amelinckx; Phys. stat. sol. (a) 50, 587 (1978)

[183] M. Audier und P. Guyot; in "Proceedings of the Anniversary Adriatico Research Conference on Quasicrystals", Hrsg.: M. Jaric und S. Lundquist, World Scientific, Triest (1990)

[184] M. Audier, Y. Brechet, M. de Boissieu, P. Guyot, C. Janot und J.M. Dubois; Phil. Mag. B 63, 1375 (1991)

[185] M. Bessière, A. Quivy, S. Lefebvre, J. Devaud-Rzepski und Y. Calvayrac; J. Phys. I France 1, 1823 (1991)

[186] B. Legendre und M. Harmelin; in "Ternary Alloys", Vol. 4, 475, Hrsg.: G. Petzow und G. Effenberg, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1991)

[187] R.V. Skolozgra, A.P. Prevarskii und E.E. Cherkashin; in "Diagrammi Sostoyanya Metallicheskich System", Hrsg.:N.V. Ageev, Mater. Vses. Soveshch., 4th Meeting Data 1969, Nauka, Moscov, 167 (1971) [in Russisch]

[188] B. Grushko und K. Urban; J. Mat. Res. 6, 2629 (1991)

[189] D. Holland-Moritz, D.M. Herlach und K. Urban; Phys. Rev. Lett. 71, No. 8, 1196 (1993)

[190] K. Urban, D. Holland-Moritz, D.M. Herlach und B. Grushko; Mat. Sci. Eng. A178, 294 (1994)

[191] B. Grushko, K. Urban und Ch. Freiburg; Scripta Met. Mater. 25, 2533 (1991)

[192] B. Grushko, R. Wittmann und K. Urban; J. Mat. Res. 7, No. 10, 2713 (1992)

[193] C. Freiburg und B. Grushko; Z. Kristallogr., im Druck

[194] C. Freiburg, N. Gentsch, B. Grushko, M. Melchers und W. Reichert; Mater. Sci. Forum 133-136, 513 (1993)

[195] R.C. Hudd und W. Taylor; Acta Cryst. 15, 441 (1962)

[196] Q. Ran; in "Ternary Alloys", Vol. 4, 168, Hrsg.: G. Petzow und G. Effenberg, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1991)

[197] B. Grushko und Ch. Freiburg; J. Mater. Res. 7, No. 1, 1100 (1992)

[198] W. Steurer und K.H.Kuo; Acta Cryst. B46, 703 (1990)

[199] H. Schmalzried und A. Navrotsky; "Festkörperthermodynamik: Chemie des festen Zustands", Verlag Chemie, Weinheim (1975)

[200] S. Krishnan, J.K.R. Weber, P.C. Nordine, R.A. Schiffman, R.H. Hauge und J.L. Margrave; High Temp. Sci. 30, 137 (1991)

[201] B. Grushko; bislang unveröffentlichte Ergebnisse

[202] W. Liu, U. Köster, F. Müller und M. Rosenberg; Phys. Stat. Sol. (a) 132, 17 (1992)

[203] X.Z. Liao, X.L. Ma, J.Z. Jin und K.H. Kuo; J. Mater. Sci. Lett. 11, 909 (1992)

[204] B. Grushko, R. Wittmann und K. Urban; Phil. Mag. Lett. 67, No. 1, 25 (1993)

[205] R. Willnecker, D.M. Herlach und B. Feuerbacher; Phys. Rev. Lett. 62, 2707 (1989)

[206] K. Balzuweit, H. Meekes, G. van Tendeloo und J.L. de Boer; Phil. Mag. B 67, No. 4, 513 (1993)

[207] C. McL. Adam und L.M. Hogan; Acta Metall., 23, 345 (1975)

[208] V. Elser; Phys. Rev. B 32, 4892 (1985)

[209] J. W. Cahn, D. Shechtman und D. Gratias; J. Mat. Res. 1, 13 (1986)

[210] R.J. Schaefer, L.A. Bendersky, D. Shechtman, W.J. Boettinger und F.S. Biancaniello; Metall. Trans. A 17A, 2117 (1986)

[211] Bergmann-Schäfer; "Lehrbuch der Experimentalphysik", Band IV, Teil1, Aufbau der Materie, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1980)

[212] S. Kek und J. Mayer; Z. Kristall. 205, 235 (1993)

[213] S. Kek; Dissertation, Universität Stuttgart (1991)

[214] B. Grushko, R. Wittmann und K. Urban; im Druck

[215] B. Grushko; Ann. Physik 2, 602 (1993)

[216] Z. Zhang und K. Urban; Scripta Met. 23, 1663 (1989)

[217] H.S. Chen; Mat. Sci. Eng. 23, 151 (1976)

[218] R.J. Schaefer und L.A. Bendersky; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 58, 217 (1987)

[219] M. Barth, B. Wei, D.M. Herlach und B. Feuerbacher; Mat. Sci. Eng. A178, 305 (1994)

[220] H.A. Wilson; Phil. Mag. 50, 238 (1900)

[221] J. Frenkel; Phys. Z. Sowjetunion 1, 498 (1932)

[222] D. Turnbull; Metall. Trans. A 12 693 (1981)

[223] K. Eckler; Dissertation, Universität Bochum (1992)

[224] B. Grushko; J. Mater. Res. 8, No. 7, 1473 (1993)

[225] J.E.S. Socolar, T.C. Lubensky und P.J. Steinhardt; Phys. Rev. B 34, 3345 (1986)

[226] W. Kurz und D.J. Fischer; "Fundamentals of Solidification", Trans-Tech Publications, Schweiz (1986)

11. Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. K. Urban und Herrn Dr. habil. D.M. Herlach für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, die engagierte Betreuung, die ständige Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit;

Herrn Prof. Dr. B. Feuerbacher für seine freundliche Unterstützung und die Gelegenheit, den Großteil der Arbeiten am Institut für Raumsimulation auszuführen;

Herrn Dr. B. Grushko für die enge Zusammenarbeit auf metallurgischem Gebiet, die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und für die Bereitstellung von Probenmaterial;

den Mitarbeitern des Instituts für Raumsimulation und des Instituts für Mikrostrukturforschung, insbesondere bei den Herren (in alphabetischer Reihenfolge) J. Alkemper, M. Barth, W. Bender, S. Diefenbach, K. Eckler, R. Kouba, F. Raschewski, S. Sauerland, I. Seyhan, T. Volkmann, R. Wittmann, M. Wollgarten, für das gute Arbeitsklima, zahlreiche Diskussionen und die vielfältigsten kleineren und größeren Hilfen;

den Herren Dr. G.P. Görler und G. Wilde für die Durchführung der DTA-Messungen und zahlreiche fruchtbare Diskussionen;

Frau Dipl.-Ing. H. Mühlmeyer und Herrn Dipl.-Ing. H. Grill für vielfältige technische Unterstützung;

Herrn Dr. C. Freiburg für Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenuntersuchungen;

den Herren M. Beyß, D. Weil und Frau S. Roegels für die freundliche Unterstützung bei der Probenpräparation;

Frau W. Sybertz und Frau D. Meertens für Hilfe bei der Präparation der TEM-Proben;

Frau G. Waßenhofen und Frau R. Schieren für die Ausführung der Fotoarbeiten;

Herrn J. Hanßen für seine Unterstützung am Elektronenmikroskop;

der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt des Instituts für Raumsimulation für die zügige und fachgerechte Anfertigung von zahlreichen Anlagenteilen und die Durchführung verschiedener Reparatur- und Anschlußarbeiten;

den Kollegen von MUSC für die gute Zusammenarbeit bei der Vorbereitung des TEMPUS-Experiments;

der Deutschen Agentur für Raumfahrtangelegenheiten (DARA) für finanzielle Unterstützung.