

Joachim Bokeloh

High-precision nucleation rate  
measurements of glass-fluxed pure gold,  
copper, nickel and cobalt samples and of an  
AuSi based bulk metallic glass former

– 2013 –

Experimentelle Physik

Dissertationsthema

High-precision nucleation rate measurements of glass-fluxed pure  
gold, copper, nickel and cobalt samples and of an AuSi based  
bulk metallic glass former

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
im Fachbereich Physik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Joachim Bokeloh

aus Ankum

– 2013 –

Dekan:	Prof. Dr. M. Donath
Erster Gutachter:	Prof. Dr. G. Wilde
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. J. Horbach
Tag der mündlichen Prüfung:	
Tag der Promotion:	

## Abstract

In the first part of this work the nucleation rates of deeply undercooled glass fluxed pure gold, copper, nickel and cobalt were measured with an unprecedented accuracy. To this end, a method that is independent of any specific nucleation model was used that calculates the nucleation rate solely from the stochastic variation of the crystallization temperature. In a first step, the method itself was optimized and the statistical errors as well as the influence of experimental artifacts were investigated based on random number generated data sets. It was found that for a typical data set size of 500 undercooling values the statistical error for the obtained nucleation barriers is 10% and a factor of 300 for the kinetic prefactor. Also, it could be demonstrated that a state-of-the-art DSC is capable of collecting sufficiently accurate undercooling data so that the impact of experimental errors on the nucleation rate is negligible for this data set size.

In the experiments, stable experimental conditions could be achieved for several 100 measurement cycles and a stable deep undercooling response could be achieved for all four metals. The accuracy of the results could be greatly improved by varying the sample mass by more than four orders of magnitude. The nucleation rates were found to scale with the sample volume and thus the long-held believe that the deep undercooling values achieved in levitation experiments can not be reproduced in DSC based experiments because of heterogeneous nucleation on the container walls can be clearly rejected.

In addition, it was found that the purity of the base metal has no influence on the achievable undercooling level.

An evaluation of the nucleation rates in the framework of the classical nucleation theory returned highly similar results that suggest that in all four cases the same nucleation mechanism is active. The obtained interfacial free energies show an excellent scaling with the temperature and are in good agreement with recent molecular dynamic simulations. Thus, the scaling with the heat of fusion as originally proposed by Turnbull and further promoted by the negentropic model can be rejected.

Overall, the experimental evidence and the agreement with computer simulations indicate that the observed crystallization events might be started by homogeneous nucleation. However, a complete exclusion of heterogeneous nucleation is impossible and fitting the data to a model that uses small impurity cores as heterogeneous nucleation sites also returned good results.

In the second part of this work the crystallization behavior of the bulk metallic glass former  $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{25.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$  was investigated with ultra-fast differential scanning calorimetry. Since it was possible to quench the sample in situ into the glassy state, all measurements could be conducted on a single sample with a well defined thermal history.

In a first series of experiments, the crystallization behavior of the metallic glass was

investigated during heating with heating rates from 50 K/s to 20000 K/s. This broad dynamic range allowed for an investigation of the crystallization behavior over a broad temperature range and two distinctly different kinetic regimes could be uncovered in a Kissinger analysis.

At temperatures below 500 K the activation energy for crystallization is 160 kJ/mol and above 500 K it was found to be decreased to 64.2 kJ/mol. This behavior is discussed in the framework of the mode coupling theory as the transition from liquid-like behavior at elevated temperatures to frozen-in atomic kinetics at lower temperatures.

In experiments where the sample was cooled from the melt at cooling rates from 50 K/s to 5000 K/s, initial critical cooling rates as low as 50 K/s could be observed. However, sample aging lead to an increase of the critical cooling rate to 2500 K/s. In these experiments a change of the crystallization characteristics could be observed. At cooling rates below 200 K/s the sample crystallized above 520 K and showed a stochastic behavior. Thus, in these experiments the crystallization reaction is nucleation controlled. At higher cooling rates the crystallization signal was shifted to temperatures below 520 K and the crystallization temperature is fixed for a given cooling rate. The crystallization reaction in this case is controlled by crystal growth, as also evidenced by the quenched-in amorphous fraction that increases with an increase of the cooling rate.

Thus, the kinetic transition of the crystallization reaction observed in the heating experiments and predicted by the mode coupling theory can also be observed in the cooling experiments and plays a fundamental role in the glass formability of the investigated  $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{25.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$  alloy. This calls into question the widespread view that the vitrification of metallic glasses is achieved by preventing nucleation.

## Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Nukleationsraten von tief unterkühlten und mit Glasflussmittel behandelten reinem Gold, Kupfer, Nickel und Kobalt mit bislang unerreichter Genauigkeit vermessen. Dazu wurde eine Methode benutzt, die unabhängig von jeglichen Nukleationsmodellvorstellungen Nukleationsraten anhand der statistischen Variation der Kristallisationstemperatur bestimmt.

Zunächst wurde hierfür die Methode selbst optimiert und sowohl der statistische Fehler als auch der Einfluss von experimentellen Artefakten wurde mithilfe von zufallsgenerierten Datensätzen untersucht. Für eine typische Datensatzgröße von 500 Einzelmessungen konnte der statistische Fehler für die Nukleationsbarriere auf etwa 10 % und für den kinetischen Vorfaktor auf zwei Größenordnungen bestimmt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass ein aktuelles DSC in der Lage ist, hinreichend genaue Unterkühlungswerte zu bestimmen,

so dass ein Einfluss von experimentellen Fehlern auf die bestimmte Nukleationsrate für die gegebene Datensatzgröße vernachlässigt werden kann.

Im Experiment konnten stabile experimentelle Bedingungen über mehrere hundert Messzyklen hinweg gehalten werden, so dass für jedes der vier untersuchten Metalle ein stabiles Unterkühlungsverhalten gefunden werden konnte. Die Genauigkeit der Messungen konnte nochmals deutlich erhöht werden, indem die Probenmassen über mehr als vier Größenordnungen hinweg variiert wurden. Zudem konnte so gezeigt werden, dass die Nukleationsrate mit dem Probenvolumen skaliert. Die vorherrschende Meinung ist, dass die tiefen Unterkühlungen die in Levitationsexperimenten erreicht wurden, aufgrund von heterogener Keimbildung an der Tiegelwand in DSC Experimenten nicht beobachtet werden kann. Aufgrund der gefundenen Abhängigkeit der Nukleationsrate vom Volumen muss dies entschieden zurückgewiesen werden.

Des Weiteren konnte keine Abhängigkeit der erreichbaren Unterkühlung von der Reinheit des Ausgangsmaterials gefunden werden.

Eine Auswertung der experimentellen Ergebnisse im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie liefert sehr ähnliche Resultate für die vier untersuchten Metalle, so dass hier von einem gemeinsamen Nukleationsmechanismus ausgegangen werden kann. Die ermittelten freien Grenzflächenenergien zeigen eine klare Abhängigkeit von der Temperatur und stimmen zudem gut mit den Ergebnissen von aktuellen Molekulardynamik Simulationen überein. Daher kann die ursprünglich von Turnbull vorgeschlagene und vom negentropischen Model angeführte Abhängigkeit der freien Grenzflächenenergie von der Schmelzenthalpie zurückgewiesen werden.

Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den Resultaten von aktuellen Computersimulationen, so dass die homogene Keimbildung als Mechanismus in Betracht gezogen werden kann. Trotzdem bleibt es unmöglich, heterogene Keimbildung komplett auszuschließen. So konnte ebenfalls eine gute Beschreibung der Messdaten mit einem Model erzielt werden, in dem kleinste Verunreinigungscluster die komplett vom Nukleationskeim umschlossen werden als heterogene Keime wirken.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Kristallisationsverhalten des Volumenglasbildners  $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{25.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$  mittels eines ultraschnellen DSCs untersucht. In diesen Versuchen war es möglich, die Probe in situ glassförmig erstarren zu lassen. Daher konnten alle Messungen an einer einzigen Probe mit einem wohldefinierten Glaszustand durchgeführt werden.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Kristallisationsverhalten des metallischen Glases beim Erhitzen mit Heizraten von 50 K/s bis 20000 K/s untersucht. Aufgrund dieses breiten dynamischen Bereichs konnte das Kristallisationsverhalten über einen breiten Temperaturbereich hinweg untersucht werden und eine Kissingeranalyse zeigt deutlich

zwei Bereiche mit grundverschiedener Kinetik.

Für Temperaturen unterhalb von 500 K konnte eine Aktivierungsenergie für die Kristallisationsreaktion von 160 kJ/mol bestimmt werden und für Temperaturen oberhalb von 500 K eine Aktivierungsenergie von 64.2 kJ/mol. Dieses Verhalten wird im Rahmen der Modenkopplungstheorie beschrieben als Übergang von einem flüssigkeitsähnlichen Verhalten bei höheren Temperaturen zu einem Zustand in dem die atomare Kinetik weitestgehend eingefroren ist bei niedrigeren Temperaturen .

In Experimenten bei denen die Probe aus der Schmelze mit Kühlraten von 50 K/s bis 5000 K/s abgekühlt wurde, konnte zunächst ein kritische Kühlrate für das amorphe Erstarren der Probe von 50 K/s beobachtet werden. Diese erhöhte sich dann im Laufe der Zeit aufgrund von Probenalterungsprozessen auf etwa 2500 K/s. In diesen Experimenten konnte eine Veränderung des Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Kühlrate beobachtet werden. Bei Kühlraten unterhalb von 200 K/s erstarrte die Probe oberhalb von 520 K und zeigte eine statistische Variation der exakten Erstarrungstemperatur. Demzufolge war hier die Kristallisation von der Nukleationskinetik bestimmt. Bei höheren Kühlraten fiel die Erstarrungstemperatur unter 520 K und zeigte nicht länger eine statistische Variation, sondern nahm für jede Kühlrate einen bestimmten Wert an. Zusammen mit der schrittweisen Erhöhung des eingeschreckten amorphen Anteils der Probe mit der Kühlrate lässt sich hier auf einen Erstarrungsvorgang schließen, der von der Kristallwachstumskinetik dominiert wird.

Auf diese Weise lässt sich der in den Heizexperimenten gefundene und von der Modenkopplungstheorie vorhergesagte kinetische Übergang auch in den Kühlexperimenten beobachten. Zudem spielt er eine entscheidende Rolle für die Fähigkeit zur Glasbildung der untersuchten  $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{25.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$  Legierung und die verbreitete Ansicht, dass die glasartige Erstarrung von metallischen Legierungen nur durch Vermeidung der Nukleation zu erreichen ist, muss überdacht werden.

# Contents

<b>1. Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2. Classical nucleation theory</b>	<b>3</b>
2.1. Classical nucleation theory . . . . .	3
2.1.1. Kinetic prefactor . . . . .	5
2.1.2. Driving force . . . . .	6
2.1.3. Interfacial free energy . . . . .	8
2.1.4. Heterogeneous nucleation . . . . .	8
<b>3. Measuring nucleation rates</b>	<b>11</b>
3.1. Poisson statistics . . . . .	13
3.2. Isothermal determination of nucleation rates . . . . .	14
3.3. The determination of nucleation rates from the micro-structure . . . . .	15
3.4. The determination of nucleation rates from the statistical undercooling behavior . . . . .	17
3.5. The determination of nucleation rates from the deepest undercooling . . . . .	23
3.6. The accuracy of nucleation rate measurements . . . . .	23
<b>4. Nucleation in pure fcc metals</b>	<b>33</b>
4.1. Experimental details . . . . .	33
4.2. Melting point of pure metals . . . . .	41
4.3. Nucleation of pure nickel . . . . .	47
4.3.1. Nucleation rate determination from the statistical undercooling behavior . . . . .	47
4.3.2. Isothermal investigation of the nucleation rate . . . . .	64
4.3.3. Deep liquid undercooling of powder samples . . . . .	66
4.3.4. Evaluation of the Ni data . . . . .	70
4.4. Nucleation of pure cobalt . . . . .	83
4.4.1. Nucleation rate determination from the statistical undercooling behavior . . . . .	83
4.4.2. Evaluation of the Co data . . . . .	96

4.5. Nucleation of pure gold . . . . .	102
4.5.1. Nucleation rate determination from the statistical undercooling behavior . . . . .	102
4.5.2. Evaluation of the Au data . . . . .	112
4.5.3. Comparison to literature . . . . .	119
4.6. Nucleation of pure copper . . . . .	121
4.6.1. Nucleation rate determination from the statistical undercooling behavior . . . . .	121
4.6.2. Evaluation of the Cu data . . . . .	134
4.7. Discussion of the results on pure fcc metals . . . . .	139
4.7.1. Crystallization temperature . . . . .	139
4.7.2. Interfacial free energy . . . . .	141
4.7.3. Concluding remarks . . . . .	144
<b>5. Investigation of an AuSi based metallic glass</b>	<b>147</b>
5.1. Calibration and baseline correction . . . . .	148
5.2. General characterization . . . . .	151
5.3. Crystallization during heating . . . . .	154
5.4. Crystallization during cooling . . . . .	158
5.5. Discussion of the results on the Au-Si based bulk metallic glass former . .	170
<b>6. Summary and conclusion</b>	<b>175</b>
<b>A. Appendix: The measurement of nucleation rates</b>	<b>179</b>
<b>B. Appendix: Nucleation in pure fcc metals</b>	<b>181</b>
B.1. Nucleation in pure nickel . . . . .	181
<b>C. Appendix: Investigation of an AuSi based metallic glass</b>	<b>183</b>
C.1. Baseline correction . . . . .	183
C.2. Heating experiments . . . . .	185
<b>List of Figures</b>	<b>187</b>
<b>List of Tables</b>	<b>191</b>
<b>Bibliography</b>	<b>193</b>