

# **Einfluss der umgebenden Matrix bei größenabhängigen Schmelz- und Erstarrungsvorgängen**

ANNA MOROS

- Juni 2016 -

# **Einfluss der umgebenden Matrix bei größenabhängigen Schmelz- und Erstarrungsvorgängen**

*Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften im  
Fachbereich Physik der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen  
Wilhelms-Universität Münster*

vorgelegt von

ANNA MOROS

aus Kalinin (Russland)

- Juni 2016 -

Dekan:

Erster Gutachter:

Zweiter Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Prof. Dr. C. Weinheimer

Prof. Dr. G. Wilde

Priv. Doz. Dr. S.V. Divinski

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Vorbemerkungen</b>	<b>3</b>
2.1	Schmelzen ausgedehnter Kristalle . . . . .	4
2.2	Schmelzen nanometergroßer Materialien . . . . .	7
2.3	Nukleation in reinen Metallen . . . . .	15
2.3.1	Homogene Nukleation . . . . .	16
2.3.2	Heterogene Nukleation . . . . .	19
2.4	Spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers . . . . .	19
2.5	Modellsysteme . . . . .	22
2.5.1	Referenzsystem AlPb . . . . .	22
2.5.2	Legierungssysteme AlGaPb . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>29</b>
3.1	Probenherstellung . . . . .	30
3.1.1	Herstellung von Al(Ga)Pb-Bändern . . . . .	30
3.1.2	Herstellung von Al(Ga)-Proben mittels Blockgussverfahren . . . . .	32
3.2	Kalorimetrische Untersuchungen . . . . .	32
3.2.1	Funktionsprinzip . . . . .	33
3.2.2	Probenherstellung und Messbedingungen . . . . .	36
3.2.3	Step-Scan Methode zur Vermessung von $C_p$ . . . . .	36
3.3	Die spezifische Wärmekapazität mit Hilfe der PPMS . . . . .	36
3.4	Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	39
3.4.1	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	40
3.4.2	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	42
3.4.3	Rastertransmissionselektronenmikroskopie . . . . .	46
3.4.4	Energiedispersive Röntgenanalyse . . . . .	49
3.4.4.1	Funktionsprinzip . . . . .	49
3.4.5	Probenherstellung für die Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>55</b>
4.1	Chemische Zusammensetzung der Proben . . . . .	56

4.2	Schmelzen eingebetteter, nanoskaliger Bleipartikel . . . . .	57
4.3	Erstarren eingebetteter, nanometergroßer Bleipartikel . . . . .	64
4.4	Die spezifische Wärme der Al(Ga)Pb Komposite . . . . .	70
4.4.1	Spezifische Wärmekapazitätsmessung mit Hilfe der PPMS und der Step-Scan-Methode des DSCs . . . . .	70
4.5	Hochauflösende HAADF-STEM mit den TEAM-Mikroskopen . . . . .	81
4.5.1	Die Mikroskope . . . . .	81
4.5.2	Analyse der Fehlpassungsversetzungen anhand der hochaufge- lösten HAADF-STEM-Aufnahmen . . . . .	82
4.5.3	Abbildung eines Pb-Partikels entlang von vier unterschiedlichen Zonenachsen . . . . .	83
4.6	Energiedispersive Röntgenanalyse auf Nanoskala . . . . .	86
4.6.1	Funktionsprinzip . . . . .	86
4.6.2	Messergebnisse . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>103</b>
5.1	Thermodynamische Betrachtung des Schmelzvorgangs der Nanopartikel	104
5.2	Die Bestimmung der Grenzflächenenergiedifferenz $\sigma_L - \sigma_S$ . . . . .	108
5.3	Bestimmung der Intensitäten anhand einer HAADF-STEM-Aufnahme . .	115
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>Summary</b>	<b>125</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>137</b>
A.1	DSC Messungen zur Bestimmung der Grenzflächenenergiedifferenz . . .	137
A.2	STEM . . . . .	141
	<b>Danksagung</b>	<b>143</b>
	<b>Eidesstaatliche Erklärung</b>	<b>145</b>

## 6 Zusammenfassung

Die schmelzgesponnenen Modellsysteme  $\text{Al}_{99-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_1$  bieten die Möglichkeit systematisch das Schmelz- und Erstarrungsverhalten eingebetteter Pb-Nanopartikel durch Variation der Galliumkonzentration  $x$  in der Matrix zu untersuchen. Das Modellsystem Al-Pb, in dem nanometergroße Pb-Partikel durch das Schmelzspinnverfahren in eine Al-Matrix eingebettet werden, wird als Referenzsystem verwendet. In der Arbeit wurden drei wesentliche Inhalte bearbeitet:

1. Die Messung der Schmelz- und der Erstarrungsprozesse erfolgte systematisch an schmelzgesponnenen  $\text{Al}_{99-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_1$ -Kompositen (mit 0, 1, 3, 6 und 9 at.% Ga) mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (*DSC-differential scanning calorimetry*). Mit der PPMS-Methode (*Physical Properties Measurement System*) wurde die spezifische Wärmekapazität dieser Komposite erfasst.
2. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden Messungen zur Mikro- und Defektstruktur der heterogenen Partikel-Matrix-Grenzflächen durchgeführt.
3. Die chemische Elementverteilung wurde mit der ChemiSTEM-Methode vermessen.

Pb-Nanopartikel, die in eine reine Al-Matrix eingebettet sind, zeigen eine Schmelzpunkterhöhung im Vergleich zur Normschmelztemperatur des ausgedehnten Bleis. Dabei nimmt ihre Schmelzenthalpie, verglichen mit ausgedehntem Blei, auf einen Wert von  $\Delta h_m = 12,8 \pm 2,5 \text{ J/g}$  ab (vgl. die Schmelzenthalpie vom ausgedehnten Blei:  $\Delta h_{m,b} = 23 \text{ J/g}$ ). Thermodynamische Berechnungen haben ergeben, dass die Schmelzentropie der facettierten Bleipartikel weniger als die Hälfte der Schmelzentropie des massiven Bleis beträgt. Als Grund für die Absenkung der Schmelzenthalpie sowie der Entropie der hier untersuchten, nanometergroßen, facettierten Bleipartikel wurde das *Layering* verantwortlich gemacht (durch den Kontakt der flüssigen Phase mit einer kristallinen Oberfläche behält ein dünner Film des flüssigen Materials senkrecht zur Grenzfläche eine geordnete Struktur). Demnach trägt ein Teil des Teilchenvolumens nicht zur Phasentransformation bei. Folglich wurde die „echte“ Schmelzenthalpie der Bleipartikel pro Maßeinheit definiert:

$$\Delta h_{m,p} = \Delta h_{m,p}(V_{p-l}/V_p), \quad (6.1)$$

wobei  $V_p$  das Volumen des gesamten Partikels und  $V_{p-l}$  der Volumenanteil des Partikels ist, welches nicht vom Layering betroffen ist.

Mit steigendem Galliumgehalt in der Matrix zeigen die nanoskaligen Bleipartikel eine immer kleiner werdende Schmelztemperaturerhöhung, die sogar in einer Schmelzpunkterniedrigung resultiert. Gleichzeitig nimmt die gesamte spezifische Schmelzenthalpie der Bleipartikel zu (siehe die graphische Zusammenstellung der Ergebnisse in Abb. 6.1).

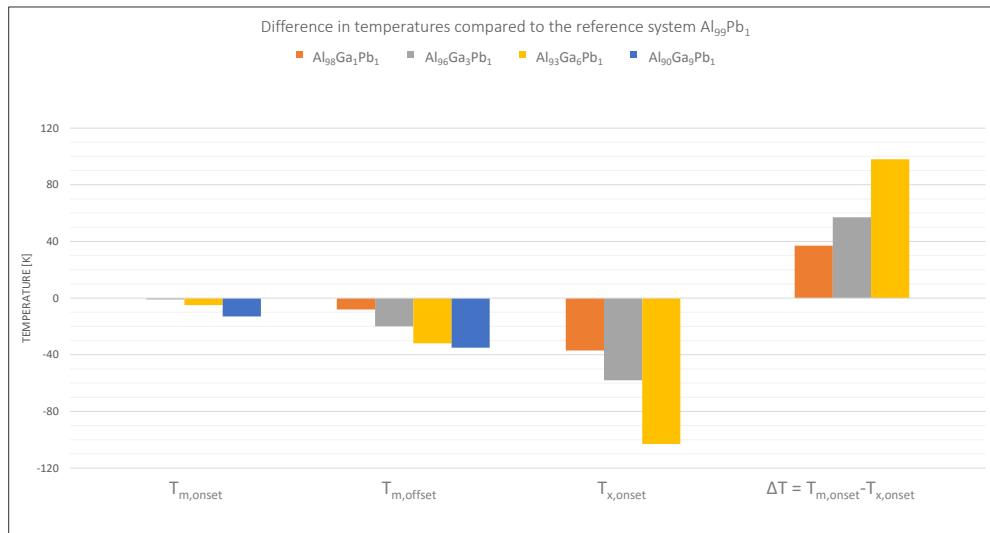
Als Sekundärprozess des Schmelzens wurde auch die Erstarrung der Pb-Partikel untersucht. Mit steigendem Gallium in der Matrix unterkühlen die eingebetteten Pb-Partikel bis über 100 Kelvin. Die Berechnung der Grenzflächenenergiedifferenz  $\sigma_L - \sigma_S$  zwischen der festen Matrix und dem flüssigen Partikel  $\sigma_L$  und der festen Matrix und dem festen Partikel  $\sigma_S$  hat ergeben, dass diese mit zunehmendem Galliumgehalt abnimmt ( $53 \text{ mJ/m}^2$  für die Referenzprobe und  $17 \text{ mJ/m}^2$  für die  $\text{Al}_{93}\text{Ga}_6\text{Pb}_1$ -Probe). Dieser Wert der Grenzflächenenergiedifferenz für die Referenzprobe stimmt sehr gut mit der Literatur überein [Moor 90]. Für die  $\text{Al}(\text{Ga})\text{Pb}$ -Komposite wurde die Grenzflächenenergiedifferenz  $\sigma_L - \sigma_S$  noch nie zuvor gemessen. Gleichzeitig nimmt der geometrische Faktor  $f(\theta)$  parabolisch zu ( $f(\theta) = 0,0007$  für die Referenzprobe und  $f(\theta) = 0,2757$  für die  $\text{Al}_{93}\text{Ga}_6\text{Pb}_1$ -Probe), was dazu führt, dass die Pb-Partikel eine größere Keimbildungsarbeit überwinden müssen und somit ihre Nukleation im Vergleich zur heterogenen Nukleation gehemmt ist.

Bereits in früheren Studien wurde gezeigt, dass die Fehlpassung zwischen dem Pb-Partikel, ob rund oder facettiert, und der Al-Matrix durch regelmäßige Anordnung von Fehlpassungsversetzungen akkommodiert wird. Dies widersprach der Aussage von Dahmen und Co-Autoren [Dahm 97], dass eine Anpassung beider Gitter durch sogenannte magische Größen (*magic sizes*) mit entsprechend vielen Leerstellen realisiert wird. Die Fehlpassungsversetzungen konnten bis dato nicht beobachtet werden, da, bedingt durch die Probendicke und Überlappung beider Gitter, das Moiré-Muster die Grenzfläche verschleiert und deren Struktur nicht atomar aufgelöst werden konnte. In dieser Arbeit wurden für die Auswertung der Fehlpassung mit zunehmendem Ga-Gehalt die hochaufgelöste STEM-Aufnahmen herangezogen. Diese bieten den Vorteil, dass die Probendicke gerade noch dünn genug ist, damit kein Moiré-Effekt die Grenzfläche „verschmieren“ kann. Die Analyse ergab, dass die Art der Fehlpassungsversetzung durch das Hinzufügen von Gallium nicht beeinflusst wird. Gleichwohl ist eine kontinuierliche Reduzierung der Fehlpassung mit zunehmendem Galliumgehalt zwischen dem Pb-Partikel und der Matrix zu beobachten. Bei der Referenzprobe  $\text{Al}_{99}\text{Pb}_1$  wurde an jeder 5-6 Al-Netzebene eine Fehlpassungsversetzung gefunden [Rsne 10]. Für die  $\text{Al}_{98}\text{Ga}_1\text{Pb}_1$ -Probe wurden an jeder sechsten Al-Netzebene und bei der  $\text{Al}_{96}\text{Ga}_3\text{Pb}_1$ -Probe an jeder 6-7 Netzebene Fehlpassungsversetzungen beobachtet. Die Reduktion der Fehlpassungsversetzungen ist unerwartet groß. Dieses Verhalten

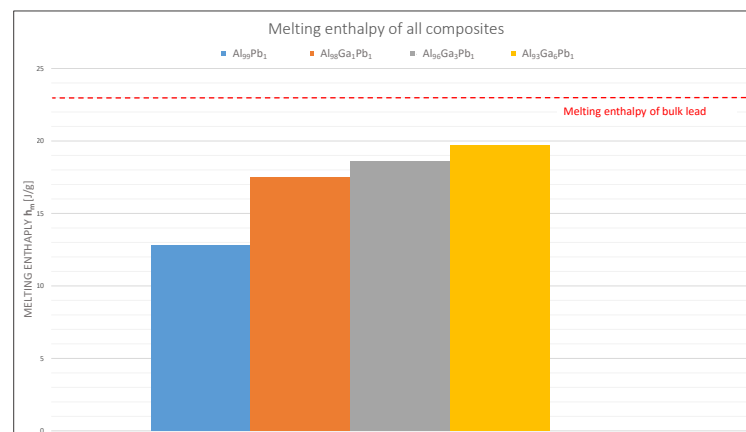
wurde mit Hilfe der energiedispersiven Elementanalyse aufgeschlüsselt. Für die beiden untersuchten Komposite,  $\text{Al}_{96}\text{Ga}_3\text{Pb}_1$  und  $\text{Al}_{93}\text{Ga}_6\text{Pb}_1$ , wurde eine Segregation des Galliums nicht nur an den Matrix-Korngrenzen, sondern auch an den heterogenen Partikel-Matrix-Grenzflächen gefunden. Eine im Vergleich zur restlichen Matrix erhöhte Ga-Konzentration wurde direkt an der Grenzfläche zwischen den Pb-Partikeln und der Al(Ga)-Matrix gemessen. Für die  $\text{Al}_{96}\text{Ga}_3\text{Pb}_1$ -Probe betrug der Wert 5,1 at.%, was 2,3 at.% über dem der umgebenden Matrix liegt. Dieses deckt sich sehr gut mit der Berechnung der Intensitäten einer hochaufgelösten HAADF-STEM-Aufnahme eines Pb-Partikel, eingebettet in die  $\text{Al}_{96}\text{Ga}_3$ -Matrix. Das Verhältnis der Intensitäten der jeweiligen ersten Grenzflächenlayer zum Referenzbereich der Matrix für die drei {111}-Grenzflächen wurde im Mittel zu  $2.6\% \pm 0.3\%$  bestimmt worden.

Die Frage, die in der Einleitung dieser Arbeit gestellt wurde: **„Kann die Verschiebung reversibler Phasenumwandlungen eingebetteter Nanopartikel eindeutig als Funktion der Topologie der Partikel-Matrix-Grenzfläche beschrieben werden?“**, muss mit einem **Nein** beantwortet werden. Eine Eindeutigkeit ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit nicht vorhanden, aber die umgebende Matrix hat einen maßgeblichen Einfluss sowohl auf die Phasenumwandlungen als auch auf die strukturellen Eigenschaften der Pb-Nanopartikel.





(a)



(b)

Abbildung 6.1: Die Zusammenstellung der Ergebnisse aus den DSC Messungen. (a) Differenz der Temperaturen zum Referenzsystem  $\text{Al}_{99}\text{Pb}_1$ . (b) Schmelzenthalpien der  $\text{Al}(\text{Ga})\text{Pb}$ -Komposite.

## 7 Summary

Melt-spun Al-Pb composites, consisting of nanometer-sized Pb inclusions embedded in a polycrystalline Al matrix, serve as model systems for size-dependent melting studies. To analyze the impact of the surrounding matrix on the melting and solidification behaviour of the lead nanoparticles, gallium was added to the matrix within the solute solution regime. The alloying of Ga expands the lattice of the Al matrix and thus reduces the mismatch between matrix and particle. Pb nanoparticles embedded in an Al-matrix melt at an elevated temperature compared to the nominal melting temperature of bulk lead. At the same time their normalized enthalpy of fusion decreases to a value of  $\Delta h_m = 12.8 \pm 2.5$  J/g. The literature value for bulk Pb is approximately  $\Delta h_{m,b} = 23$  J/g (4.77 kJ/mol [Hult 63]). Thermodynamic considerations have shown that the reduction in melting entropy  $\Delta s_{m,p}$  of Pb-nanoparticles is larger than the reduction in the melting enthalpy  $\Delta h_{m,p}$ . However, the opposite trend was found for Pb nanoparticles with curved interfaces embedded in Al [Ehrh 00]. Thermodynamic interpretation of the results indicate the presence of layering effects during melting of the faceted nanoparticles, i.e. the retention of a volume fraction with increased structural order near the particle-matrix interface during and after particle melting. Applied to the Pb nanoparticles studied here, a layering scenario corresponds to a decrease in the effective size of the particles that contribute to the measured melting signal, since a fraction of the volume does not fully participate in the transformation. Thus, the true melting enthalpy per unit mass of the particles  $\Delta h_{m,p}$  is obtained as:

$$\Delta h_{m,p} = \Delta h_{m,p}(V_{p-l}/V_p), \quad (7.1)$$

where  $V_p$  and  $V_{p-l}$  are the volume of the entire particle and of the fraction of the particle that is unaffected by layering, respectively.

In addition, the melting temperature of Pb nanoparticles decreases with increasing Ga content in the samples and results in a melting temperature below the bulk melting point for  $\text{Al}_{93}\text{Ga}_6\text{Pb}_1$  composite, while their melting enthalpy increases and approaches the literature value for bulk lead (see the graphical summary of SDC results in figure 6.1).

Further more, the solidification behaviour of Pb nanoparticles was examined. A huge undercooling up to 100 K with respect to the melting was found with increasing Ga

content. The difference in solid Al–liquid Pb and solid Al–solid Pb interface energies  $\sigma_L - \sigma_S$  revealed a decrease with increasing Ga (53 mJ/m<sup>2</sup> for the reference sample Al<sub>99</sub>Pb<sub>1</sub> and 17 mJ/m<sup>2</sup> for the Al<sub>93</sub>Ga<sub>6</sub>Pb<sub>1</sub> composite). The value of 53 mJ/m<sup>2</sup> is in excellent consistency with the literature [Moor 90]. For the first time, the values of  $\sigma_L - \sigma_S$  have been measured for the Al(Ga)Pb composites. Further, the geometric factor  $f(\theta)$  shows a parabolic increase ( $f(\theta) = 0,0007$  for the reference sample and  $f(\theta) = 0,2757$  for the Al<sub>93</sub>Ga<sub>6</sub>Pb<sub>1</sub> sample). Since the geometrical factor reduces or increases the interfacial area of the nucleant, the interfacial free energy is influenced, which in turn increases or reduces the nucleation barrier. In this case, the nucleation barrier increases with increasing Ga content and reaches its highest value for the Al<sub>93</sub>Ga<sub>6</sub>Pb<sub>1</sub> sample, approaching the value for homogeneous nucleation.

In earlier studies it was shown, that the mismatch between the Pb nanoparticles (with curved or faceted interfaces) and the Al–matrix are accommodated by a periodic arrangement of misfit dislocations. This contradicts the results of Dahmen and Co-authors, who found that Pb nanoparticles adopt equilibrium shapes, so called magic sizes which yields to an accommodate matching between the two different lattices [Dahm 97]. Before then, the misfit dislocations have not been observed, since the Moiré pattern covered the interfacial area. In this work, the high-resolution HAADF-STEM images were used to study the misfit dislocations between the particles and their surrounding matrix. The following results have been obtained:

- Ga does not influence the type of misfit dislocations between the Pb nanoparticles and the AlGa matrix
- With increasing Ga the mismatch between the Pb particles and the AlGa matrix is sustainably reduced: misfit dislocations could be found on every 5.5 Al lattice planes for the AlPb composite and on every 6.5 AlGa plane for the Al<sub>96</sub>Ga<sub>3</sub>Pb<sub>1</sub> composite.

The reduction of the mismatch is unexpectedly huge. In order to explain this behaviour, chemical analyses (EDX) were performed using a double-corrected, monochromated TEM with ChemiSTEM technology. The chemical analysis of two composites, Al<sub>96</sub>Ga<sub>3</sub>Pb<sub>1</sub> and Al<sub>93</sub>Ga<sub>6</sub>Pb<sub>1</sub>, revealed that Ga segregates at the particle–matrix hetero-interface. The Ga concentration has been traced in the form of a profile across the Pb nanoparticle. For the Al<sub>96</sub>Ga<sub>3</sub>Pb<sub>1</sub> sample an increased Ga signal at the interface of about 5.1 at.% was shown. This value is 2.3 at.% higher than the Ga concentration in the surrounding AlGa matrix. This result corresponds very well with the determination of the atom column intensities using the high resolution HAADF-STEM image of a Pb nanoparticle, embedded in the Al<sub>96</sub>Ga<sub>3</sub> matrix. The intensity ration between the first interfacial layer of the matrix (for three {111} interfaces) and a reference area revealed a value of 2.6% ± 0.3%.