

Christian Simon

Statistic or deterministic behavior of nucleation  
investigated for liquid-solid and liquid-liquid  
transitions

– 2017 –

Experimentelle Physik

Dissertationsthema

Statistic or deterministic behavior of nucleation  
investigated for liquid-solid and liquid-liquid transitions

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

vorgelegt von  
Christian Simon  
aus Dortmund

– 2017 –

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

## **Abstract**

This work presents statistic and deterministic behavior of nucleation mechanisms. In the first part the statistical behavior of the nucleation of liquid-to-solid phase transitions is investigated by the help of a novel fast scanning calorimeter. The possibility of high cooling rates combined with a statistical analysis of nucleation rates offers a new access to analyze nucleation mechanisms. The statistical analysis allows a model-independent way to determine nucleation rates so that no underlying models are necessary for obtaining nucleation rates. By applying high cooling rates new effects and regimes can be accessed. In the industrially interesting Gold-Tin alloy the selection of the target phase was possible by the application of different cooling rates. The analysis with model functions leads to the conclusion that a maximum of the nucleation rate observed in the analysis is due to the nucleation transition from a low-melting eutectoid phase to its high temperature counterpart. This kind of transition in the nucleation of a phase transformation was not often observed before. Nucleation rates of the monotectic Bismuth-Gallium alloy were obtained under high cooling rates as well. An obviously temperature-independent nucleation mechanism was observed. While the classical nucleation theory suggests a temperature dependence of the nucleation rate, this effect has not been observed before. A diffusionless nucleation mechanism was offered as explanation for this effect, where the influence of a heterogeneous nucleation site of high potential can not be completely excluded. In the second part of the work, the nucleation behavior of the phase separation within a liquid miscibility gap was analyzed. While a deterministic nucleation behavior in the range around the critical composition, due to a complete wetting effect, was expected, the nucleation in the peripheral range of the miscibility gap was controversial. In this work results are presented which lead to the conclusion that the nucleation in the peripheral range of the miscibility gap follows a similar underlying statistics like it is known from liquid-to-solid nucleation.

## **Zusammenfassung**

Diese Arbeit stellt statistisches und deterministisches Verhalten von Nukleationsmechanismen vor.

In dem ersten Teil wird das statistische Verhalten der Nukleation von fest-zu-flüssig Phasenübergängen mittels der neuartigen schnellen Differenzenkalorimetrie untersucht. Die statistische Analyse erlaubt es modell-unabhängige Nukleationsraten zu bestimmen, so dass keine theoretischen Annahmen oder Modelle dazu nötig sind. Die Möglichkeit hoher Kühlraten in Kombination mit einer statistischen Analyse von Nukleationsraten eröffnet neue Möglichkeiten Nukleationsmechanismen zu analysieren. Durch die hohen Kühlraten sind neue Effekte und Regime zugänglich. In der industriell interessanten Gold-Zinn Legierung konnte die Auswahl der Erstarrungsphase durch gezieltes Nutzen verschiedener Abkühlraten realisiert werden. Die Analyse mit Modellfunktionen zeigte, dass ein Maximum in der Nukleation-

srate, welches bei der Analyse beobachtet wurde, mit einem Nukleationsübergang von einer niedrig-schmelzenden eutektoiden Phase zu einer hoch-schmelzenden eutektoiden Phase in Verbindung steht. Diese Art von Nukleationsübergang wurde noch nicht oft beobachtet.

Ebenfalls wurde die Nukleationsrate der monotektischen Bismut-Gallium Legierung bei hohen Kühlraten untersucht. Ein offenbar temperatur-unabhängiger Nukleationsmechanismus wurde dabei gefunden. Während die klassische Nukleationstheorie eine Temperaturabhängigkeit vorhersagt, wurde ein solcher Effekt noch nicht beobachtet. Als Erklärung kommt ein diffusionsloser Nukleationsmechanismus in Frage, wobei der Einfluss einer sehr potenten heterogenen Keimstelle nicht ausgeschlossen werden kann.

In dem zweiten Teil wurde das Nukleationsverhalten der Phasenseparation in einer Mischungslücke im Flüssigen untersucht. Während ein deterministisches Nukleationsverhalten im Bereich um den kritischen Punkt, bei dem der Effekt kompletter Benetzung auftritt, erwartet wurde, gab es Kontroversen um die Nukleation in den peripheren Bereichen der Mischungslücke. In dieser Arbeit werden Ergebnisse präsentiert, die den Schluss zulassen, dass die Nukleation in diesen peripheren Bereichen der Mischungslücke einer ähnlichen Statistik, folgt wie sie von fest-zu-flüssig Nukleation bekannt ist.

# Contents

<b>1. Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2. Classical Nucleation Theory</b>	<b>5</b>
2.1. Classical Nucleation Theory . . . . .	5
2.1.1. The Nucleation Barrier . . . . .	5
2.1.2. The kinetic Prefactor . . . . .	7
2.1.3. The Nucleation Rate . . . . .	10
2.2. Heterogeneous Nucleation . . . . .	11
2.3. The Nucleation Theorem . . . . .	13
<b>3. Determination of Nucleation Rates from the Poisson statistic</b>	<b>17</b>
3.1. Poisson statistic . . . . .	18
3.2. Statistical Analysis . . . . .	19
3.3. Nucleation rates at deep undercooling . . . . .	23
3.4. Calculation of nucleation rate based on a seeded random data set . . . . .	25
<b>4. Fast scanning calorimetry</b>	<b>29</b>
4.1. The Device . . . . .	29
4.2. The measurement curve . . . . .	31
4.3. Determination of temperatures . . . . .	33
4.4. Calibration . . . . .	36
4.4.1. Temperature Calibration . . . . .	37
4.4.2. Peak Area Calibration . . . . .	44
4.4.3. Summary and Discussion . . . . .	45
<b>5. Results on nucleation rates at high rates</b>	<b>49</b>
5.1. The Gold-Tin System . . . . .	49
5.2. Results . . . . .	51
5.2.1. Results on $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}(\text{wt.}\%)$ . . . . .	51
5.2.2. Results on $\text{Au}_{79.234}\text{Sn}_{20.766}(\text{wt.}\%)$ . . . . .	58
5.2.3. Tin . . . . .	64
5.3. Discussion . . . . .	66

<b>6. Nucleation in the Bismuth-Gallium system</b>	<b>71</b>
6.1. Bismuth Gallium . . . . .	71
6.2. Experimental Details . . . . .	71
6.3. Results . . . . .	73
6.4. Application of the nucleation theorem . . . . .	74
6.5. Discussion . . . . .	76
<b>7. Nucleation of the phase separation within a miscibility gap</b>	<b>81</b>
7.1. Thermodynamical introduction . . . . .	82
7.2. Critical point wetting . . . . .	84
7.3. Solidification of systems within a miscibility gap . . . . .	85
7.4. The Copper-Cobalt System . . . . .	86
7.5. Experimental Details . . . . .	87
7.5.1. Determination of mixing and demixing temperature . . . . .	88
7.6. Results of the CuCo system . . . . .	93
7.6.1. Results of the Cu <sub>55</sub> Co <sub>45</sub> composition . . . . .	93
7.6.2. Results of the Cu <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> composition . . . . .	93
7.6.3. Results of the Cu <sub>40</sub> Co <sub>60</sub> composition . . . . .	93
7.6.4. Results of the Cu <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> composition . . . . .	101
7.7. Nucleation of the phase separation . . . . .	101
7.7.1. Analysis of the Cu <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> composition . . . . .	102
7.7.2. Analysis of the Cu <sub>40</sub> Co <sub>60</sub> composition . . . . .	107
7.8. Discussion . . . . .	111
<b>8. Conclusion</b>	<b>121</b>
<b>9. Summary and Outlook</b>	<b>123</b>
9.1. Outlook . . . . .	126
<b>A. Measurements on pure tin</b>	<b>129</b>
<b>B. Measurements on Bi<sub>40</sub>Ga<sub>60</sub></b>	<b>139</b>
<b>C. Measurements on CuCo</b>	<b>147</b>
<b>Bibliography</b>	<b>149</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>159</b>
<b>Publikationen</b>	<b>160</b>
<b>Danksagung</b>	<b>161</b>