

Schmelzspinnen – ein Verfahren zur Synthese intermetallischer Verbindungen

Christian Kudla und Guido Kreiner

Die Synthese intermetallischer Verbindungen erfolgt bevorzugt durch Zusammenschmelzen der Elemente oder durch pulvermetallurgische Verfahren. Nach dem Aufbau der wesentlichen Tiegel- und Ampullenmethoden sowie Aufschmelz- und Heißpressverfahren steht die Weiterentwicklung von Sonderverfahren zur Synthese neuer Verbindungsklassen im Mittelpunkt des Interesses. Beim Schmelzspinnverfahren, einer Methode zur Schnellabkühlung von Schmelzen, können sich durch Abkühlraten von 10^5 bis 10^8 K s⁻¹ metallische Gläser, metastabile kristalline Phasen oder Quasikristalle bilden.

Beim Schmelzspinnverfahren (Abb. 1) wird die vorlegierte Probe in einem Tiegel mit Düse, z. B. aus Bornitrid oder Quarzglas, induktiv aufgeschmolzen. Mit Hilfe eines Argondruckstoßes wird ein Gießstrahl auf ein schnell rotierendes Kupferrad aufgespritzt. Beim Auftreffen kommt es zur schnellen Erstarrung und im Idealfall zur Bildung eines Bandes (Abb. 2), das durch die Fliehkraft in ein Auffangrohr gelenkt wird. Zum Schutz gegen Oxidation der Probe befinden sich Tiegel, Induktionsspule und Kupferad in einem Rezipienten in Argonatmosphäre. Als Produkt wird ein Band von etwa 2 mm Breite und mehreren Meter Länge erhalten. Die hohe Abkühlrate wird durch den Wärmeübertrag von der Schmelze zum Kupferad und durch Konvektion an der Oberfläche des Bandes erreicht. Die Drehgeschwindigkeit des Rades regelt die Materialstärke des Bandes im Bereich von 20 µm bis 500 µm und damit die Abkühlrate der Schmelze. Weitere Versuchsparameter sind Kammerdruck, Auspreßdruck und Abstand der Düse zum Rad. Sie müssen für jedes Experiment optimiert werden und beschränken die Reproduzierbarkeit des Verfahrens.

Schmelzspinn- und verwandte Verfahren werden in der Technik zur Herstellung von metallischen Gläsern und metastabilen Legierungsphasen verwendet. Im letzteren Fall sind vor allem übersättigte Mischkristalle von Interesse, da sie häufig bessere mechanische Eigenschaften zeigen als die entsprechenden thermodynamisch stabilen Mischkristalle. Prinzipiell eröffnet das Verfahren dem

Synthesechemiker neue Zugänge zu intermetallischen Verbindungen. Wesentlich ist dabei der Effekt der Verringerung der Transportwege im Feststoff. Durch Anlassen bei relativ niedrigen Temperaturen sind Verbindungen zugänglich, die z.B. durch peritektische Bildung nur schwierig einphasig herzustellen sind oder nur bei niedrigen Temperaturen existieren.

Ein weiteres Forschungsgebiet, in dem das Schmelzspinnverfahren Anwendung findet, ist die Synthese quasikristalliner Verbindungen und Approximanten. Thermodynamisch stabile Quasikristalle werden vorwiegend bei ternären intermetallischen Verbindungen mit kleinem Existenzbereich im Phasendiagramm beobachtet. Bereits geringfügige Änderungen der Ausgangszusammensetzung können ihre Bildung unterdrücken. Eine schnelle Abkühlung unterstützt hingegen die Bildung quasikristalliner Phasen. Ähnlich den Mischkristallen bilden sich übersättigte metastabile Verbindungen mit Korngrößen von etwa 1 µm Durchmesser. Über Elektronenbeugung oder Pulverdiffraktometrie gelingt der schnelle Nachweis quasiperio-

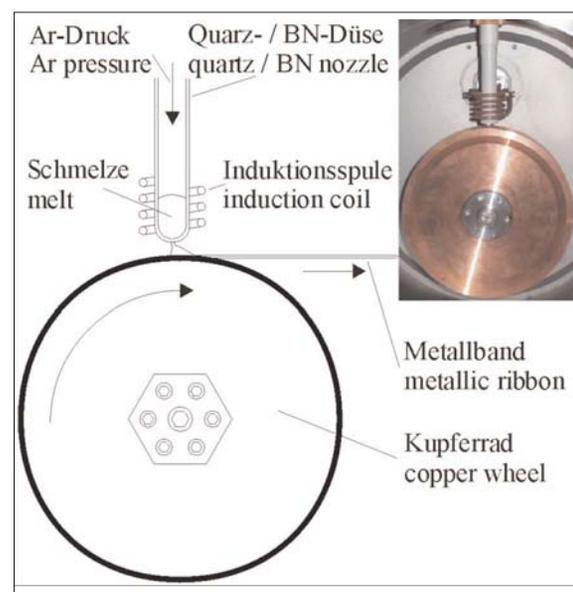


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Schmelzspinnanlage; oben rechts: Innenansicht des Rezipienten.
Fig. 1: Schematic view of a melt spinning apparatus; top right: interior view of the vacuum chamber.

Melt Spinning – a Preparation Method for Intermetallic Compounds

Christian Kudla and Guido Kreiner

Melting and slow solidification of elements or powder sintering are commonly used techniques for the synthesis of intermetallic compounds. Since all important kinds of crucibles and ampoules as well as melting and hot pressing methods have been made available, the development and application of special methods to synthesize novel classes of compounds is of particular interest. The melt spinning technique, a rapid solidification process with cooling rates in the order of 10^5 to 10^8 K s⁻¹, is used to synthesize metallic glasses, metastable crystalline phases or quasicrystals.

In the melt spinning process (Fig. 1) pre-alloyed metals are molten inductively in a boron nitride or quartz crucible with a small nozzle. The melt is subsequently blown out by a blast of pressurized argon onto a fast rotating copper wheel. The melt immediately solidifies and forms a ribbon (Fig. 2) which is redirected into a tube by the centrifugal force. The crucible, the induction coil, and the copper wheel are housed inside a vacuum chamber filled with argon to avoid oxidation of the sample. The obtained ribbons are typically about 2 mm in width and several meters in length. The high cooling rate is achieved by heat transfer from the melt to the copper wheel and by convection on the sur-



Fig. 2: Metallic ribbon obtained by melt spinning.
Abb. 2: Metallband eines Schmelzspinnversuches.

face of the ribbon. The thickness of the ribbon falls usually into the range from 20 μm to 500 μm. Therefore, the cooling rate can be controlled by the surface velocity of the wheel. Additional parameters influencing the product properties are the chamber pressure, the pressure of the argon blast and the distance between the nozzle and the wheel. All parameters must be optimized for every experiment and, thus, limit the reproducibility of the results.

Melt spinning and related methods are commonly used in the production of metallic glasses and metastable alloy phases. The extended solid solubility is of special interest in the latter case since supersaturated solid solution phases often show better mechanical properties than comparable thermodynamically stable mixed crystals. In principle, melt spinning offers an additional and advantageous route in preparative chemistry by generating a mixture that contains the elements randomly distributed on an atomic level. Due to shortening of transport distances in the solid, compounds like peritectically forming phases and low-temperature phases can be synthesized by annealing at relatively low temperatures.

Another field of research is the synthesis of approximants and quasicrystalline compounds. Typical thermodynamically stable quasicrystals are ternary intermetallic compounds with a narrow homogeneity range in the phase diagram. Even small deviations in the alloy composition may prevent the phase formation. However, rapid quenching supports the formation of the quasicrystalline phases. Similar to the solid solution extension in mixed crystals metastable compounds form in grains with sizes of about 1 μm across. Phase analyses using electron or powder diffraction allows the fast identification of metastable quasicrystals and sometimes indicates the phase formation of their stable counterparts. Subsequent annealing of the sample can lead to approximants and in some cases even to the stable quasicrystal.

The main disadvantages of the melt spinning technique are given by the limited reproducibility of the experiments compared to the ampoule tech-

disch ordnender Phasen und es werden Hinweise auf die Bildung der stabilen Quasikristalle erhalten. Durch Anlassen der Probe lassen sich Approximanten oder gegebenenfalls stabile Quasikristalle darstellen.

Nachteile des Verfahrens sind die im Vergleich zur Ampullentechnik schlechte Reproduzierbarkeit und die hohe Kontaminationsgefahr. In der Technik werden häufig beträchtliche Konzentrationen von

Verunreinigungen toleriert. So werden selbst Legierungen, die bei hoher Temperatur mit SiO_2 reagieren, oft in Quarzglasriegeln aufgeschmolzen.

Zur Synthese hochreiner Legierungen sollen daher neue Tiegelmaterialien – z. B. Tantal oder Glas-Kohlenstoff – zum Einsatz kommen. Ebenfalls sind neue Techniken zum Befüllen und zur Entnahme luftempfindlicher Proben unter Schutzgas geplant.

nique and the risk of contamination. Large impurity quantities are tolerated in the technical application of rapid solidification processes; even liquid alloys with high reactivity against SiO_2 are spun

from quartz crucibles. Therefore, the development of new spinning methods using crucible materials like tantalum or glassy carbon and the handling of air sensitive samples are in progress.