Prof. Dr. Ludwig Schultz
Dr. Jens Freudenberger

Physikalische Werkstoffeigenschften

Inhalt

Einleitung
Thermodynamik von Legierungen
Kristallstruktur und reziprokes Gitter
Kristallisation
Reale Zustandsdiagramme und ihre Interpretation
Grundlagen ternärer Phasendiagramme
Elektronen in periodischen Atomanordnungen
Strukturen metallischer Phasen
Diffusion
Ausscheidungsvorgänge
Grundlagen mechanischer Eigenschaften
Gitterfehler
Plastische Verformung
Verfestigungsmechanismen
Rekristallisation
Bruch (Phänomenologie)

OCCIDAT SVPER IRACVNDIAM VESTRAM NON SOL

DIESES SKRIPT GEHÖRT

Einführung

Grundlage der physikalischen Werkstoffeigenschaften ist die Physik (und Chemie) fester Körper mit ihren Lehren über den Aufbau der Materie. Dieser wird von den Bindungstypen und Kristallstrukturen bestimmt. Darüberhinaus ist bei Metallen vor allem ihr Einsatzgebiet von Interesse und die Metallkunde beschreibt Legierungen, Gefüge und die Mikrostruktur von Ein- und Polykristallen. Die Thermodynamik beschreibt die Phasenzusammensetzung und deren Bildung, sowie die Kinetik von Prozessen (z.B. Diffusion und Kinetik).

Ziel: Die physikalischen Werkstoffeigenschaften vermitteln das physikalische Verständnis der Vorgänge in metallischen Werkstoffen. Hierbei sind Defekte, die die strenge Regelmäßigkeit der Atomanordnung stören, von besonderer Bedeutung. Als Strukturfehler-bestimmte Eigenschaften gelten hierbei etwa die mechanische Festigkeit, die hohe Koerzitivfeldstärke von Permenentmagneten, die hohe Permeabilität von Weichmagneten, die kritischen Ströme in Supraleitern, um nur einige weinge zu nennen.

Definitionen und Begriffe

Kristalline Materialien weisen eine wohldefinierte Kristallstruktur auf. Es gibt aber auch amorphe Metalle, die nicht-kristallin sind und dennoch strukturell beschrieben werden können. Im Rahmen der Betrachtungen kommt dem Festkörper eine zentralle Rolle zu, wohingegen Schmelze und Gasphase nur als Grenzfälle und mit untergeordneter Bedeutung Beachtung finden.
Die Eingliederung der Metalle in die Familie der Festkörper erfolgt über ihre spezifischen Eigenschaften, die die Metalle auszeichnen; dies ist vor allem ihre hohe elektrische Leitfähigkeit. Gleichzeitig weisen Metalle ein gutes Reflexionsvermögen, eine gute thermische Leitfähigkeit auf und sind in der Regel plastisch verformbar.

Metallische Bindungen

Metallische Bindungen haben ihre Ursache in der elektrostatischen Wechselwirkung der von den Atomen abgegebenen Valenzelektronen mit allen positiven Atomrümpfen des Kristalls. Die Bindungspartner sind nicht starr gekoppelt, die freien Valenzelektronen haben eine hohe Beweglichkeit und sind nicht lokalisiert. Hinzu kommen die Übergangsmetalle, Metalle mit einer unvollständig gefüllten d-Schale (also alle außerhalb der acht Hauptgruppen des Periodensystems). Sie sind durch eine hohe Bindungsenergie gekennzeichnet. Zusätzliche Bindungskräfte werden durch die Wechselwirkung zwischen inneren d-Schalen erzeugt.

Makroskopischer Metallkörper

Metalle können aus nur einem oder aber aus mehreren Elementen bestehen. Im letzten Fall spricht man auch von Legierungen. Der makroskopische Metallkörper wird zudem näher eingruppiert.

Einkristall Ein durchgehender Kristallaufbau kennzeichnet diesen Zustand

Polykristall Dieser Zustand wird durch mehrer Kristall-„Körner“ gebildet.
Proben weisen eine Mikrostruktur, ein Gefüge, auf. Die Kristall-„Körner“ unterscheiden sich untereinander in Orientierung, Form und Größe, im Fall eines homogenen Systems; sowie Kristallstruktur und Zusammensetzung (bei Legierungen) im Fall eines heterogenen Systems. In einem Heterogenen System heißen die in sich homogenen Bestandteile **Phasen**

Der Zusammenhang zwischen verschieden orientierten Körnern wird durch die Korngrenzen beschrieben. Im thermodynamischen Gleichgewicht existieren keine Korngrenzen und ebenso keine Versetzungen, wohl aber Kristallbaufehler, wie zum Beispiel: thermische und strukturelle Leerstellen, strukturelle Antiphasengrenzen sowie strukturelle Stapelfehler.

Gefüge Das Gefüge, oder die Mikrostruktur, ist die Gesamtheit aller nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Kristallbaufehler eines Metalls

Struktur Die Struktur beschreibt die Atomanordnung in einem Festkörper

Zum Nachdenken:

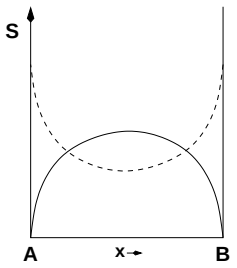
- Was ist ein Metall?
- Wie unterscheiden sich Ein- und Polykristall?

1

Thermodynamik von Legierungen

Ein System verändert sich solange, bis es das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hat, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes kinetisch möglich sein muß. Das thermodynamische Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Entropie ein Maximum einnimmt. Die Entropie entspricht der Zahl von mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten. Das Eta-Theorem (Boltzmann) beschreibt diesen Zusammenhang.
Die Entropie bei einer gegebenen Energie ist $S = k \ln \omega$. Hierin ist k - Boltzmann-Konstante; ω - Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten. Damit ist die Entropie ein Zustand der Unordnung.

Entropie $S = k \ln \omega$



$$\omega = \frac{N!}{N_\mathrm{A}! N_\mathrm{B}!}$$

$$S = k \ln \left[-\frac{N_\mathrm{A}}{N} \ln \frac{N_\mathrm{A}}{N} - \frac{N_\mathrm{B}}{N} \ln \frac{N_\mathrm{B}}{N} \right]$$

$$\text{mit } x = \frac{N_\mathrm{B}}{N} \qquad \text{und } \frac{N_\mathrm{A}}{N} = (1 - x)$$

$$S = -k \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right]$$

solange das Argument ≤ 1 ist
ist $\ln[\ ] \leq 0$

Legierungen sind im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Entropie maximal wird. Dies bedeutet die größte Zahl an Realisierungsmöglichkeiten beziehungsweise die größtmögliche Unordnung.
Das thermodynamische Gleichgewicht bei Legierungen stellt sich meist bei konstanter Temperatur T, das heißt im Kontakt mit einem Wärmebad, oder bei konstantem Druck p ein. Wegen $G = U + pV - TS$ wird in diesem Fall die freie Enthalpie G (auch Gibbs'sche freie Energie) ein Minimum.

Zur Erinnerung:

freie Energie	$F = U - TS$	isotherme Prozesse (ersetzt G wenn $p =$ konst.)
Enthalpie	$H = U + pV$	isobare Prozesse
freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	isotherme und isobare Prozesse
großkanonisches Potential	$\Phi = U - TS - \mu N$	isotherme Prozesse mit konstanter Teilchenzahl

Hierin ist: U - innere Energie; T - Temperatur; S - Entropie; p - Druck; V - Volumen; μ - chemisches Potential; N - Teilchenzahl

Die innere Energie U im Festkörper setzt sich aus mehreren Bestandteilen zusammen:

$$\left.\begin{array}{r}\text{Bindungsenergie}\\ \text{Kristallbaufehler}\end{array}\right\} \text{potentiell}$$

$$\left.\begin{array}{r}\text{Atomschwingungen}\\ \text{Rotationsenergie}\end{array}\right\} \text{kinetisch}$$

→ Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned} G &= \min \\ dG &= 0 \\ dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &\quad \text{mit } T,\, p = \text{konst.} \\ dG &= dU - TdS + \underbrace{pdV}_{\text{vernachlässigbar in FK}} \\ &= dU - TdS = 0 \end{aligned}$$

tiefe T : dU wichtig → Festkörper stabil
hohe T : TdS wichtig → Unordnung dominiert; flüssig, gasförmig

In Legierungen laufen Reaktionen ab, bis $dG = 0$ ist.

$$G = \sum_i \mu_i n_i \Rightarrow dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \tag{1.1}$$

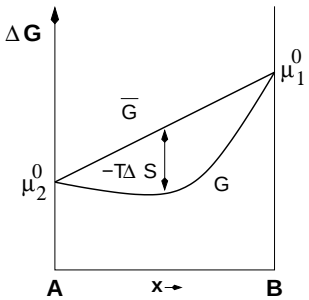
Die Änderung erfolgt um die Zahl n von Atomen der Komponente i. μ_i ist das chemische Potential der Komponente i. Bis das Gleichgewicht erreicht ist werden Atome der Komponente i hinzugefügt oder weggenommen und dabei das chemische Potential geändert.
Für ein Zweistoffsystem ist die freie Enthalpie $G = \sum_i \mu_i x_i n$ ($x_i = n_i/n$ gibt die Konzentration der Teilchen an; n - totale Teilchenzahl)

$$\begin{aligned} G &= (\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2)\, n \qquad \text{mit } x_2 = 1 - x_1 \\ G &= [\mu_1 x_1 + \mu_2 (1 - x_1)]\, n \end{aligned}$$

Dabei sind μ_1 und μ_2 Funktionen von T, p, und x. Fügt man bei konstanter Temperatur und Druck eine Komponente 1 mit dem chemischen Potential μ_1^0 und eine Komponente 2 mit μ_2^0 in ein durch x gegebenes Verhältnis zusammen und es passiert sonst nichts, so ergibt sich die freie Enthalpie $\overline{G}(x)$ einfach summarisch

$$\overline{G}(x) = \left[\mu_1^0 x_1 + \mu_2^0 x_2\right] n \tag{1.2}$$

sodaß $\overline{G}(x)$ in einem Diagramm durch eine Gerade zwischen μ_1^0 und μ_2^0 dargestellt wird.
Werden beide Komponenten jedoch vermischt ineinander aufgelöst, also zu einer Phase vereinigt, dann treten sie miteinander in Wechselwirkung, weshalb für die freie Enthalpie $G = H - TS$ ein zusätzlicher Term zu berücksichtigen ist.



$$G = \overline{G} + \underbrace{\Delta G^{\mathrm{M}}}$$

beruht auf der Mischungsenthalpie als auch auf -Entropie

$$\Delta G^{\mathrm{M}} = \Delta H^{\mathrm{M}} - T\Delta S^{\mathrm{M}} \tag{1.3}$$

$$G = \overline{G} + \Delta H^{\mathrm{M}} - T\Delta S^{\mathrm{M}} \tag{1.4}$$

Mischungen, die der Voraussetzung genügen, daß die Wechselwirkung zwischen den Komponenten denen in den reinen Komponenten entsprechen, sodaß sich die innere Energie des Systems durch Mischung nicht ändert ($\Delta U^{\mathrm{M}} = 0$) heißen **ideale Mischung** (ideale Lösung). Es wird also nicht impliziert, daß es in idealen Mischungen keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gibt.

1.1 Wahrscheinlichkeit und Entropie

Gegeben seien vier Teilchen. Werden diese auf zwei Volumina verteilt, so ergibt dies 16 verschiedene Realisierungsmöglichkeiten, auch Mikrozustände genannt. Man erhält die Anzahl aus der Aufsummierung

der Binomialkoeffizienten (Gl. 1.5) für jede Verteilung.

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{1.5}$$

$$\begin{aligned}
\binom{4}{0} + \binom{4}{1} + \binom{4}{2} + \binom{4}{3} + \binom{4}{4} &= \\
2\binom{4}{0} + 2\binom{4}{1} + \binom{4}{2} &= \sum_{k=0}^{4} \binom{4}{k} \\
&= 2^4 = 16
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Diese Mikrozustände treten alle gleich häufig auf. Allgemein gilt für die Anzahl der Mikrozustände k^n, wobei n - Anzahl der Teilchen, die auf k - Anzahl der Zustände verteilt werden. Die 16 eben beschriebenen Mikrozustände sind in Abbildung 1.1 zusammen angeführt.

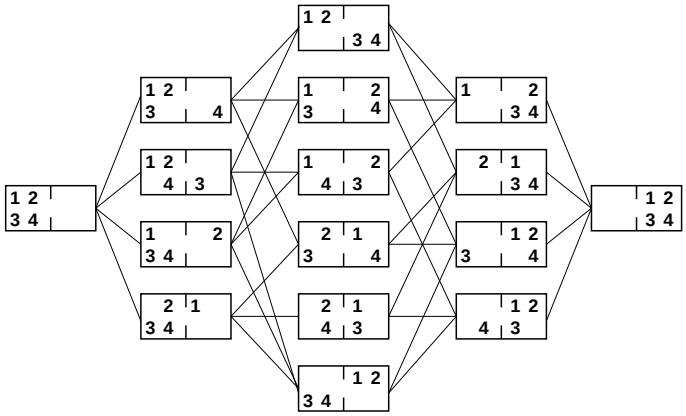


Abbildung 1.1: Möglichkeiten vier Teilchen auf zwei Teilvolumina zu verteilen. Dabei cwtrittist eine gleichmäßige Verteilung über beide Teilvolumina viel häufiger auf, als eine ungleichmäßige. Dies liegt daran, daß die gleichmäßige Verteilung die größtmögliche Anzahl von Realisierungsmöglichketen aufweist.

Ein Makrozustand hingegen ergibt sich aus einer verschiedenen Anzahl von Mikrozuständen. Zunächst einmal wird in einem Makrozustand nicht mehr unterschieden welches Teilchen sich wo befindet, sondern lediglich wieviele Teilchen in welchem Volumen sind. Damit ergeben sich für das vorherige Beispiel folgende Makrozustände: 4:0; 3:1; 2:2; 1:3 und 0:4 aus den Mikrozuständen. Der mittlere Zustand 2:2 ist mit sechs Mikrozuständen der wahrscheinlichste.

Grad der Unordnung:
Die Zahl der möglichen Mikrozustände zu einem Makrozustand ist ein quantitatives Maß fr den Grad der Unordnung dieses Zustands.

Fazit: Das sämtliche Teilchen sich in nur einem Teilvolumen aufhalten ist zwar prinzipiell möglich, aber sehr unwahrscheinlich. Noch deutlicher wird dieser Zusammenhang bei einer noch größeren Teilchenzahl, z.B. $N = 100$.
Sind alle 100 Teilchen in einer Hälfte des Volumens, so gibt es dafür nur einen Mikrozustand. Sind hingegen die Teilchen gleichmäßig auf beide Volumina veteilt (je 50), so gibt es für diesen Makrozustand $1 \cdot 10^{29}$ Realisierungsmöglichkeiten (Mikrozustände). Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1.2 verdeutlicht.

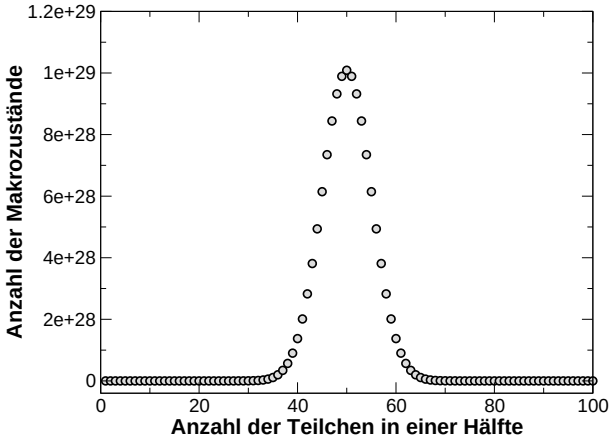


Abbildung 1.2: Die Anzahl der Mikrozustände eines Systems mit 100 Teilchen in Abhängigkeit von der Teilchenzahl in einer bestimmten Hälfte des Volumens.

Beispiel: Expansion eines Gases

Ein Gas (Volumen 1 l) befinde sich in einem Gefäß, das mit einem Zweiten über ein Ventil und einem Rohr verbunden ist. Solange das Ventil geschlossen bleibt befinden sich alle Moleküle in dem Gefäß. In dem zweiten Gefäß befinde sich ein Vakuum. Sobald das Ventil geöffnet wird expandiert das Gas und erfüllt beide Gefäße mit dem selben Druck.

Zustand 1: alle Moleküke im ersten Gefäß
Zustand 2: Moleküle in beiden Gefäßen gleichmäßig verteilt

Wieviel wahrscheinlicher ist der Zustand 2?
Zustand 1 hat lediglich einen Makrozustand. Es sind ja alle Moleküle im ersten Gefäß. Die Anzahl der Mikrozustände richtet sich nach der Anzahl der Teilchen in dem Gefäß. Nach der Öffnung des Ventils verteilen sich die Teilchen gleichmßig auf beide Gefäße. Nach k^n und der Tatsache, daß in 1 l Luft etwa 10^{23} Teilchen enthalten sind, gilt dann für die Anzahl der Mikrozustände:

$$k^n = 2^{10^{23}} = 2^{230} \tag{1.7}$$

Die Wahrscheinlichkeit ist der Quotient aus den gewünschten Mikrozuständen zu der Gesamtzahl aller Mikrozustände. Damit ist die Wahrscheinlichkeit den Zustand 1 nach Öffnung des Ventils (und Expansion des Gases) anzutreffen gleich $1/k^n = 2^{-230}$. Die Wahrscheinlichkeit für den Zustand 2 ist per Definition gleich 1. Dieser Zustand beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht und muß daher vorhanden sein.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie stark nimmt die Entropie zu, wenn sich die Verteilung der Teilchen von zunächst 45% auf einer Seite zu 50% auf beiden Seiten ausgleicht, bei einer Gesamtzahl von N = $6 \cdot 10^{23}$?
  Hinweis: Verwenden Sie die Stirling-Formel

Völlig anders würde es sich darstellen, wenn die Wahrscheinlichkeit für den Zustande mit gleichmäßiger Verteilung der Moleküle, also für den Zustand mit jeweils exakt der Hälfte der Teilchen in jedem Teilvolumen bestimmt werden sollte. Die Wahrscheinlichkeit der Verteilung, genauer der Binomialverteilung $P(x|p,n)$ mit n - Anzahl der Moleküle, x - Anzahl der Teilvolumina und p der konstanten Ereigniswahrscheinlichkeit, berechnet sich dann zu:

$$\begin{aligned} P(x|p,n) &= \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x} \\ &= \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x (1-p)^{n-x} \\ &= \frac{n!}{\frac{n}{2}!(n-\frac{n}{2})!} 0,5^{\frac{n}{2}+n-\frac{n}{2}} = \frac{n!}{\frac{n}{2}!\,\frac{n}{2}!} 0,5^n \end{aligned} \tag{1.8}$$

Mit Hilfer der Stirling-Formel kann die Fakultät einer sehr grös en Zahl genähert werden. Die Stirling-Formel lautet:

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n \exp\left[\frac{\Theta}{12n}\right] \tag{1.9}$$

Hierin gilt $0 \leq \Theta \leq 1$. Unter Voraussetzung von großen Teilchenzahlen, was bei einem Gas immer gerechtfertigt ist und durch Einsetzen von Gleichung 1.9 in Gleichung 1.8 folgt:

$$\frac{n!}{\frac{n}{2}!\,\frac{n}{2}!}0.5^n \simeq \frac{\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n}{\sqrt{2\pi\frac{n}{2}}\,\sqrt{2\pi\frac{n}{2}}\left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}}\,\left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}}}0,5^n$$

Die Exponential-Terme aus Gl. 1.9 fehlen hier bereits, da $\lim\limits_{n\to\infty}\exp\left[\frac{\Theta}{12n}\right] \to 1$

$$\begin{aligned}\frac{n!}{\frac{n}{2}!\,\frac{n}{2}!}0.5^n &\simeq \frac{\left(\frac{n}{e}\right)^n}{\left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}}}0,5^n = \frac{\sqrt{2}\left(\frac{n}{e}\right)^n}{\sqrt{\pi n}\left(\frac{n}{2e}\right)^n}0,5^n \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}}\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^n}0,5^n = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}}\end{aligned} \tag{1.10}$$

Der in Gleichung 1.10 für die Wahrscheinlichkeit für eine Verteilung von jeweils exakt der Hälfte der Moleküle in jedem Teilvolumen geht für große Molekül-Anzahlen gegen Null $\lim\limits_{n\to\infty}\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}} \to 0$. Dies ist leicht einzusehen, da es im thermodynamischen Gleichgewicht immer Fluktuationen gibt, die das Gleichgewicht zwar nicht verschieben, wohl aber einen Austausch zulassen, der durch die Voraussetzung zu dieser Berechnung aber untersagt war.
Dieser Zustand 2 ist dennoch wahrscheinlicher, als der Zustand 1, da es zu diesem Zustand mehrere Mikrozustände gibt. Die Anzahl der Mikrozustände berechnet sich nach Gleichung 1.5 zu (s. auch Gl. 1.10):

$$\binom{n}{n/2} \simeq \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}}\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^n}$$

Dies umformen und mit der Anzahl der Mikrozustände von Zustand 1 vergleichen führt auf:

$$\frac{\sqrt{2}\,2^n}{\sqrt{\pi n}} > 1$$

Lösung
Der Zustand 2 ist $\binom{n}{n/2}$ (konkret $\binom{2^{230}}{(2^{230})/2}$) -mal wahrscheinlicher. Ein Zustand geht von selbst nur in einen gleichwahrscheinlichem, oder einen wahrscheinlicheren über. Anders ausgedrückt: Die Entropie eines Systems kann nie abnehmen.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen einem Makro- und einem Mikrozustand?
- Warum kann die Entropie eines Systems nicht ohne Energieaufwand kleiner werden?

1.2 Mischungsprozesse

Betrachtet wird die freie Enthalpie einer binären Legierung AB beim Mischen der Atome. Ein Zustand 1 der durch N_A A-Atome und N_B B-Atome gekennzeichnet ist geht in einen Zustand 2 über, der aus einer Mischung von A- und B-Atomen besteht. Damit berechnet sich die Teilchenzahl aus der Summe $N_0 = N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B}$. Die Freie Enthalpie der Mischung beläuft sich auf:

$$\Delta G^\mathrm{M} = \Delta H^\mathrm{M} - T\Delta S^\mathrm{M} \underbrace{+p\Delta V^\mathrm{M}}_{=0} \tag{1.11}$$

1.3 Ideale Lösung

Am Modell der idealen Mischung lassen sich viele Grundzüge des Verhaltens von Zweistoffsystemen deutlich machen. Bei einer idealen Mischung tritt beim Vermischen weder ein Volumenzuwachs auf ($\Delta V^\mathrm{M} = 0$), noch gibt es eine Wärmetönung ($\Delta H^\mathrm{M} = 0$), jedoch gibt es einen Entropiezuwachs, da durch das Vermischen die reinen Stoffe in einen Zustand geringerer Ordnung gebracht werden. Damit ergibt sich die freie Enthalpie einer idealen Mischung zu (vgl. Gl. 1.4):

$$G = \overline{G} - T\Delta S \tag{1.12}$$

Die Gleichgewichtsbeziehungen von zwei Phasen α und S in einem System aus zwei Komponenten werden aus dem Vergleich der freien Enthalpien der Phasen deutlich (α - feste Phase; S - Schmelze). Im Allgemeinen hat bei einer gegebenen hohen Temperatur die flüssige Phase eine höhere Energie und damit auch eine höhere Enthalpie und eine höhere Entropie, als eine feste Phase ($H^\mathrm{S} > H^\alpha$; $\mathrm{S}^\mathrm{S} > \mathrm{S}^\alpha$).

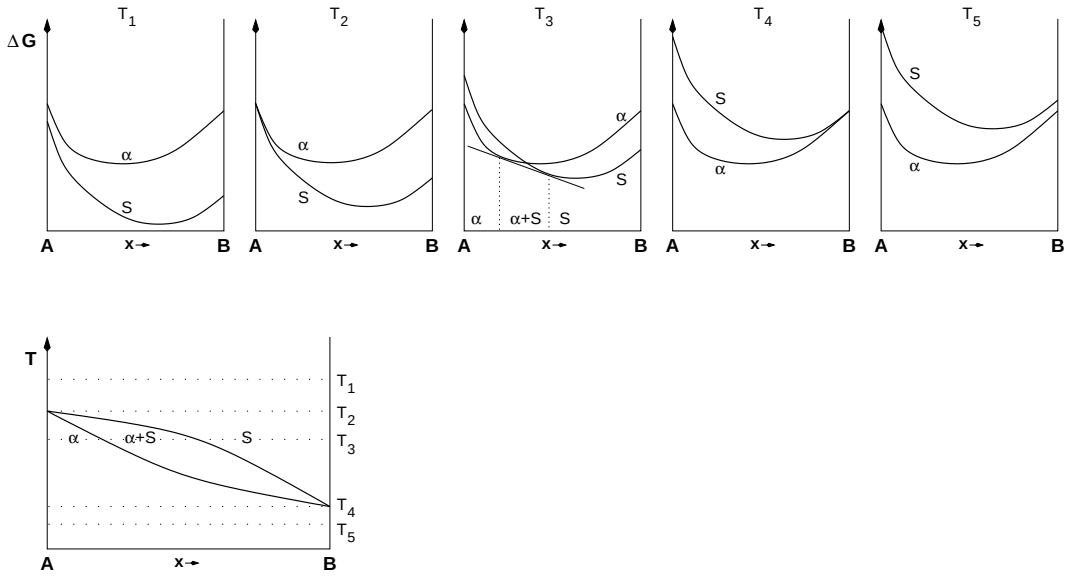


Abbildung 1.3: Freie Enthalpie Kurven einer festen und flüssigen Pase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen. Im unteren Teil ist das daraus konstruierte Temperatur - Konzentrations Zustandsdiagramm gezeigt.

Bei niedrigen Temperaturen ist der Term TS in $G = H - TS$ klein, es überwiegt H, sodaß $H^\alpha < H^\mathrm{S}$ für alle Zusammensetzungen und damit $G^\alpha < G^\mathrm{S}$ gilt. Das System ist dann fest, da es die geringste freie Enthalpie hat, wenn es ganz aus einer festen Phase besteht (T_5 in Abb. 1.3). Im Gegensatz dazu wird bei höheren Temperaturen (T_1) der Term TS so groß, daß für alle Zusammensetzungen $\mathrm{S}^\mathrm{S} > \mathrm{S}^\alpha$ gilt. Dann gilt auch $G^\mathrm{S} < G^\alpha$ und es ist alleine die flüssige Phase stabil.
Dazwischen gibt es einen Temperaturbereich zwischen T_2 und T_4, in welchem sich beide Kurven von $G^\mathrm{S}(x)$ und $G^\alpha(x)$ schneiden. Für sinkende Temperaturen ($T_1 \ldots T_2 \ldots T_5$) schneiden sich die Kurven bei

T_2 bei $x = 0$. Hier sind erstmalig beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, die Temperatur entspricht dem Schmelzpunkt der reinen Phase A, während für alle anderen Zusammensetzungen ($x \neq 0$; T_2) alleine die Schmelze stabil ist. Analog stehen alleine bei T_4 beide Phasen im Gleichgewicht, während für $x < 1$ alleine die feste Phase stabil vorliegt.

Durch die Absenkung der Temperatur werden die freie Enthalpie Kurven der beiden Phasen α und S angehoben. Durch den unterschiedlich steilen Verlauf der Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur, wie er in Abbildung 1.4 dargestellt ist, wird die freie Enthalpie der Schmelze wesentlich stärker erhöht, als die der festen Phase, wodurch es zu dem Schneiden der Kurven kommt. Die freie Enthalpie der festen Phase ändert sich mit der Temperatur unwesentlich, da die Atome durch den Kristallverbund an ihre Plätze gebunden sind. In der flüssigen, oder gar gasförmigen Phase, können die Atome wesentlich leichter ihre Plätze tauschen, wodurch mit steigender Temperatur eine größere Unordnung (Entropie) eingestellt wird.

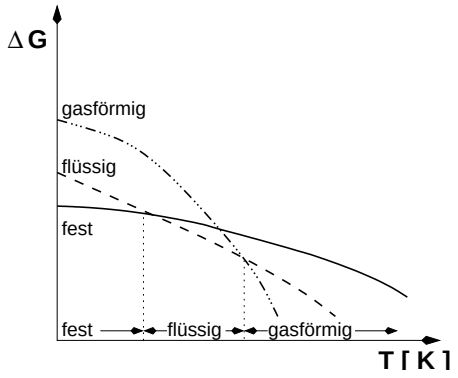


Abbildung 1.4: Freie Enthalpie der drei Aggregatzustände eines beliebigen Systems.

Betrachtet man nun ein System mit mittlerer Zusammensetzung x bei einer Temperatur zwischen den beiden eben diskutierten zum Beispiel T_3 ($T_2 > T_3 > T_4$). Dann gilt im gezeigten Fall zwar $G^\alpha(x) < G^S(x)$ und die Phase α hat die kleinere freie Enthalpie als die Schmelze, jedoch wird dadurch nicht der Gleichgewichtszustand dargestellt. Dieser Sachverhalt wird im Abschnitt über die Doppeltangentenregel erklärt.

Doch zurück zur Mischungsentropie, die die freie Enthalpie der Mischung im Wesentlichen bestimmt. Im Folgenden soll die freie Enthalpie der Mischung in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten bei der Mischung bestimmt werden. Die freie Enthalpie der Mischung ist gegeben durch:

$$\Delta S^{\mathrm{M}} = S_2 - S_1 = k \ln \omega_2 - k \ln \omega_1$$

Hierin ist ω die Zahl der unterscheidbaren Anordnungen, im ungemischten Zustand 1 ist $\omega_1 = 1$ (s. auch Bsp. zur Expansion eines Gases). Im gemischten Zustand 2 befinden sich N_{A}-Atome und N_{B}-Atome auf $N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}$ Gitterplätzen, woraus sich $(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})!$ Möglichkeiten ergeben diese anzuordnen. Von diesen sind $\omega_2 = (N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})!/(N_{\mathrm{A}}!\, N_{\mathrm{B}}!)$ unterscheidbar.

$$\Delta S^{\mathrm{M}} = k \ln \frac{(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})!}{N_{\mathrm{A}}!\, N_{\mathrm{B}}!}$$

Wenn N_{A} und N_{B} große Zahlen sind, so kann Stirlings Theorem angewendet werden:

$$\begin{aligned} \ln(n!) &\simeq \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \\ &\simeq n \ln n \end{aligned} \tag{1.13}$$

... und daraus folgt:

$$\begin{aligned} \ln \frac{(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})!}{N_{\mathrm{A}}!\, N_{\mathrm{B}}!} &= (N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}) \ln(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}) - N_{\mathrm{A}} \ln N_{\mathrm{A}} - N_{\mathrm{B}} \ln N_{\mathrm{B}} \\ &= -N_{\mathrm{A}} \ln \frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}} - N_{\mathrm{B}} \ln \frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}} \\ &\quad \text{mit } x_i := \tfrac{N_i}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}} \\ &= -N_0 x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} - N_0 x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}} \\ &= -N_0 (x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \end{aligned}$$

Die Mischungsentropie

$$\Delta S^{\mathrm{M}} = -k N_0 (x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \tag{1.14}$$

ist damit immer negativ, da gilt: $x_A < 1 \rightarrow \ln x_A < 0$. Da die Mischungsentropie für mittlere Konzentrationen ein Maximum aufweist wird für die freie Enthalpie der Mischung ein Minimum beobachtet. Für die freie Enthalpie der Mischung gilt:

$$\Delta G^M = -T\Delta S^M = -kTN_0(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{1.15}$$

Bei $x = 0$ und $x = 1$ wird eine unendliche Steigung beobachtet, wie es in Abbildung 1.5 dargestellt ist.

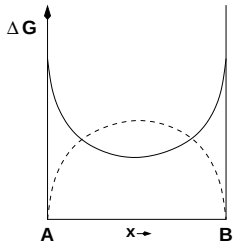


Abbildung 1.5: Freie Enthalpie der Mischung einer idealen Lösung als Funktion der Konzentration.

ZUM NACHDENKEN:

- Warum kommt es bei der idealen Mischung zu einem linsenförmigen Phasendiagramm (s. Abb. 1.3)?
- Warum ändert sich die freie Enthalpie einer festen Phase nicht so stark mit der Temperatur, wie die einer flüssigen Phase (s. Abb. 1.4)?

Aufgrund der unendlichen Steigung der $G(x)$-Kurve bei $x = 0$ und $x = 1$ ist es extrem schwierig sehr reine Materialien herzustellen, da für das letzte Fremdatom eine unendlich große Energie benötigt wird, um dies zu entfernen.

1.3.1 Die Doppeltangentenregel

Ein System mittlerer Zusammensetzung in dem Temperaturbereich zwischen den beiden Schmelzpunkten der reinen Komponenten erreicht seine geringste freie Enthalpie (und damit das Gleichgewicht) in Gestalt eines zweiphasigen Zustandes. Dieser wird aus der Schmelze S und der festen Phase α gebildet. Die Schmelze hat dann die Zusammensetzung x^S und die feste Phase x^α. x^S und x^α werden durch eine gemeinsame Tangente an beide freie Enthalpie Kurven bestimmt. Die Konstruktion mit der Tangente an beide freie Enthalpie Kurven wird als Doppeltangentenregel bezeichnet. Zwischen den beiden Zusammensetzungen x^S und x^α gibt es keinen einphasigen Zustand, sondern stets eine Mischung aus fester Phase α und Schmelze S, da dies energetisch günstiger ist.

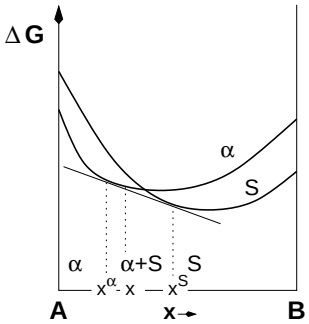


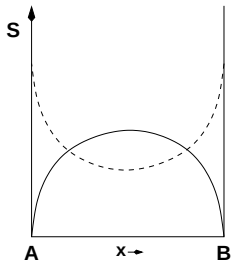
Abbildung 1.6: Zur Konstruktion der Doppeltangentenregel.

Es ist anschaulich leicht einzusehen, daß ein zweiphasiges System bestehend aus der Schmelze und der festen Phase energetisch günstiger ist. Die freie Enthalpie dieses zweiphasigen Zustandes wird durch eine lineare Variation der Ausgangswerte bestimmt - dies ist die Gerade zwischen den Werten, die durch die Doppeltangente bestimmt wurde. Aufgrund der Mischungsentropie liegen die tatsächlichen Werte möglicherweise sogar tiefer, als durch die Tangente angegeben. Die Tangente selber liegt aber zwischen

den Berührungspunkten in jedem Punkt unter den $G^\alpha(x)$ oder $G^{\mathrm{S}}(x)$ Kurven und weist damit geringere Werte auf.

Beweis des anschaulichen Sachverhaltes

Die Phase S bekommt bei x^{S} die Enthalpie $G^{\mathrm{S}}(x^{\mathrm{S}})$ und analog bekommt α bei x^α die freie Enthalpie $G^\alpha(x^\alpha)$. Die freie Enthalpie $\overline{G}(x)$ der zweiphasigen Zustände wird dann durch die gemeinsame Tangente dargestellt.

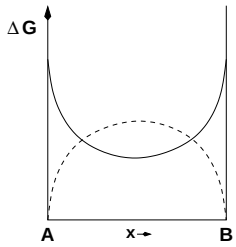


Rückblende: Entropie beim Mischen:

$$\begin{aligned}\Delta S &= -k\left[x_1\ln(x_1)+x_2\ln(x_2)\right]\\ &= -k\left[x\ln x+(1-x)\ln(1-x)\right]\end{aligned}$$

Die freie Enthalpie des idealen Gemisches ist: (vgl. Gl. 1.2):

$$\begin{aligned}\overline{G}(x) &= \left[\mu_1^0x_1+\mu_2^0x_2\right]n\\ &= \left[\mu_1^0x+\mu_2^0(1-x)\right]n\end{aligned}$$



mit

$$G=\overline{G}-T\Delta S$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}G(x) &= \left[\mu_1^0x_1+\mu_2^0x_2\right]n+kT\left[x\ln x+(1-x)\ln(1-x)\right]\\ &= x\left[\mu_1^0n+kT\ln x\right]+(1-x)\left[\mu_2^0n+kT\ln(1-x)\right]\end{aligned}\tag{1.16}$$

Dies ist die sogenannte Kettenline, ihre Steigung lautet:

$$\frac{\partial G(x)}{\partial x}=\mu_1^0-\mu_2^0+kT\ln\frac{x}{1-x}=\mu_1-\mu_2\tag{1.17}$$

Die Tangente kann also in beiden Fällen sowohl anhand der Steigung $\delta G^\alpha(x)/\delta x$ der Kurve $G^\alpha(x)$ an der Stelle x^α als auch anhand der Steigung $\delta G^{\mathrm{S}}(x)/\delta x$ der Kurve $G^{\mathrm{S}}(x)$ an der Stelle x^{S} formuliert werden, nämlich:

$$\overline{G}(x)=G^\alpha(x^\alpha)+\left[\mu_1(x^\alpha)-\mu_2(x^\alpha)\right](x-x^\alpha)n\tag{1.18}$$

sowie

$$\overline{G}(x)=G^{\mathrm{S}}(x^{\mathrm{S}})+\left[\mu_1(x^{\mathrm{S}})-\mu_2(x^{\mathrm{S}})\right](x-x^{\mathrm{S}})n\tag{1.19}$$

mit $G=[\mu_1x+\mu_2(1-x)]n$ folgt für Gleichung 1.18:

$$\begin{aligned}\overline{G}(x) &= \left[\mu_1(x^\alpha)+\mu_2(x^\alpha)(1-x^\alpha)+\left[\mu_1(x^\alpha)x-\mu_1(x^\alpha)x^\alpha-\mu_2(x^\alpha)x+\mu_2(x^\alpha)x^\alpha\right]\right]n\\ &= \mu_1(x^\alpha)x+\mu_2(x^\alpha)-\mu_2(x^\alpha)x\\ &= \mu_1(x^\alpha)x+\mu_2(x^\alpha)(1-x)\end{aligned}\tag{1.20}$$

In gleicher Weise folgt aus Gleichung 1.19:

$$\overline{G}(x)=\mu_1(x^{\mathrm{S}})x+\mu_2(x^{\mathrm{S}})(1-x)\tag{1.21}$$

Werden die Gleichungen 1.20 und 1.21 gleichgesetzt, so gilt für $x=1\Rightarrow\mu_1(x^\alpha)=\mu_1(x^{\mathrm{S}})$ und für $x=0$ $\mu_2(x^\alpha)=\mu_2(x^{\mathrm{S}})$. Dies bedeutet, daß die chemischen Potentiale in beiden Phasen eben bei den durch die gemeinsame Tangente bestimmten Zusammensetzungen x^α und x^{S} gleich sind, wodurch das Gleichgewicht nachgewiesen ist.

Einschub: Termische Leerstellen

Für reale Systeme verändert sich die freie Enthalpie eines Einkristalls, der aus N Atomen besteht, sobald zusätzliche Leerstellen auftreten. Angenommen es handelt sich um N_V Leerstellen. Dann müssen zunächst einmal diese Leerstellen gebildet werden, wofür eine Leerstellenbildungsenthalpie ΔH_V erforderlich ist. Zusätzlich ist mit diesen Leerstellen eine Bindungsentropie ΔS_th verbunden, da die Schwingungsfrequenzen der nächsten Nachbarn durch die Leerstelle geändert werden kann. Für die $N + N_\mathrm{V}$ Gitterplätze berechnet sich die freie Enthalpie dann gemäß:

$$\begin{aligned}
\Delta G' &= \Delta H' - T\Delta S' \\
&= N_\mathrm{V}\Delta H_\mathrm{V} - N_\mathrm{V}T\Delta S_\mathrm{th} - kT\ln\frac{(N+N_\mathrm{V})!}{N!\,N_\mathrm{V}!} \\
&= N_\mathrm{V}(\Delta H_\mathrm{V} - T\Delta S_\mathrm{th}) + kT\left[N\ln\frac{N}{N+N_\mathrm{V}} + N_\mathrm{V}\ln\frac{N_\mathrm{V}}{N+N_\mathrm{V}}\right] \qquad (1.22)
\end{aligned}$$

Die Bildung von Leerstellen im anfangs perfekten Einkristall ergibt sich spontan im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\Delta G'}{\partial N_\mathrm{V}} &\overset{!}{=} 0 \\
&= (\Delta H_\mathrm{V} - T\Delta S_\mathrm{th}) + \frac{\partial}{\partial N_\mathrm{V}}\left[kT\left(N\ln\frac{N}{N+N_\mathrm{V}} + N_\mathrm{V}\ln\frac{N_\mathrm{V}}{N+N_\mathrm{V}}\right)\right] \\
&= (\ldots) + kT\left[N\ln N - N\ln(N+N_\mathrm{V}) + N_\mathrm{V}\ln N_\mathrm{V} - N_\mathrm{V}\ln(N+N_\mathrm{V})\right] \\
&= (\ldots) + kT\left[-N\frac{1}{N+N_\mathrm{V}} + \ln N_\mathrm{V} + N_\mathrm{V}\frac{1}{N_\mathrm{V}} - \ln(N+N_\mathrm{V}) - N_\mathrm{V}\frac{1}{N+N_\mathrm{V}}\right] \\
&= (\ldots) + kT\left[\ln N_\mathrm{V} - \ln(N+N_\mathrm{V}) + 1 - \frac{N}{N+N_\mathrm{V}} - \frac{N_\mathrm{V}}{N+N_\mathrm{V}}\right] \\
&= (\ldots) + kT\left[\ln\frac{N_\mathrm{V}}{N+N_\mathrm{V}} + 1 - \left(\frac{N+N_\mathrm{V}}{N+N_\mathrm{V}}\right)\right] \\
&= \Delta H_\mathrm{V} - T\Delta S_\mathrm{th} + kT\left[\ln\frac{N_\mathrm{V}}{N+N_\mathrm{V}}\right] \qquad (1.23)
\end{aligned}$$

Die Zahl der gebildeten Leerstellen kann zum Beispiel auf der Grundlage der thermische Ausdehnung eines Kristalls durch dilatometrische Messungen, beziehungsweise durch Messung der Gitterkonstante durch Röntgenexperiment bestimmt werden. Hierzu sind jeweils Messungen des ursprünglichen Kristalls ohne Leerstellen und des selben Kristalls nach der Leerstellenbildung nötig. Die Differenz bestimmt die Zahl der Leerstellen. Zum Beispiel findet man in Aluminium bei $T = 600°\mathrm{C}$ etwa 10^3 Leerstellen.

1.4 Reale Lösung

Bei realen Mischungen bedingen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten im Allgemeinen eine endliche Mischungsenthalpie (Mischungswärme) $\Delta H^\mathrm{M} \neq 0$, sowie einen zusätzlichen Beitrag zur Mischungsentropie ΔS^M, wodurch der Verlauf der freien Enthalpie $G(x)$ beeinflußt wird und somit stark von dem für ideale Mischungen abweichen kann.

Die meisten realen Mischungen erfüllen die Voraussetzung, daß die Komponenten ungeordnet und statistisch verteilt vorliegen. Solche Mischungen werden als reguläre Mischungen (reguläre Lösungen) bezeichnet. Sie sind dadurch charakterisiert, daß ihre Mischungsentropie ΔS^M der einen idealen Mischung entspricht. Nur solche Mischungen sollen im Folgenden betrachtet werden.

Die Mischungsenthalpie resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und ist damit proportional zu deren Konzentration

$$\begin{aligned}
\Delta H^\mathrm{M} &\propto x_1 x_2 \\
\Delta H^\mathrm{M}(x) &= \epsilon x_1 x_2 = \epsilon x_1(1-x_1) \\
&= \epsilon x(1-x)
\end{aligned}$$

wobei ϵ eine Konstante ist, die sich aus den Wechselwirkungsenergien zwischen den einzelnen Komponenten herleiten läßt. Errechnet man hieraus die freie Enthalpie G, so folgt:

$$\Delta G^{\mathrm{reg}}(x) = G^{\mathrm{id}}(x) + \Delta H^{\mathrm{M}}(x) \tag{1.24}$$

$H^{\mathrm{M}}(x)$ ist eine parabolische Funktion von x mit ihrem Maximum (beziehungsweise Minimum) bei $x = 0,5$, je nach dem Vorzeichen der Konstante ϵ, die sowohl positive, als auch negative Werte annehmen kann. Eine **negative Mischungsenthalpie** ΔH^{M} bedeutet, daß beim Mischen Wärme freigesetzt und damit dem System entzogen wird (der Vorgang verläuft exotherm); sie ist kennzeichnend für eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Komponenten und deutet auf eine Tendenz zur Verbindungsbildung hin. Eine **positive Mischungsenthalpie** ΔH^{M} hingegen bedeutet, daß beim Mischen Wärme zugeführt wird (der Vorgang verläuft endotherm). Sie ist kennzeichnend für eine Verminderung der Bindungsenergien und deutet auf eine Tendenz zur Entmischung hin. Zur Erinnerung: keine Mischungsenthalpie ($\Delta H^{\mathrm{M}} = 0$) $\rightarrow$ ideale Lösung.

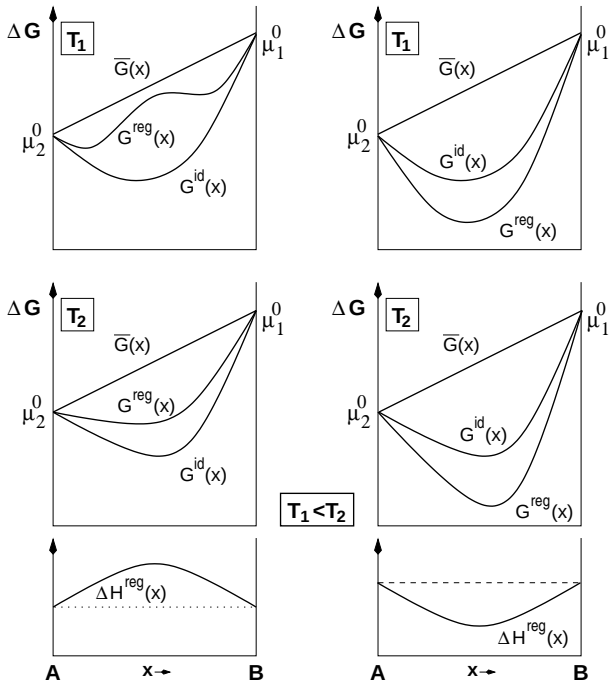


Abbildung 1.7: Freie Enthalpie eines Gemisches für verschiedene Temperaturen ($T_1 < T_2$) für positive (links) und negative Mischungsenthalpie (rechts).

Bindungsenergie eines Mischkristalls

Paarweise Wechselwirkung zwischen nächste Nachbar Atomen; n - Zahl der nächsten Nachbarn.

A-Atom hat	x_{A}	P^{AA}-Bindungen mit A-Atom bei WW-Energie	ϵ_{AA}
	x_{A}	P^{AB}-Bindungen mit B-Atom bei WW-Energie	ϵ_{AB}
B-Atom hat	x_{B}	P^{B}-Bindungen mit B-Atom bei WW-Energie	ϵ_{BB}
	x_{B}	P^{BA}-Bindungen mit A-Atom bei WW-Energie	ϵ_{BA}

Damit läßt sich die Bindungsenergie bestimmen

$$U = \frac{1}{2}\left[x_{\mathrm{A}}P^{\mathrm{AA}}\epsilon_{\mathrm{AA}} + x_{\mathrm{A}}P^{\mathrm{AB}}\epsilon_{\mathrm{AB}} + x_{\mathrm{B}}P^{\mathrm{BA}}\epsilon_{\mathrm{BA}} + x_{\mathrm{B}}P^{\mathrm{BB}}\epsilon_{\mathrm{BB}}\right] \tag{1.25}$$

mit $\epsilon_{\mathrm{AA}} + \epsilon_{\mathrm{AB}} = 1 = \epsilon_{\mathrm{BA}} + \epsilon_{\mathrm{BB}}$ und $P^{\mathrm{AB}}x_{\mathrm{A}} = P^{\mathrm{BA}}x_{\mathrm{B}}$

$$U = \frac{1}{2}\left[x_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{AA}} - x_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{AA}}P^{\mathrm{AB}} + x_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{AB}}P^{\mathrm{AB}} + x_{\mathrm{B}}\epsilon_{\mathrm{BB}} - x_{\mathrm{B}}\epsilon_{\mathrm{BB}}P^{\mathrm{BA}} + x_{\mathrm{B}}\epsilon_{\mathrm{BA}}P^{\mathrm{BA}}\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[x_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{AA}} + x_{\mathrm{B}}\epsilon_{\mathrm{BB}} + 2x_{\mathrm{A}}P^{\mathrm{AB}}\epsilon_{\mathrm{AB}} - \left(x_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{AA}} + x_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{BB}}\right)P^{\mathrm{AB}}\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[x_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{AA}} + x_{\mathrm{B}}\epsilon_{\mathrm{BB}} + 2x_{\mathrm{A}}\epsilon P^{\mathrm{AB}}\right] \tag{1.26}$$

$$\text{mit } \epsilon = \epsilon_{\mathrm{AB}} - \frac{1}{2}\left(\epsilon_{\mathrm{AA}} + \epsilon_{\mathrm{BB}}\right) \tag{1.27}$$

Hierin ist ϵ die Vertauschungsenergie. Aus dem Prinzip der Energieminimierung wird nun festgelegt, welche Bindungsenergien günstiger sind. Ist $\epsilon < 0$ so gilt $\epsilon_{\mathrm{AB}} < \frac{1}{2}(\epsilon_{\mathrm{AA}} + \epsilon_{\mathrm{BB}})$. In den AA und BB Bindungen steckt mehr Energie drin, als in zwei AB Bindungen. Werden die AA und BB Bindungen gebrochen um zwei AB Bindungen zu bilden, ist das System in einem energetisch günstigerem Zustand und der Weg zur Legierungsbildung ist frei. Andersherum, wenn $\epsilon_{\mathrm{AB}} > \frac{1}{2}(\epsilon_{\mathrm{AA}} + \epsilon_{\mathrm{BB}})$ gilt bleibt das System entmischt, da es so seinen energetisch günstigsten Zustand erreicht, indem es aus den energetisch niedrigeren Bindungen besteht. Damit gilt:

$$\begin{array}{ll}
\epsilon < 0 \rightarrow \Delta H^{\mathrm{M}} < 0 \rightarrow \text{Energiegewinn} & \rightarrow \text{Legierungsbildung} \\
\epsilon > 0 \rightarrow \Delta H^{\mathrm{M}} > 0 \rightarrow \text{Energieverlust} & \rightarrow \text{Entmischung} \\
\epsilon = 0 \rightarrow \Delta H^{\mathrm{M}} = 0 \rightarrow & \rightarrow \text{ideale Lösung}
\end{array}$$

In der Konsequenz von $\Delta G^{\mathrm{reg}} = \Delta H + \Delta G^{\mathrm{id}}$ hat eine negative Mischungsenthalpie $\Delta H^{\mathrm{M}} < 0$ (exotherm) eine Vertiefung der Kurve $G^{\mathrm{reg}}(x)$ gegenüber von $G^{\mathrm{id}}(x)$ zur Folge, ändert deren grundsätzlichen Verlauf aber nur wenig. Eine positive Mischungsenthalpie $\Delta H^{\mathrm{M}} > 0$ (endotherm) führt bei hohen Temperaturen zu einer Verflachung der Kurve $G^{\mathrm{reg}}(x)$ gegenüber $G^{\mathrm{id}}(x)$ und bei tiefen Temperaturen sogar zu einer Kurvenform mit zwei Minima, einem zentralen Maximum und Wendestellen.

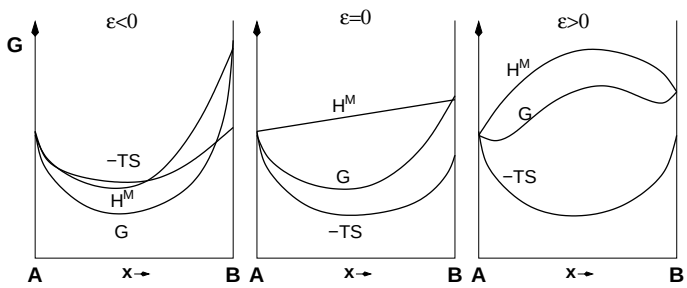
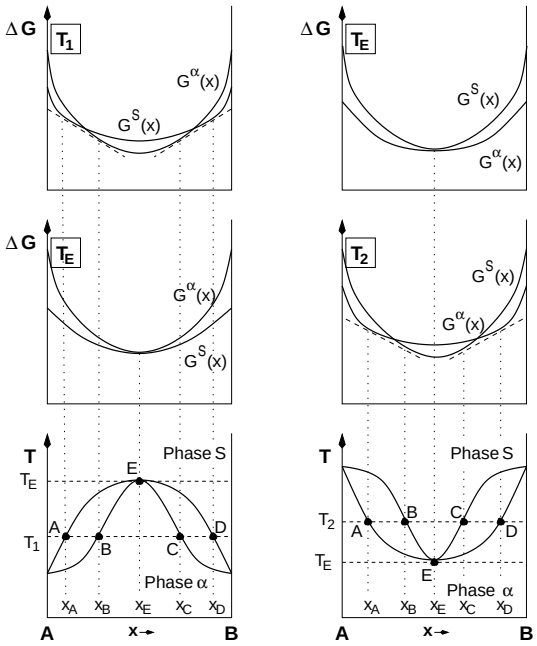


Abbildung 1.8: Freie Enthalpie eines Gemisches für negative (links) und positive Mischungsenthalpie (rechts), sowie den Fall der idealen Lösung (Mitte).

Diese qualitativen Unterschiede im Verlauf der $G(x)$-Kurven von regulärer und idealer Mischung führen zu entsprechenden Implikationen für die Gestalt der betreffenden Zustandsdiagramme. Solange beide $G(x)$-Kurven eine ähnliche Gestalt aufweisen führt die Diskussion der Phasengleichgewichte mittels Konstruktion der gemeinsamen Tangenten auch für ein reales Zweistoffsystem auf ein Zustandsdiagramm mit einem linsenförmigen Koexistenzbereich, wie es für den Fall der idealen Mischung hergeleitet wurde - siehe Abbildung 1.3. Eine solche Gestalt des Zustandsdiagramme ist ein Hinweis auf Isomorphie zwischen den reinen Systemen.

Die Abweichungen der $G(x)$-Kurven beider Phasen können in beiden Phasen auch unterschiedlich stark ausgeprägt sein, sodaß die Kurven unterschiedlich stark gekrümmt sind und zweimal zum Schnitt kommen können. In diesem Fall lassen sich jeweils im linken und rechten Teil des Zustandsdiagramms je eine gemeinsame Tangente an die Kurven legen, die jeweils zwischen ihren Berührungspunkten die freie Enthalpie $\overline{G}(x)$ von zweiphasigen Gleichgewichtszuständen darstellen.



$G^\alpha(x)$ **stärker als** $G^{\mathrm{S}}(x)$ **gekrümmt**

$x < x_{\mathrm{A}}$	einphasig flüssige Zustände (S)
$x_{\mathrm{A}} < x < x_{\mathrm{B}}$	zweiphasige Zustände (S/α)
$x_{\mathrm{B}} < x < x_{\mathrm{C}}$	einphasig feste Zustände (α)
$x_{\mathrm{C}} < x < x_{\mathrm{D}}$	zweiphasige Zustände (α/S)
$x_{\mathrm{D}} < x$	einphasig flüssige Zustände (S)

$G^\alpha(x)$ **schwächer als** $G^{\mathrm{S}}(x)$ **gekrümmt**

$x < x_{\mathrm{A}}$	einphasig feste Zustände (α)
$x_{\mathrm{A}} < x < x_{\mathrm{B}}$	zweiphasige Zustände (α/S)
$x_{\mathrm{B}} < x < x_{\mathrm{C}}$	einphasig flüssige Zustände (S)
$x_{\mathrm{C}} < x < x_{\mathrm{D}}$	zweiphasige Zustände (S/α)
$x_{\mathrm{D}} < x$	einphasig feste Zustände (α)

Abbildung 1.9: Auswirkung der Abweichung der freien Enthalpiekurven vom Idealen Verlauf.

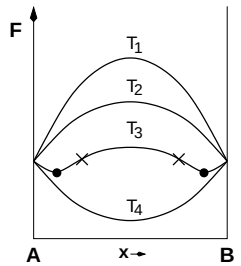
In beiden Fällen berühren sich Liquidus- und Soliduslinie in einem Extremum im Punkt E (Abb. 1.9). An diesem Punkt haben flüssige und feste Phase im Gleichgewicht die selbe Zusammensetzung. Damit vollzieht sich der Phasenübergang für ein Gemisch der Zusammensetzung x_{E} von S $\rightarrow \alpha$ oder umgekehrt ohne Änderung der Zusammensetzung. Dieses Gemisch bezeichnet man daher als **kongruent** schmelzend.

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Voraussetzungen hat eine $G(x)$-Kurve ein Maximum und zwei Minima?
- Wenn die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Atomen stärker ist als die zwischen zwei ungleichen, welchen Verlauf zeigt die $G(x)$-Kurve und welche Tendenz zeigt das System (Entmischung/Legierungsbildung)?

1.4.1 Spinodale Entmischung

Schließlich kann bei realen Mischungen auch der Fall eintreten, daß infolge einer relativ großen positiven Mischungswärme ΔH^{M} die Funktion $G(x)$ im Bereich mittlerer Zusammensetzungen ein Maximum, oder zunächst eine negative Krümmung aufweist.
Ein solcher Verlauf wird vornehmlich bei tiefen Temperaturen vorkommen ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$). An der $G(x)$-Kurve für T_3 läßt sich eine Tangente zwischen den Minima ziehen (Punkte). In diesem Bereich entmischt offenbar die Legierung, da das System dann die geringste freie Enthalpie hat, wenn es aus zwei Phasen besteht.



Diese entmischten Phasen haben die Zusammensetzung x_{A} und x_{B} (s. Abb. 1.10).

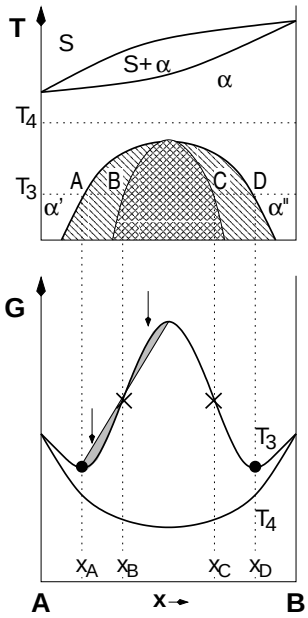


Abbildung 1.10: Temperatur-Konzentrations Phasendiagramm und freie Enthalpie Kurven für ein System, daß spinodal entmischt.

Wird eine homogene feste Phase α der Zusammensetzung x_A abgekühlt, dann wird bei T_3 die Solvuslinie im Punkt A überschritten und es scheidet sich innerhalb der Phase α, die nun als α' zu unterscheiden ist, eine zweite feste Phase α'' der Zusammensetzung X_D aus. Die Zusammensetzung beider Phasen ändert sich entsprechend der Solvuslinie, vorausgestzt, daß sich das Gleichgewicht einstellen kann, was in Festkörpern nicht immer der Fall ist.
Die Grenze des Zweiphasen-Gebietes kann unter der Voraussetzung berechnet werden, daß die Minima der freien Enthalpie Kurve auf einem Niveau liegen. Dann nämlich sind die Berührungspunkte der Doppeltangete an den Positionen der Minima. Dieses Szenario tritt dann ein, wenn die $G(x)$-Kurve symmetrisch ist, also die Werte der freien Enthalpie der reinen Substanzen gleich sind. Damit gilt für den Bereich der Entmischung, also die Lage der Minima:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta G^\mathrm{M}}{\partial x} &= \frac{\partial \Delta G^\mathrm{M}}{\partial x_\mathrm{B}} = 0 && (1.28)\\
\Delta G^\mathrm{M} &= n\epsilon x_\mathrm{A} x_\mathrm{B} + kT(x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B})\\
&\quad \text{mit } x_\mathrm{A} = 1 - x_\mathrm{B} \text{ folgt: } x_\mathrm{A}x_\mathrm{B} = (1-x_\mathrm{B})x_\mathrm{B} = x_\mathrm{B} - x_\mathrm{B}^2\\
\Delta G^\mathrm{M} &= n\epsilon(x_\mathrm{B} - x_\mathrm{B}^2) + kT\left((1-x_\mathrm{B})\ln(1-x_\mathrm{B}) + x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B}\right) && (1.29)\\
\frac{\partial \Delta G^\mathrm{M}}{\partial x_\mathrm{B}} &= n\varepsilon(1-2x_\mathrm{B}) + kT\left(-\ln(1-x_\mathrm{B}) - \frac{1-x_\mathrm{B}}{1-x_\mathrm{B}} + \ln x_\mathrm{B} + \frac{x_\mathrm{B}}{x_\mathrm{B}}\right)\\
&= n\epsilon(1-2x_\mathrm{B}) + kT\left(\ln x_\mathrm{B} - \ln(1-x_\mathrm{B})\right) && (1.30)\\
&= 0
\end{aligned}$$

Durch Gleichung 1.30 wird die Grenzkurve zwischen dem einphasigen Bereich und dem entmischten Bereich beschrieben.
Der Vorgang der Entmischung kann entweder durch einen Keimbildungsprozeß ablaufen, indem sich ein Keim mit der Gleichgewichtszusammensetzung bildet, oder durch spinodale (spontane) Entmischung, bei der die Gleichgewichtszusammensetzung sich im Laufe der Zeit einstellt.

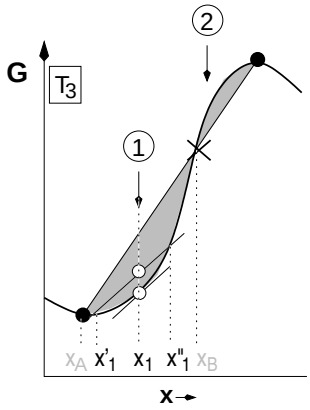


Abbildung 1.11: Ausschnitt aus der freien Energie Kurve eines entmischenden Systems mit positiver Mischungsenthalpie. Gekennzeichnet sind die Bereiche der normalen (1) und spinodalen (2) Entmischung.

Hat eine Phase eine Zusammensetzung nahe einem Minimum der freien Enthalpie Kurve, so führt eine lokale Entmischung grundsätzlich zu einer Erhöhung der freien Enthalpie (linker grauer Bereich in Abb. 1.11; Pfeil ①). Bei Entmischung des Punktes, wo eine Zusammensetzung x_1 von ① abgekühlt wird, entmischt das System in zwei Phasen mit den Zusammensetzungen x_1' und x_1''. Die freie Enthalpie des Gemisches ist durch die Sehne von $G(x_1')$ und $G(x_1'')$ gegeben. Eine solche Entmischung wäre instabil und das System kehrt zur homogenen Mischung zurück.
Hat eine Phase hingegen eine Zusammensetzung nahe des Maximums der $G(x)$-Kurve, so ist mit jeder lokalen Entmischung ein Gewinn an freier Enthalpie verbunden (oberer grauer Bereich in Abb. 1.11; Pfeil ②), der mit fortschreitender Entmischung zunimmt. Das System entmischt spinodal (spontan).

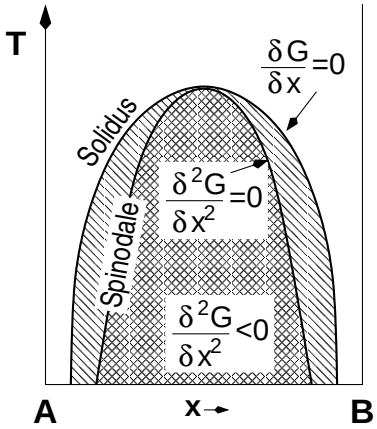


Abbildung 1.12: Temperatur-Konzentration Phasendiagramm für ein entmischendes System. Unterhalb der Soliduslinie entmischt das System und zusätzlich tritt unterhalb der $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$-Linie die spinodale Entmischung auf (kreuzweise schraffierter Bereich).

Damit entmischt ein System mit einer positiven Mischungsenthalpie zwischen den Wendepunkten der freien Enthalpie Kurve spinodal. Die Wendepunkte sind in den Abbildungen 1.10 und 1.11 durch Kreuze gekennzeichnet. Die Wendepunkte sind gekennzeichnet durch $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$. Innerhalb diesen Bereiches, der durch die Spinodale begrenzt wird ist $\partial^2 G/\partial x^2 < 0$ und es kommt zur spinodalen Entmischung.
Auch die Spinodale läßt sich bestimmen. Da sie innehalb der Wendepunkte der $G(x)$-Kurve auftriff ist lediglich die zweite Ableitung der Gleichung 1.29 zu bestimmen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta G^{\mathrm{M}}}{\partial x_{\mathrm{B}}} &= -2n\epsilon + kT\left(\frac{1}{x_{\mathrm{B}}} + \frac{1}{1-x_{\mathrm{B}}}\right) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{1.31}$$

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Voraussetzungen entmischt ein System spinodal?
- Warum ist bei der spinodalen Entmischung eine lokale Entmischung zwischen den Minima und Wendepunkten instabil und zwischen den Wendepunkten verstärkt?
- In welche Phasen (Konzentration) entmischt ein System, wenn es spinodal entmischt?

Bei der spinodalen Entmischung hat man kleine Konzentrationsschwankungen überall in der Probe, die im nicht-spinodal entmischten Bereich nicht auftreten. Der Endzustand ist in beiden Fällen rein physikalisch gesehen der Gleiche, jedoch ist die Morphologie des Phasengemisches völlig verschieden. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel über Diffusion vertieft.
Die Spinodale Entmischung wird aber nicht in jedem System auftreten. Voraussetzung, daß ein System spinodal entmischt ist die Isomorphie der reinen Elemente.

1.5 Herleitung binärer Zustandsdiagramme

Die überwiegende Zahl metallischer Systeme ist im flüssigen Zustand vollständig mischbar. Daneben gibt es Systeme mit begrenzter Mischbarkeit, sowohl im Festen, als auch im Flüssigen. Ein solches System mit begrenzter Mischbarkeit wird als monotektisch bezeichnet (z. B. Fe-Pb).

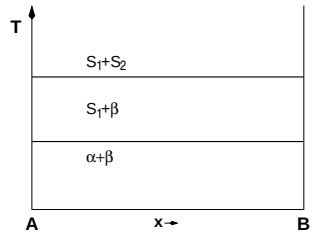


Abbildung 1.13: Beispiel für ein monotektisches System mit begrenzter Mischbarkeit im Flüssigen und Festen.

Im Festen tritt viel häufiger der Fall begrenzter Löslichkeit auf. Durch thermische Aktivierung wird nämlich die Tendenz zur Lösung mit steigender Temperatur begünstigt. Liegt die Mischungslücke nur bei tiefen Temperaturen vor, so erstarrt die Schmelze stets zum Mischkristall und erst bei weiterer Abkühlung zerfällt die Lösung in ein Phasengemenge. Liegt die Maximaltemperatur der Mischungslücke oberhalb der Soliduslinie, dann kommt es zu einer neuen Form des Zustandsdiagramms. Am Schnittpunkt der Soliduslinie mit der Grenze der Mischungslücke stehen drei Phasen miteinander im Gleichgewicht und es wird aus der Phasenregel F = n − P + 1: $F = 0$
Es gibt für vollständig mischbare Systeme im Prinzip drei Formen für den Koexistenzbereich von flüssiger und fester Phase. Dies ist zum einen der zigarrenförmige (monoton fallende) Verlauf, wie er für ideale Mischungen beschrieben wurde. In diesem Fall kommt es zur Bildung des **peritektischen Zustandsdiagramms**.

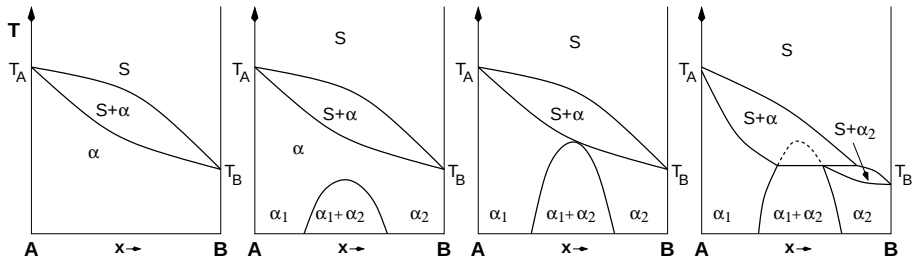


Abbildung 1.14: Entwicklung eines peritektischen Zustandsdiagramms für Systeme mit zigarrenförmigem Koexistenzbereich von Schmelze und fester Phase, sowie steigendem Temperaturbereich der Mischungslücke im Festen und ihre Fortsetzung im Flüssigen.

Zum Anderen kann der Verlauf von Solidus- und Liquiduslinie ein Minimum aufweisen, wie es für reale

Mischungen bereits diskutiert wurde. In diesem Fall kommt es zur Bildung des **eutektischen Zustandsdiagramms**.

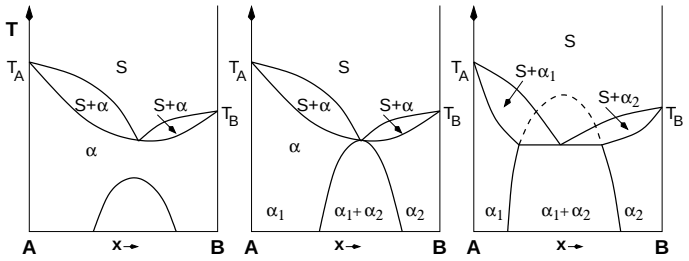


Abbildung 1.15: Entwicklung eines eutektischen Zustandsdiagramms für Systeme mit einem Minimum der Solidus- und Liquiduslinie für mittlere Konzentration, sowie steigendem Temperaturbereich der Mischungslücke im Festen und ihre Fortsetzung im Flüssigen.

Ein peritektisches System ist dadurch gekennzeichnet, daß eine feste Phase α mit der Konzentration x_{P} bei der peritektischen Temperatur T_{P} unter Zersetzung schmilzt. Das kann durch die peritektische Reaktion $\mathrm{S} + \alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ beschrieben werden. Die peritektische Temperatur liegt immer zwischen den Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten. Peritektische Systeme entstehen gewöhnlich dann, wenn die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten stark verschieden sind.
Ein eutektisches System ist dadurch gekennzeichnet, daß eine mehrkomponentige Schmelze mit der eutektischen Zusammensetzung x_{E} während der Erstarrung bei der eutektischen Temperatur T_{E} in ihre Komponenten zerfällt. Das kann durch die eutektische Reaktion $\mathrm{S} \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ beschrieben werden.
Die dritte prinzipiell mögliche Form eines Zustandsdiagramms ist der Fall, da Solidus- und Liquiduslinie ein Maximum zeigen. In diesem Fall besteht die Tendenz zur Bildung einer intermetallischen Phase bei der Erstarrung der Schmelze.

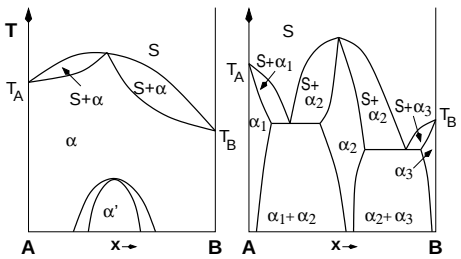


Abbildung 1.16: Entwicklung eines Zustandsdiagramms mit intermetallischer Phase für Systeme mit einem Maximum der Solidus- und Liquiduslinie für mittlerer Konzentration, sowie steigendem Temperaturbereich der Mischungslücke im Festen und ihre Fortsetzung im Flüssigen.

Die entstehende intermetallische Phase kann in einem weiten Konzentrationsbereich vorliegen, oder scheinbar zu einer streng stöchiometrischen Zusammensetzung entarten. Aber schon an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß es eine Randlöslichkeit gibt, die solche Phasen verbietet. Aufgrund thermodynamischer Überlegungen muß es immer eine Randlöslichkeit und damit für Phasen auch eine endliche Breite geben, auch wenn in realen Phasendiagrammen oft sogenannte Strichphasen eingezeichnet werden. In diesen Fällen ist die Breite der Phase so gering, daß sie entweder nicht gemessen, oder nur nicht dargestellt werden kann. Ein Teilchen kann nicht bei kleinen Konzentrationen neben einer imaginären Strichphase ein anderes chemisches Potential haben, als bei geringfügig größerer Konzentration (aus der anderen Seite der Strichphase). Der Übergang im chemischen Potential kann beliebig steil werden, aber er muß stetig sein. In Analogie kann eine Randphase nicht rein sein und es gibt immer eine, manchmal geringe, Randlöslichkeit.
Alle anderen möglichen Formen von Zustandsdiagrammen, die durchaus kompliziert aufgebaut sein können, lassen sich aus diesen Grundtypen herleiten. In Abhängigkeit von den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten findet man für größere Wechselwirkung zwischen den gleichen Komponenten

im Vergleich zu zwei verschiedenen ($W_{AB} < W_{AA} = W_{BB}$) die Bildung des eutektischen Zustandsdiagramms, während man für den anderen Fall ($W_{AB} > W_{AA} = W_{BB}$) die Bildung intermetallischer Phasen beobachtet. Wenn dann noch die Wechselbeziehungen zwischen den Komponenten komplizierterer Natur sind ($W_{AB} \neq W_{AA} \neq W_{BB}$) wird die Bildung peritektischer Zustände beobachtet (s. Abb. 1.17).

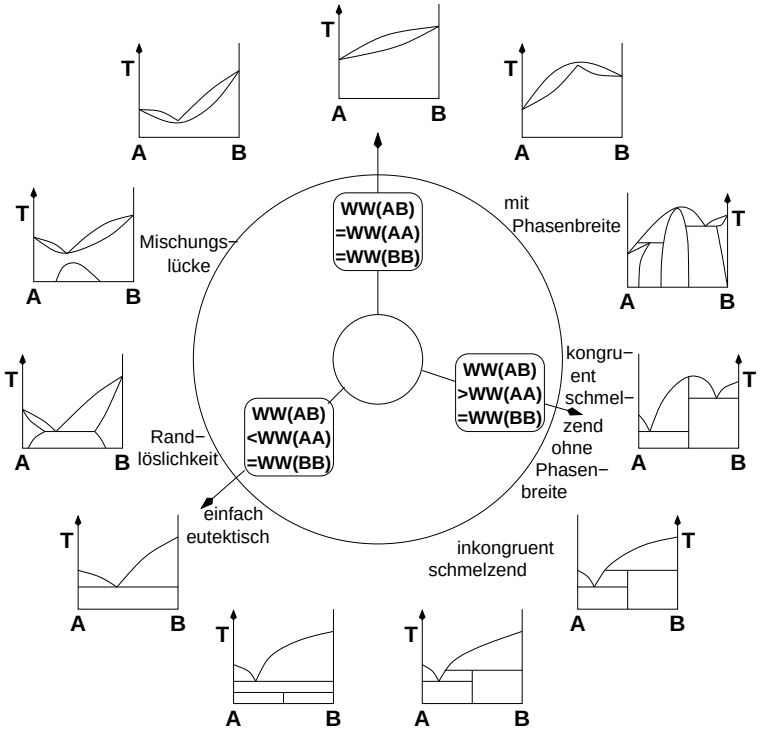


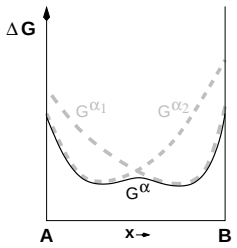
Abbildung 1.17: Zustandsdiagramme in Abhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten.

ZUM NACHDENKEN:

- Warum kann es keine Bereiche geben, wie sie in Abb. 1.14 und 1.15 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet sind?
- Wie würde dieser fehlerhafte Bereich für ein System mit intermetallischer Phase (Abb. 1.16) aussehen?

1.5.1 Thermodynamik der Legierungen

Die Zustandsdiagramme lassen sich prinzipiell thermodynamisch herleiten und deuten. Oft werden die einzelnen freie Enthalpie-Kurven der festen Phasen zur besseren Übersicht zu einer einzigen zusammengefasst. G^{α_1}, G^{α_2} u. s. w., die für jede feste Phase in einem mehrkomponentigen System existieren (also nicht dem gleich als erstes behandelten vollmischbaren System), werden lediglich anhand ihrer gemeinsamen Minimalwerte beschrieben. Die festen Phasen werden von links nach rechts durchnummeriert.



1.5.2 Vollmischbare Systeme

Betrachtet man zunächst den Fall der vollständigen Löslichkeit. Bei sehr hohen Temperaturen ist $G^{\mathrm{S}} < G^{\alpha}$ für alle Konzentrationen (in Abb. 1.18 wurde G^{S} durch S und G^{α} durch α zur besseren Übersicht ersetzt) und das System liegt im gesamten Konzentrationsbereich flüssig vor (T_1).

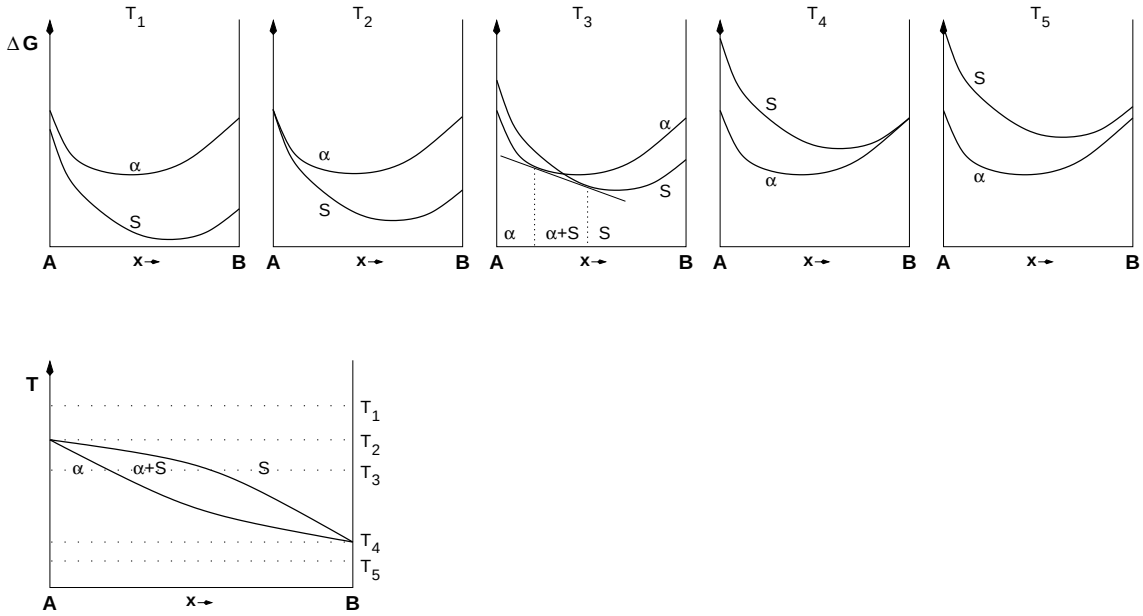


Abbildung 1.18: Entwicklung des vollständig mischbaren Zustandsdiagramms aus freie Enthalpie Kurven bei verschiedenen Temperaturen.

Mit abnehmender Temperatur ist irgendwann der Punkt erreicht, an dem beide freie Enthalpie-Kurven denselben Wert haben, also $G^{\mathrm{S}} = G^{\alpha}$. Bei dem hier betrachteten Fall mit zigarrenförmigem Koexistenzbereich von Schmelze und fester Phase kann dies nur bei $x = 0$ oder $x = 1$ eintreten. In diesem Fall passiert dies bei $x = 0$ und daraus folgt, daß die freie Enthalpie-Kurven am Schmelzpunkt der reinen Phase A denselben Wert aufweisen. Für diese Temperatur liegt alleine die feste Phase α bei $x = 0$ vor, während alle anderen Konzentrationen bei der Schmelztemperatur der Phase A, T_2, noch im flüssigen Zustand vorliegen. Bei weiterer Absenkung der Temperatur (z. B. T_3) erhält man getrennte Konzentrationsbereiche, in denen entweder die Schmelze S oder die feste Phase α die geringere freie Enthalpie haben. Hier befinden sich S und α im thermodynamischen Gleichgewicht. Zwischen diesen Bereichen wird die kleinste freie Enthalpie durch ein Gemenge aus Schmelze und fester Phase (S + α) erreicht (vgl. Doppeltangentenregel). Die Konzentrationen, die durch die Tangente zwischen den $G(x)$-Kurven der S- und α-Phase bestimmt werden legen den Solidus- und Liquiduspunkt bei der gegebenen Temperatur fest. Damit entspricht der Existenzbereich der auftretenden Phasen gemäß dem $G(x)$-Verlauf einem isothermen Schnitt durch das Zweiphasengebiet eines zigarrenförmigen $T(x)$-Zustandsdiagramms. Bei weiterer Absenkung der Temperatur verlagern sich die Berührungspunkte der Tangente, das heißt der Konzentrationsbereich des Zweiphasengebietes verschiebt sich, bis schließlich bei Erreichen der Schmelztemperatur der niedriger schmelzenden Komponente B (T_4) die freie Enthalpie der Phase α kleiner als die der Schmelze S für alle mittleren Konzentrationen $0 \leq x < 1$ ist und für $x = 1$ beide freien Enthalpien gleich sind $G^{\mathrm{S}} = G^{\alpha}$. Unterhalb dieser Temperatur ist für alle Konzentrationen $0 \leq x \leq 1$ die freie Enthalpie der festen Phase α kleiner als die der flüssigen Phase S ($G^{\alpha} < G^{\mathrm{S}}$). Daraus folgt, daß unter dieser Temperatur (T_4) alleine die feste Phase α vorliegt; z. B. T_5. Durch konsequente Anwendung dieser Betrachtungen für möglichst viele Temperaturen kann das Zustandsdiagramm konstruiert werden.
Auf diese Weise - unter Betrachtung der freie Enthalpie-Kurven der beteiligten Komponenten - werden auch kompliziertere Zustandsdiagramme entwickelt. Kompliziertere Zustandsdiagramme treten dann auf, wenn es im festen Zustand eine Mischungslücke gibt.

1.5.3 Eutektische Systeme

Die freie Enthalpie der Schmelze S in Abhängigkeit von der Konzentration x hat einen nahezu parabelförmigen Verlauf. Nun existieren zwei feste Phasen α_1 und α_2, die entmischen. Wenn deren freie Enthalpie Kurven in ihren Minima und Existenzbereichen ähnliche Werte aufweisen, das heißt sie liegen

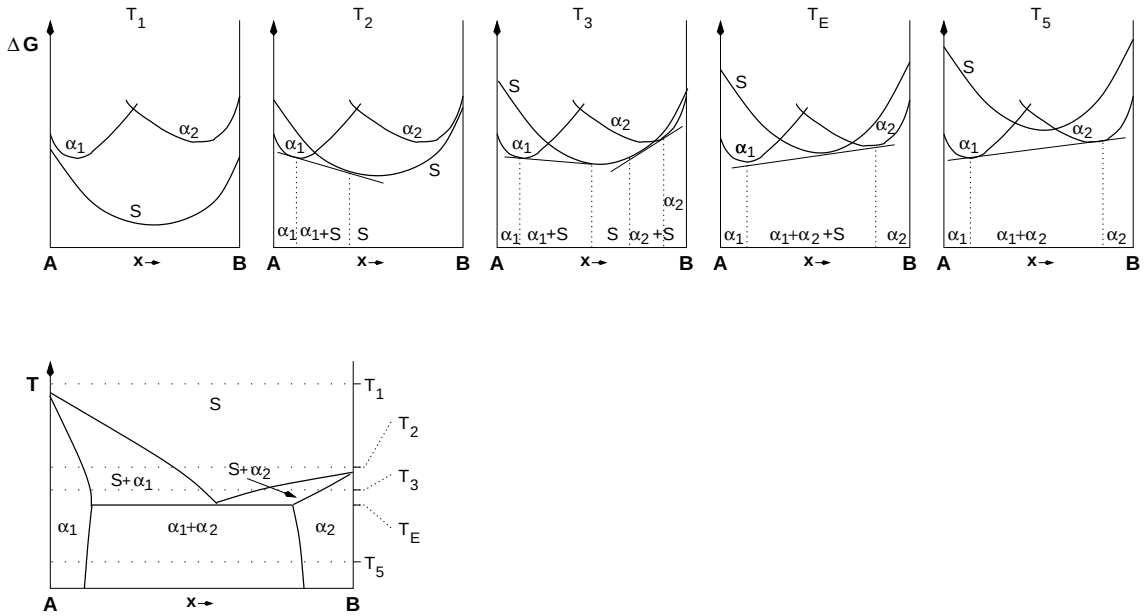


Abbildung 1.19: Entwicklung des eutektischen Zustandsdiagramms aus freie Enthalpie Kurven bei verschiedenen Temperaturen.

bei jeweils kleinerer und größerer Konzentration im Vergleich zum Minimum der freien Enthalpie Kurve der Schmelze, dann kommt es zur Bildung des eutektischen Zustandsdiagramms. Im weiteren Verlauf werden beide freie Enthalpie Kurven der festen Komponenten α_1 und α_2 zu einer zusammengefasst.
Solange die freie Enthalpie der Schmelze S kleiner als die der festen Phasen α ist, liegt die Schmelze bei hohen Temperaturen (z. B. T_1) vor. Sobald die Schmelztemperatur der höher schmelzenden Komponente unterschritten ist, kommt es zu getrennten Konzentrationsbereichen. Solange nur eine Tangente an beide G^{S} und G^{α} Kurven gelegt werden kann, existieren wie im Fall der vollständigen Mischbarkeit drei Phasengebiete (T_2). Sobald aber die G^{α} Kurve an zwei unterschiedlichen Stellen unter der G^{S} Kurve liegt, kann eine weitere Tangente an beide Kurven gelegt werden und es kommen zwei neue Phasengebiete hinzu (T_3). Damit existieren ausgehend von den beiden reinen Komponenten jeweils zwei Konzentrationsbereiche mit fester Phase (α_1 und α_2) und Koexistenzbereiche ($\mathrm{S}+\alpha_1$ und $\mathrm{S}+\alpha_2$) neben der Schmelze (S). Bei weiter absinkenden Temperaturen werden diese Bereiche größer, bis irgendwann der in der Mitte schrumpfende Bereich der Schmelze S aufgezehrt ist. An dieser Temperatur (T_{E}) sind beide Tangenten kollinear, das heißt, die Tangenten liegen an drei Punkte an (einmal an der $G^{\mathrm{S}}(x)$ und zweimal an der $G^{\alpha}(x)$ Kurve). Unterhalb dieser Temperatur verschwindet die Schmelze aus dem Zustandsdiagramm, da die $G^{\mathrm{S}}(x)$ Kurve für alle Konzentrationen oberhalb der $G^{\alpha}(x)$ Kurve oder der Tangente an ihren beiden Minima liegt. Die beiden Minima deuten schon auf die eingangs erwähnte Mischungslücke im Festen hin (T_5)
Doch noch einmal zurück zu T_{E}: An dieser Temperatur schneidet die Tangente drei Punkte. An diesem Punkt wird letztmalig eine Tangente an die $G^{\mathrm{S}}(x)$ Kurve gelegt werden können, da für kleinere Temperaturen die freie Enthalpie der Schmelze stets größer als die der festen Phasen ist. Dies ist damit auch die niedrigste Temperatur des Systems, bei der noch Schmelze vorliegt, daher kommt auch der Name; Eutektikum heißt das Niedrigstschmelzende. Im Phasendiagramm gibt es bei dieser Temperatur eine horizontale Linie zwischen den Begrenzungslinien der Randphasen.

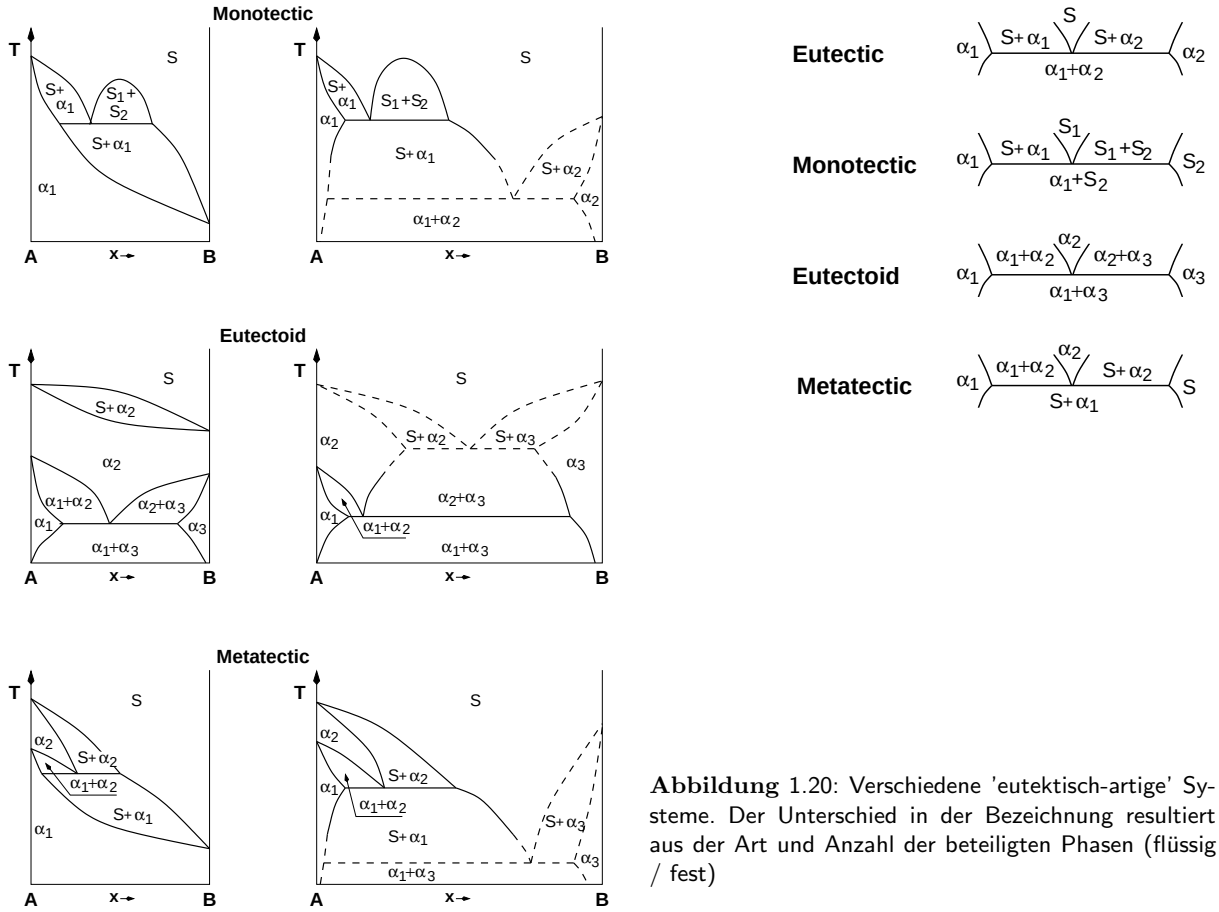


Abbildung 1.20: Verschiedene 'eutektisch-artige' Systeme. Der Unterschied in der Bezeichnung resultiert aus der Art und Anzahl der beteiligten Phasen (flüssig / fest)

An dieser Stelle sei noch auf die verschiedenen Erscheinungsformen 'eutektisch-artiger' Zustandsdiagramme verwiesen. Es wird anhand der beteiligten Phasen unterschieden:

- ▷ **Monotektisch** ist gekennzeichnet durch zwei flüssige Phasen in Koexistenz.
- ▷ **Eutektoid** ist gekennzeichnet als Festphasenumwandlung.
- ▷ **Metatektisch** ist gekennzeichnet durch die Reaktion einer festen Phase zu einem Gemisch aus fester und flüssiger Phase.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie sehen die freien Enthalpie-Kurven aus, die einem monotektischen Phasendiagramm zu Grunde liegen?

1.5.4 Peritektische Systeme

Die beiden freie Enthalpie-Kurven der festen Phasen können jedoch unterschiedlich sein, das heißt, sie haben deutlich unterschiedliche Existenzbereiche. Beide Minima der freien Enthalpie Kurve der festen Phasen liegen auf einer Seite in Bezug auf das Minimum der freien Enthalpie Kurve der Schmelze. Die Minima weisen darüberhinaus vergleichbare Werte der freien Enthalpie auf. In diesem Fall kommt es zur Bildung des peritektischen Phasendiagramms.

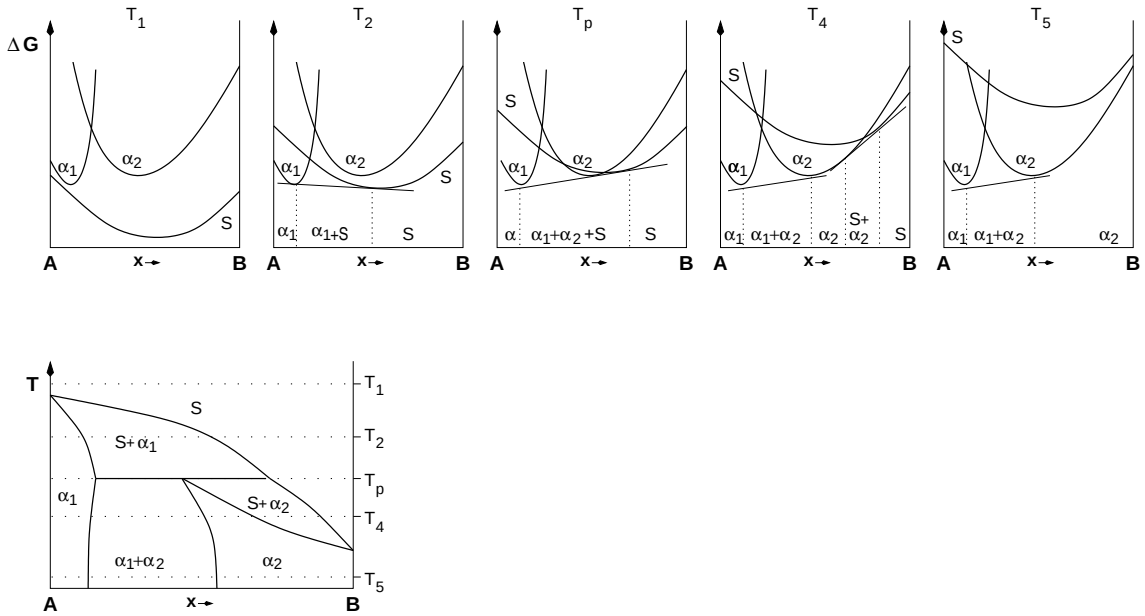


Abbildung 1.21: Entwicklung des peritektischen Zustandsdiagramms aus freie Enthalpie Kurven bei verschiedenen Temperaturen.

Auch hier gilt: solange die G^{S} Kurve für alle Konzentrationen den geringsten Wert aufweist, liegt alleine die Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Bei weiter absinkender Temperatur bricht zunächst ein Minimum der freien Enthalpie Kurve der festen Phase nach unten durch. Damit werden, wie zuvor besprochen (vgl. 1.5.2 und 1.5.3) drei Konzentrationsbereiche geschaffen, in denen α, S und das Gemenge aus beiden Phasen vorliegen (T_2). Für weiter sinkende Temperaturen liegt die Tangente an der $G^{\mathrm{S}}(x)$ Kurve und am Minimum der $G^{\alpha_1}(x)$-Kurve an (z. B. T_2), bis der Fall eintritt (T_{P}), daß beide Minima der $G^{\alpha}(x)$-Kurve, also die Minima beider festen Phasen und das Minimum der freien Enthalpie Kurve der Schmelze, an einer gemeinsamen Tangente anliegen. An dieser Temperatur liegt zum ersten Mal die zweite feste Phase im Gleichgewicht vor, man bezeichnet diese Temperatur als peritektische Temperatur. Für fortan kleiner werdende Temperaturen wird der Konzentrationsbereich der Schmelze immer kleiner und der Bereich der zweiten festen Phase α_2 größer (T_4). An dieser Temperatur kann an die $G^{\mathrm{S}}(x)$ und an das Minimum der $G^{\alpha_2}(x)$-Kurve eine gemeinsame Tangente gelegt werden. Eine zweite Tangente liegt zwischen den Minima der freien Enthalpie Kurve der festen Phasen. Während letztere für kleiner werdende Temperaturen erhalten bleibt, verschiebt sich die erste immer mehr in Richtung der Randphase, wobei der Konzentrationsbereich, den sie überspannt, immer kleiner wird. Unterhalb des Schmelzpunktes der zweiten Komponente, wo beide freie Enthalpie-Kurven den selben Wert zeigen, $G^{\alpha} = G^{\mathrm{S}}$, existiert keine Schmelze mehr.

1.5.5 Intermetallische Phasen

Für den Fall, daß die freie Enthalpie-Kurven der beiden festen Phasen stark unterschiedliche Minima aufweisen, und beide auf einer Seite in Bezug auf das Minimum der freien Enthalpie Kurve der Schmelze liegen, oder gar drei feste Phasen vorliegen, es also zwei Mischungslücken im Festen gibt, kommt es zu der Bildung intermetallischer Phasen.

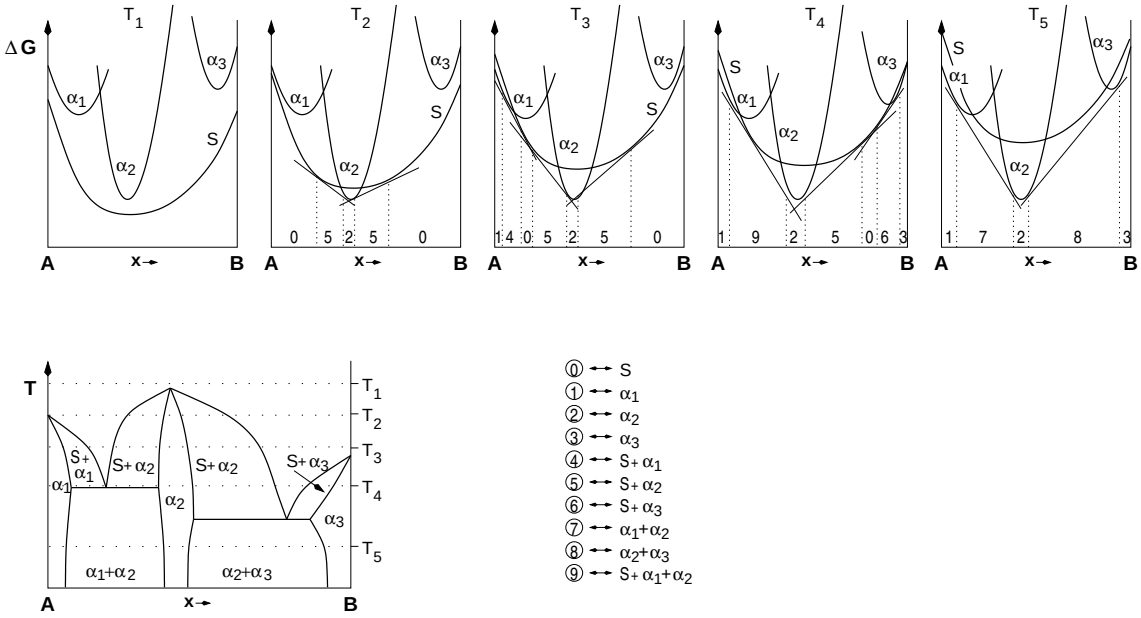


Abbildung 1.22: Entwicklung eines Zustandsdiagramms mit intermetallischer Phase aus freie Enthalpie Kurven bei verschiedenen Temperaturen. In diesem Fall besteht das Zustandsdiagramm aus zwei Eutektika.

Nacheinander nehmen die Minima der G^{α_i} Kurven kleinere Werte an, als sie die G^{S}-Kurve aufweist. In diesem Fall treten immer für den Fall, daß für ein Minimum $G^{\mathrm{S}} = G^{\alpha}$ gilt, die Phasen in reiner Form das erste Mal auf und für kleiner werdende Temperaturen kommt der Koexistenzbereich mit der Schmelze hinzu. Bemerkenswert ist, daß dieser Koexistenzbereich auf beiden Seiten des Minimums existiert, da auf beide Seiten eine gemeinsame Doppeltangente an die Kurven gezeichnet werden kann. (z. B. T_2 für α_2). Diese Bereiche existieren, bis ein weiteres Minima durch die G^{S}-Kurve stößt. Bemerkenswert ist, daß dieser Koexistenzbereich auf beiden Seiten des Minimums existiert, da auf beide Seiten eine gemeinsame

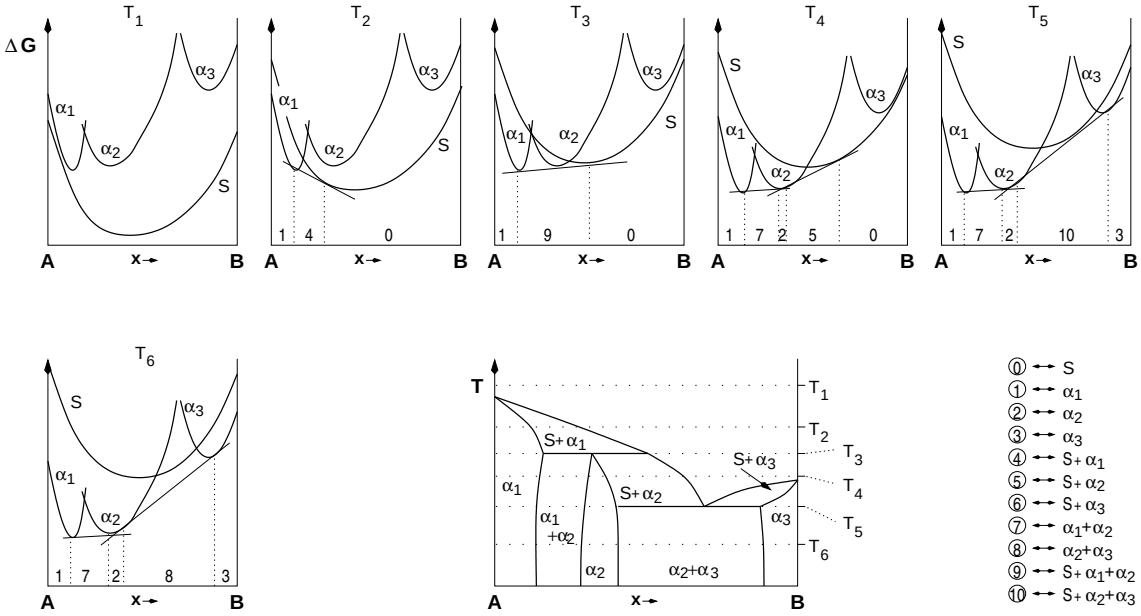


Abbildung 1.23: Entwicklung eines Zustandsdiagramms mit intermetallischen Phasen aus freie Enthalpie Kurven bei verschiedenen Temperaturen. In diesem Fall besteht das Zustandsdiagramm aus einem Eutektikum und einem Peritektikum.

Doppeltangente an die Kurven gezeichnet werden kann. (z. B. T_2 für α_2). Diese Bereiche existieren, bis ein weiteres Minima durch die G^{S}-Kurve stößt. Für weiterhin kleinere Temperaturen tritt dann der Fall ein, daß zwei Doppeltangenten irgendwann kollinear liegen (T_4 für $\mathrm{S}+\alpha_1+\alpha_2$). Der Ablauf ist dann analog zu dem bisher Betrachteten für eutektische Systeme, mit der Besonderheit, daß in diesem Zustandsdiagramm zwei Eutektika auftreten.

Je nach Lage der Minima zueinander erhält man intermetallische Phasen, die entweder direkt aus der Schmelze oder peritektisch erstarren. Im Fall der peritektischen Erstarrung einer intermetallischen Phase liegen zwei Minima der drei freie Enthalpie-Kurven der festen Phasen auf einer Seite des Minimums der G^{S}-Kurve. Die dritte feste Phase hat ihr Minimum auf der gegenüberliegenden Seite. Diese Konstellation führt zu der peritektischen Bildung der Phase α_2 (s. Abb. 1.23).

Genauso, wie bei der einfachen peritektischen Phasenbildung wird die intermetallische Phase gebildet, wenn eine Tangente gemeinsam an die beiden Minima der festen Phasen α_1 und α_2 sowie an das daneben liegende Minimum der Schmelze gelegt werden kann (T_3). Bei weiter sinkender Temperatur wird irgendwann auch die letzte feste Phase α_3 stabil (T_4) und es kommt zur Bildung des zwischen Schmelze und Phase α_3 liegenden Koexistenzbereichs. In dem Moment, wo eine Tangente an die Minima α_2 und α_3 gelegt werden kann erstarrt die Restschmelze eutektisch (T_5). Bei noch tieferen Temperaturen liegen nur noch feste Phasen α_1, α_2 und α_3 sowie die dazwischen liegenden Phasengemische vor.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie verhalten sich die G^{α}- und G^{S}-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur?
- Warum können die G^{α}-Kurven der festen Phasen zu einer zusammengefasst werden?

1.5.6 Konstruktionsfehler von Phasendiagrammen

Bei der Konstruktion von Phasendiagrammen schleichen sich immer wieder Fehler ein, nicht alle veröffentlichten Phasendiagramme sind in allen Punkten korrekt.

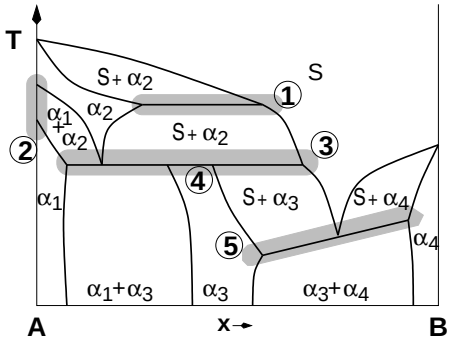
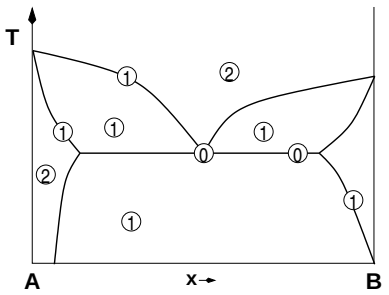


Abbildung 1.24: Beispiel für ein fehlerhaftes Phasendiagramm. Grau unterlegt sind die fehlerhaften Bereiche (siehe Text).

In dem in Abbildung 1.24 sind einige Fehler enthalten, die im Folgenden erläutert werden sollen:

Fehler ① Die Phasengrenze zeigt an, daß hier nur zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen (α_2 und S). Auf einer Linie im Phasendiagramm gilt ($\mathrm{F} = \mathrm{n} - \mathrm{P} + 2$, für p=konstant: $\mathrm{F} = \mathrm{n} - \mathrm{P} + 1$) $\mathrm{n} = 2$; $\mathrm{P} = 2 \rightarrow \mathrm{F} = 2 - 2 + 1 = 1$. $F = 1$ bedeutet, daß ein Freiheitsgrad beliebig ist und der andere durch das Phasendiagramm vorgegeben ist. Also wenn x fest liegt, ist T frei wählbar und umgekehrt. Es gibt demnach einen Freiheitsgrad, da zwei Phasen bei einer ganzen Reihe von frei einstellbaren Temperaturen miteinander im Gleichgewicht stehen. Dies ist aber ein Widerspruch zu der horizontalen Linie ($\mathrm{F} = 0$). Abgesehen davon macht es wenig Sinn, zwischen $\mathrm{S} + \alpha_2$ und $\mathrm{S} + \alpha_2$ eine Phasengrenze einzuzeichnen.



Einschub:
Im einphasigen Gebiet gilt: n = 2; P = 1 → F = 2. Hier sind T und x frei wählbar. Auf einer Grenzlinie zwischen zwei einphasigen Gebieten gilt: n = 2; 2 → F = 1. Eine Zustandsvariable ist frei wählbar, die andere fest durch das Zustandsdiagramm vorgegeben. An besonderen Punkten, wie z. B. dem Eutektikum gilt: n = 2; P = 3 → F = 0. Hier sind alle Zustandsvariablen durch das Zustandsdiagramm fest vorgegeben. Im nebenstehenden Bild ist die Phasenregel für verschiedene Punkte nachgerechnet.

Fehler ② Die zwei-Phasen-Region existiert bis zur reinen Komponente α, dort darf aber keine Mischphase in einem Temperaturintervall vorliegen, da dies wieder die Phasenregel verletzt. F = n − P + 1 mit n = 2; P = 1 → F = 2. An dieser Stelle ist die Konzentration x fest vorgegeben und in einem solchen System muß ein Phasenübergang bei einer festen Temperatur stattfinden (F = 1).

Fehler ③ Vier Phasen (α_1, α_2, α_3 und α_4 können nicht im Gleichgewicht stehen da dies die Phasenregel verletzt. F = n − P + 1 = 2 − 4 − 1 = −1

Fehler ④ Eine Phase, die mit weiteren im Gleichgewicht steht kann bei einer Temperatur nur eine Zusammensetzung haben (siehe Fehler 2).

Fehler ⑤ Die schräge Linie verletzt die Phasenregel, da drei Phasen nur dann miteinander im Gleichgewicht stehen können, wenn die Temperatur festgehalten wird. F = n − P + 1 = 2 − 3 − 1 = 0; bei einer schrägen Linie wäre F = 1 gefordert.

In Abbildung 1.25 ist eine Möglichkeit gegeben, wie die Fehler des fehlerhaften Phasendiagramms aus Abbildung 1.24 aus thermodynamischer Sicht eliminiert werden können. Wie Phasendiagramme in der Realität aussehen legt das Experiment fest, hier wird nur auf der Grundlage des falschen Diagramms ein fiktives Diagramm dargestellt, welches die gleichen Strukturen aufweist, wie das Zugrundegelegte.

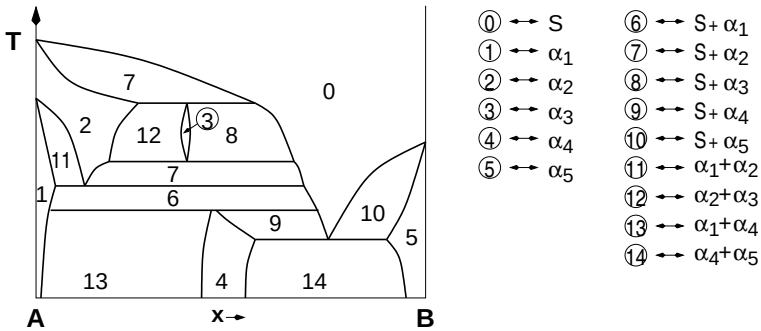


Abbildung 1.25: Korrekturvorschlag des fehlerhaften Phasendiagramms aus Abb. 1.24.

Neben der Phasenregel gibt es noch weitere Regeln, die bei der Konstruktion von Phasendiagrammen zu beachten sind. Hier sind sämtliche Konstruktionsregeln zusammengefaßt:

▷ **Phasenregel**: F = n − P + 2

▷ **Grenzregel**: Jedes Phasengebiet kann nur an andere Gebiete stoßen, in denen sich die Anzahl der im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Phasen maximal um ±1 ändert. (Für jeden weiteren Freiheitsgrad - z. B. wenn das Phasendiagramm von T, p, x und ... abhängt darf bei Phasengrenzen eine weitere Phase mit 'ausgetauscht' werden)

▷ **Krümmungsregel**: Die Verlängerung der Phasengrenzlinien von einphasigen Regionen müssen so liegen, daß sie ihre logische Verlängerung in den dazugehörigen Zweiphasengebieten haben.

▷ **Löslichkeitsregel**: Alle Komponenten sind zu einem gewissen Teil in den anderen lösbar - auch wenn die Löslichkeit sehr klein sein mag (es gibt keine Strichphasen!).

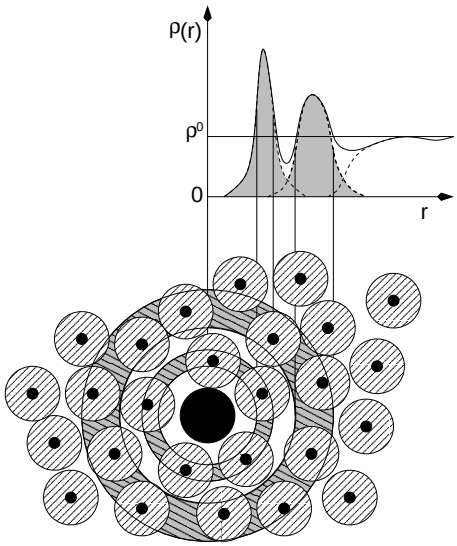
2

Kristallstrukturen

Kristallstrukturen kennzeichnen einen Festkörper. Ein Kristall ist nur dann stabil, wenn seine Gesamtenergie kleiner als die Gesamtenergie der freien Atome oder Moleküle ist, aus denen er aufgebaut ist. Die Atome in einem Festkörper können unterschiedlich vernetzt sein, wobei zwischen amorphen und kristallinen Strukturen unterschieden wird.

2.1 Amorphe Festkörper

In amorphen Strukturen existiert keine langreichweitige Ordnung. Die Atome sind regellos angeordnet. Dennoch kann man von einer kurzreichweitigen Nahordnung sprechen. Aufgrund der Bindungskräfte sind die Atome nicht beliebig weit voneinander entfernt, sondern stoßen aneinander. Da es keine ausgezeichneten Bindungsrichtungen gibt, stoßen die Atome in regelloser Struktur aneinander. Es kommt auch nicht zu Strukturbildungen, da die Atome in diesen Lagen eingefroren sind und ihre Position nur unter Energieaufwand ändern können. Betrachtet man ein bestimmtes Atom, so findet man in einem Abstand von einem Atomdurchmesser eine größere Häufigkeit von Atomen. Dichter am betrachteten Atom können die anderen Atome nicht liegen, weil die Atome nicht den gleichen Platz einnehmen können. Der nächste Ring von Atomen liegt wieder weiter außen, wobei die Lage der Atome durch den inneren Ring begrenzt werden. Damit kommt es zu einer Häufigkeitsverteilung der Atome, wie sie rechts angegeben ist. In gewissen Abstands-Bereichen zu einem Atom in einem amorphen Festkörper ist die Wahscheinlichkeit erhöht, ein Atom anzutreffen.



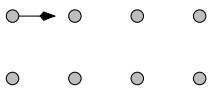
Der amorphe Zustand geht aufgrund von thermischen Fluktuationen nach genügend langer Zeit (Größenordnung 10^3 a) in eine kristalline Struktur über.

2.2 Symmetrien

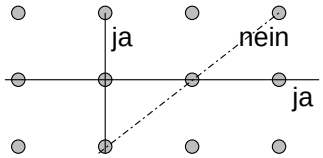
Die Definition von Kristallstrukturen erfordert Kenntnisse über Symmetrien. Es gibt eine Reihe von Symmetrieoperationen, die die Beschreibung von Kristallstrukturen erleichtern:

- Translationssymmetrie
- Spiegelsymmetrie
- Inversionssymmetrie
- Drehsymmetrie

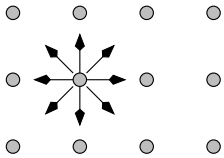
Translationssymmetrie



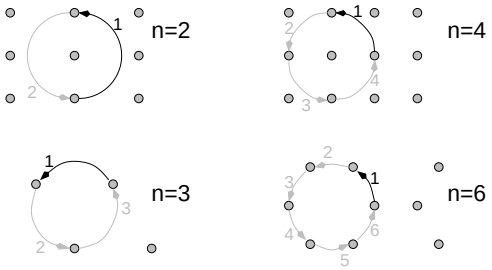
Spiegelsymmetrie



Inversionssymmtrie



Rotationssymmetrie

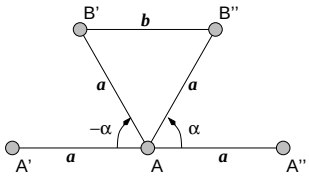


Alle gezeigten Symmetrieoperationen führen das Gitter in sich selber über. Durch eine Translation des Gitters in Richtung eines Gittervektors sehen ursprüngliches und verschobenes Gitter gleich aus. Das Selbe gilt für die Spiegelung an einer Achse. An einem Inversionszentrum können alle Gitterpunkte gespiegelt werden, wobei genau gegenüber des gespiegelten Punktes ein Gitterpunkt zu finden ist. Jedes Gitter kann einmal um 360° gedreht werden und es geht in sich über. Es gibt aber auch Gitter, die nach Drehungen um 60° (n=6), 90° (n=4), 120° (n=3) und 180° (n=2) in sich übergehen, wie es oben gezeigt ist.

Einschub*Zähligkeit der Drehsymmetrie*

Da ein Gitter immer eine Translation besitzt muß jede weitere Symmetrieoperation damit verträglich sein.

Der Punkt A sei ein Symmetrieelement, z.B. eine Achse senkrecht zum Papier und senkrecht zur Translation mit dem Betrag a. Zusätzlich soll die Translationsstrecke AA" unter dem Winkel $\pm\alpha$ wiederholt werden und somit entlang AB" (bzw. AA'→BB') verlaufen. Die vier Strecken AA', AA" AB' und AB" haben die gleiche Länge a. Auch B'B" liegt parallel zu AA" und ist mit ihr translatorisch gleichwertig, daher muß die Länge b mit der von a verträglich sein.



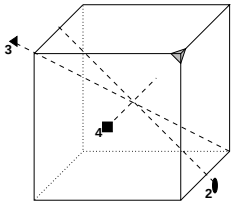
$$b = pa \quad p \text{ ganzzahlig}$$

Aus der Symmetrie der Abbildung folgt:

$$\frac{b}{2} = a\cos\alpha\cos\alpha = \frac{b}{2a} = \frac{pa}{2a} = \frac{p}{2}$$

Der cosinus kann nur halbzahlige Werte annehmen $0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1$ und damit liegen die Winkel fest:

Winkel α	360°	180°	120°	90°	60°
Zähligkeit	1	2	3	4	6



An einem Würfel findet man für schiefwinklige Achsen eine einzählige Drehsymmetrie. Für ausgezeichnete Symmetrieachsen findet man auch höher zählige Symmetrien. Eine Drehachse senkrecht auf einer Kante ist zweizählig, die Raumdiagonale dreizählig und eine Achse senkrecht auf einer der Flächen des Würfels hat eine vierzählige Drehsymmetrie. Entsprechend ihrer Wertigkeit werden Drehachsen mit Linsen (2-zählig), Dreiecken (3-zählig), Quadraten (4-zählig) und Sechsecken (6-zählig) gekennzeichnet.

2.3 2-dim Gitterstrukturen

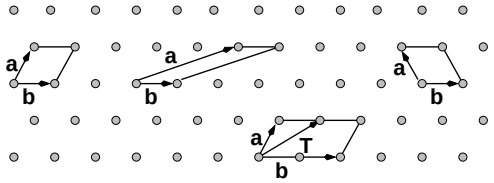
Definition: Kristallstruktur := Gitter + Basis
Ein Gitter ist durch 2 (3) Translationsvektoren definiert: $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$. Von jedem Punkt aus sieht die Anordnung gleich aus, wenn man das Gitter um Längen dieser Gittervektoren verschiebt.

$$\vec{r}' = \vec{r} + \underbrace{u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3}_{Gittertranslation} \quad u_i\text{=ganze Zahl}$$

Die Basis kann aus einem einzelnen Atom, oder einer Gruppe von Atomen bestehen, wobei jedem Gitterpunkt die gleiche Basis zugeordnet wird.

2.3.1 Die primitive Zelle

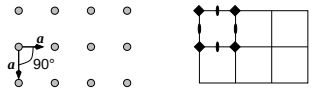
Die primitive Zelle ist die Zelle mit dem minimalen Volumen die durch Gitterpunkte beschrieben werden kann. Es sind verschiedene Darstellungen möglich. In der Praxis werden jedoch diejenigen primitiven Zellen verwendet, die die höchste Symmetrie aufweisen. Die drei oberen primitiven Zellen sind prinzipiell



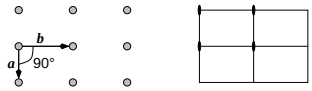
möglich. Sie beinhalten die gleiche Fläche. Die untere Zelle ist keine primitive Zelle; der angezeigte Translationsvektor T ist keine ganzzahlige Kombination von a und b.

2.3.2 Die fünf 2-dim Gitterstrukturen

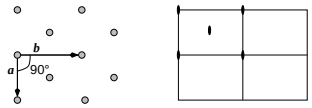
Da man immer die Kombination von Gitter und Basis angibt, deren Kristallstruktur die höchste Symmetrie aufweist, ist die Anzahl der möglichen Gitter begrenzt. Im Zweidimensionalen gibt es fünf Gitterstrukturen (Elementarmaschen).



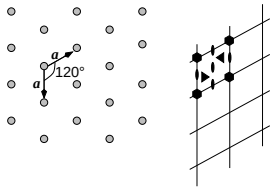
quadratisches Gitter
$a = b$, $\alpha = 90°$



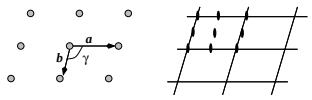
rechteckiges Gitter
$a \neq b$, $\alpha = 90°$



innenzentriertes Gitter
$a \neq b$, $\alpha = 90°$



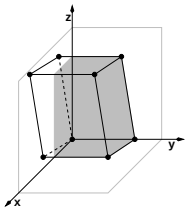
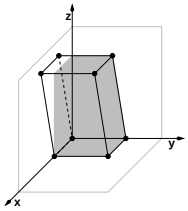
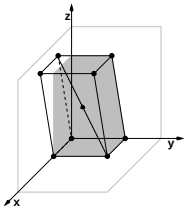
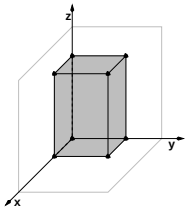
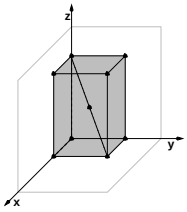
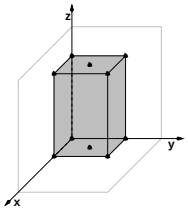
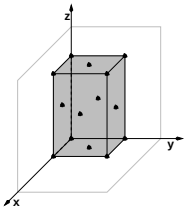
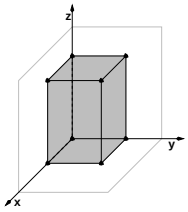
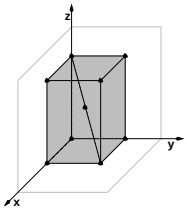
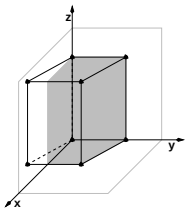
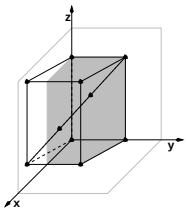
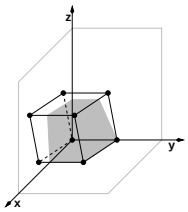
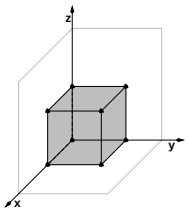
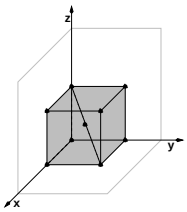
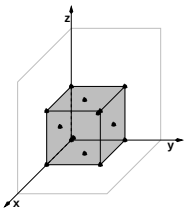
hexagonales Gitter
$a = b$, $\alpha = 120°$



schiefwinkliges Gitter
$a \neq b$, $\alpha =$ beliebig

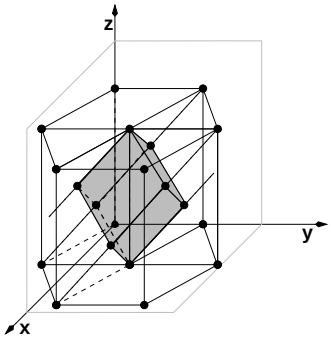
2.4 3-dim Gitterstrukturen

2.4.1 Die 14 Bravais Gitter

P primitiv	I innenzentriert	C basisflächen-zentriert	F flächenzentriert	R rhomboedrisch zentriert	Typ
					Triklin
					Monoklin
					Orthorombisch
					Tetragonal
					Hexagonal
	siehe Text! Unterteilung des hexagonalen Gitters führt zu rhomboedrischen Gitter				Rhomboedrisch
					Kubisch

Im Dreidimensionalen gibt es 14 Gitter Typen, auf die sämtliche Strukturen (es gibt 230 Raumgruppen) zurückgeführt werden können. Diese sind in sieben Kristallklassen unterteilt. Hinzu kommen mögliche Zentrierungen, wie sie auf der vorherigen Seite angegeben sind.

Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$
Orthorombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° \;\; \gamma = 120°$
Rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120° \neq 90°$



Anmerkung
In der vorstehenden Tabelle sind 15(!) Strukturen angegeben. In älteren Kristallographie Büchern ist keine rhomboedrische (oder trigonale) Kristallklasse zu finden. Dies wird dort als rhomboedrisch zentriertes hexagonales Gitter bezeichnet. Anschaulich wird lieber eine primitive Zelle verwendet, um ein Gitter zu beschreiben. In der Anwendung wird jedoch das rhomboedrische Gitter als Untergitter des hexagonalen Gitters verwendet. Drei rhomboedrische Elementarzellen aufeinandergestapelt ergeben ein rhomboedrisch zentriertes hexagonales Gitter. Es ist nämlich oft einfacher ein System anhand des hexagonalen Systems zu beschreiben indem man die rhomboedrische Zentrierung einführt, als die Beschreibung anhand der Symmetrie des rhomboedrischen Systems durchzuführen.

2.4.2 Indizierungen

Achsen in Kristallen werden anschaulich anhand ihrer Orientierung im Raum bezeichnet. Bei Ebenen hingegen ist nur eine Orientierung fest gegeben, nämlich die Senkrechte zu der Ebene. Um nun zu unterscheiden, ob es sich bei einer Orientierungsangabe um Achsen, oder Ebenen handelt, werden unterschiedliche Klammersymbole verwendet. Für Achsen/Richtungen werden eckige Klammern verwendet. [] für eine konkrete Richtung und <> für kristallographisch äquivalente Richtungen. Für Ebenen wird () und {} (krist. äquiv.) verwendet. Zum Beispiel umfaßt die Ebenenfamilie {111} die Ebenen (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ und $(\bar{1}\bar{1}1)$, sowie weiterhin die entsprechenden vorzeichenverkehrten Ebenen. Analog umfaßt die Richtungsfamilie $< 111 >$ die Richtungen [111] u.s.w.. Im Fall kubischer Symmetrie bezeichnet eine Ebene hkl 48 verschiedene Ebenen. Bei geringerer Symmetrie geht diese Vielfalt allerdings verloren.

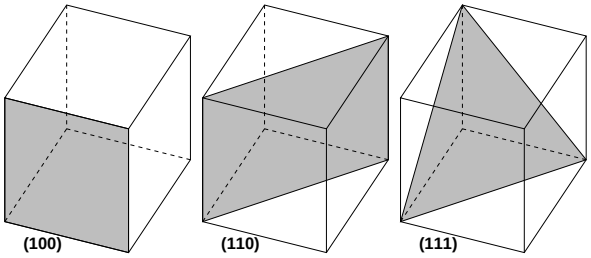


Abbildung 2.1: Miller-Indizes und räumliche Lage einiger Netzebenen in kubischen Kristallen

2.4.3 Kristallstruktur der Metalle

In diesem Abschnitt werden die für metallische Werkstoffe wichtigsten Gitter im Detail vorgestellt. Tabelle 2.1 zeigt die Kristallstrukturen der Elemente.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII
1 **H** hcp																	2 **He** hcp
3 **Li** bcc	4 **Be** hcp											5 **B** rhom.	6 **C** diam.	7 **N** kub.	8 **O**	9 **F**	10 **Ne** fcc
11 **Na** bcc	12 **Mg** hcp											13 **Al** fcc	14 **Si** diam.	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar** fcc
19 **K** bcc	20 **Ca** fcc	21 **Sc** hcp	22 **Ti** hcp	23 **V** bcc	24 **Cr** bcc	25 **Mn** kub.	26 **Fe** bcc	27 **Co** hcp	28 **Ni** fcc	29 **Cu** fcc	30 **Zn** hcp	31 **Ga**	32 **Ge** diam.	33 **As** rhom.	34 **Se** hex.	35 **Br**	36 **Kr** fcc
37 **Rb** bcc	38 **Sr** fcc	39 **Y** hcp	40 **Zr** hcp	41 **Nb** bcc	42 **Mo** bcc	43 **Tc** hcp	44 **Ru** hcp	45 **Rh** fcc	46 **Pd** fcc	47 **Ag** fcc	48 **Cd** hcp	49 **In** tetr.	50 **Sn** diam.	51 **Sb** rhom.	52 **Te** hex.	53 **I**	54 **Xe** fcc
55 **Cs** bcc	56 **Ba** bcc	57 **La** hex.	72 **Hf** hcp	73 **Ta** bcc	74 **W** bcc	75 **Re** hcp	76 **Os** hcp	77 **Ir** fcc	78 **Pt** fcc	79 **Au** fcc	80 **Hg** rhom.	81 **Tl** hcp	82 **Pb** fcc	83 **Bi** rhom.	84 **Po** sc	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**															

Tabelle 2.1: Kristallstrukturen der Elemente. Die angefürte Werte gelten für die gewönlichsten Formen bei Zimmertemperatur.

ZUM NACHDENKEN:

- Wieviele Elemente kristallisieren in den Kristallstrukturen sc, bcc, fcc, hdp und wieviele in Anderen?

Aus der Tabelle ist sofort ersichtlich, daß die Metalle fast ausnamslos in einer kubischen, oder hexagonal dichtest gepackten Struktur kristallisieren. Diese Strukturen werden im nun Folgenden näher behandelt.

Das kubische Gitter

Unter den Metallen kommt das kubische Gitter am häufigsten vor. Wie bereits erwähnt, werden drei Gitter unterschieden, nämlich das einfach kubische Gitter (sc), das kubisch raumzentrierte Gitter (bcc) und das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter. Diese drei Gitter sind noch einmal in Abbildung 2.2 gezeigt.

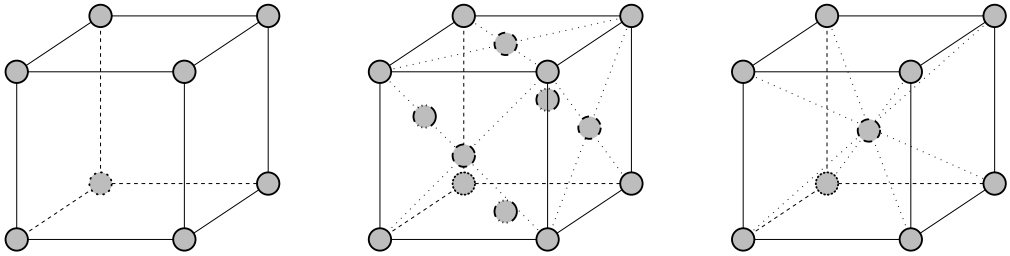


Abbildung 2.2: Die kubische Raumgitter. Die gezeigten Einheitszellen sind die gebräuchlichen Zellen.

Die wichtigsten Eigenschaften der drei kubischen Gitter sind in Tabelle 2.2 einander gegenübergestellt.

	einfach kubisch	raumzentriert	flächenzentriert
Volumen der gebräuchlichen Einheitszelle	a^3	a^3	a^3
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitszelle	1	2	4
Volumen der primitiven Zelle	a^3	$1/2\ a^3$	$1/4\ a^3$
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitsvolumen	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Anzahl der nächsten Nachbarn	6	8	12
Abstand zweier nächster Nachbarn	a	$\sqrt{3}a/2 = 0.866a$	$a/\sqrt{2} = 0.707a$
Anzahl der übernächsten Nachbarn	12	6	6
Abstand zum übernächsten Nachbarn	$\sqrt{2}a$	a	a
Pakungsverhältnis	$1/6\ \pi = 0,524$	$1/8\ \pi\sqrt{3} = 0,68$	$1/6\ \pi\sqrt{2} = 0,74$

Tabelle 2.2: Charakteristische Eigenschaften der kubischen Gitter.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII
1 **H** hcp																	2 **He** hcp
3 **Li** bcc	4 **Be** hcp											5 **B** rhom.	6 **C** diam.	7 **N** kub.	8 **O**	9 **F**	10 **Ne** fcc
11 **Na** bcc	12 **Mg** hcp											13 **Al** fcc	14 **Si** diam.	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar** fcc
19 **K** bcc	20 **Ca** fcc	21 **Sc** hcp	22 **Ti** hcp	23 **V** bcc	24 **Cr** bcc	25 **Mn** kub.	26 **Fe** bcc	27 **Co** hcp	28 **Ni** fcc	29 **Cu** fcc	30 **Zn** hcp	31 **Ga**	32 **Ge** diam.	33 **As** rhom.	34 **Se** hex.	35 **Br**	36 **Kr** fcc
37 **Rb** bcc	38 **Sr** fcc	39 **Y** hcp	40 **Zr** hcp	41 **Nb** bcc	42 **Mo** bcc	43 **Tc** hcp	44 **Ru** hcp	45 **Rh** fcc	46 **Pd** fcc	47 **Ag** fcc	48 **Cd** hcp	49 **In** tetr.	50 **Sn** diam.	51 **Sb** rhom.	52 **Te** hex.	53 **I**	54 **Xe** fcc
55 **Cs** bcc	56 **Ba** bcc	57 **La** hex.	72 **Hf** hcp	73 **Ta** bcc	74 **W** bcc	75 **Re** hcp	76 **Os** hcp	77 **Ir** fcc	78 **Pt** fcc	79 **Au** fcc	80 **Hg** rhom.	81 **Tl** hcp	82 **Pb** fcc	83 **Bi** rhom.	84 **Po** sc	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**															

Tabelle 2.1: Kristallstrukturen der Elemente. Die angefürte Werte gelten für die gewönlichsten Formen bei Zimmertemperatur.

ZUM NACHDENKEN:

- Wieviele Elemente kristallisieren in den Kristallstrukturen sc, bcc, fcc, hdp und wieviele in Anderen?

Aus der Tabelle ist sofort ersichtlich, daß die Metalle fast ausnamslos in einer kubischen, oder hexagonal dichtest gepackten Struktur kristallisieren. Diese Strukturen werden im nun Folgenden näher behandelt.

Das kubische Gitter

Unter den Metallen kommt das kubische Gitter am häufigsten vor. Wie bereits erwähnt, werden drei Gitter unterschieden, nämlich das einfach kubische Gitter (sc), das kubisch raumzentrierte Gitter (bcc) und das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter. Diese drei Gitter sind noch einmal in Abbildung 2.2 gezeigt.

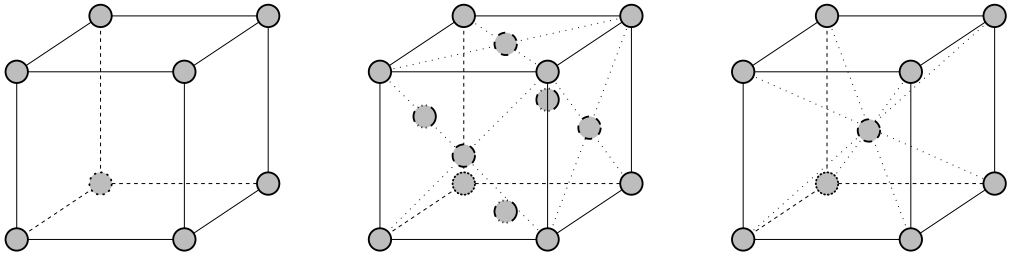


Abbildung 2.2: Die kubische Raumgitter. Die gezeigten Einheitszellen sind die gebräuchlichen Zellen.

Die wichtigsten Eigenschaften der drei kubischen Gitter sind in Tabelle 2.2 einander gegenübergestellt.

	einfach kubisch	raumzentriert	flächenzentriert
Volumen der gebräuchlichen Einheitszelle	a^3	a^3	a^3
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitszelle	1	2	4
Volumen der primitiven Zelle	a^3	$1/2\ a^3$	$1/4\ a^3$
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitsvolumen	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Anzahl der nächsten Nachbarn	6	8	12
Abstand zweier nächster Nachbarn	a	$\sqrt{3}a/2 = 0.866a$	$a/\sqrt{2} = 0.707a$
Anzahl der übernächsten Nachbarn	12	6	6
Abstand zum übernächsten Nachbarn	$\sqrt{2}a$	a	a
Pakungsverhältnis	$1/6\ \pi = 0,524$	$1/8\ \pi\sqrt{3} = 0,68$	$1/6\ \pi\sqrt{2} = 0,74$

Tabelle 2.2: Charakteristische Eigenschaften der kubischen Gitter.

Hierin bedeuten die Anzahl der nächsten Nachbarn die auch oft für diesen Zusammenhang verwendete Koordinationszahl. Die Koordinationszahl ist ein Maß für die Packungsdichte einer Struktur. In kubischen Strukturen mit nur einem Atom pro Gitterpunkt ergibt sich die Koordinationszahl direkt aus der Gitterstruktur. Das Packungsverhältnis berechnet sich gemäß Gleichung 2.1; es gibt den von den Atomen besetzten Raumanteil an, unter der Annahme, daß sich die Atome wie feste Kugeln verhalten.

$$\text{Packungsverhältnis} = \frac{(\text{Anzahl der Atome pro Zelle})\,(\text{Volumen der Atome})}{\text{Volumen der Elementarzelle}} \tag{2.1}$$

Lediglich das einfach klubische Gitter stellt eine primitive Zelle dar. Weder das kubisch raumzentrierte, noch das kubisch flächenzentrierte Gitter sind primitiv, da für den Aufbau dieser Gitter 2 beziehungsweise 4 Atome pro Elementarzelle nötig sind (s. Tab. 2.2). Die nicht-primitive Zelle weist jedoch eine deutlichere Beziehung zu den Symmetrieoperationen auf. Abbildung 2.3 zeigt die primitive Elementarzelle eines kubisch raumzentrirten Gitters. In Abbildung 2.4 sind die primitiven Translationsvektoren des kubisch raumzentrirten Gitters dargestellt. Die primitive Zelle des kubisch raumzentrirten Gitters ist ein Rhomboeder mit der Seitenlänge $\sqrt{3}/2\ a$ und der Winkel zwischen den schneidenden Kanten beträgt $109°28'$.

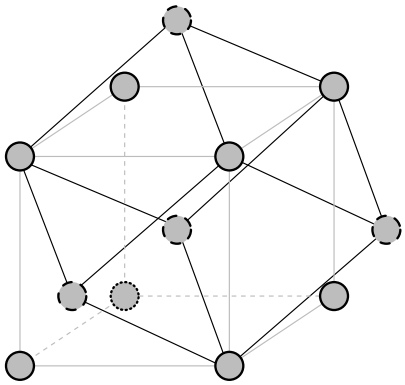


Abbildung 2.3: Kubisch raumzentrirtes Gitter mit primitiver Einheitszelle. Die dargestellte primitive Einheitszelle ist ein Rhomboeder mit der Seitenlänge $1/2\sqrt{3}a$; der Winkel zwischen sich schneidenden Kanten beträgt $109°28'$.

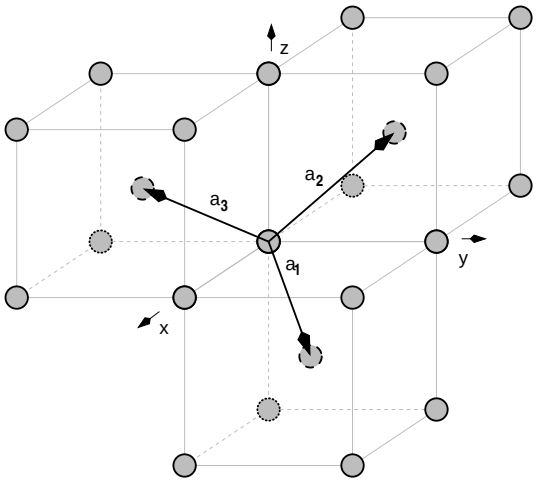


Abbildung 2.4: Primitive Translationen des kubisch raumzentrirten Gitters; diese Vektoren verbinden den Gitterpunkt am Ursprung mit dem Gitterpunkt in der Würfelmitte. Die primitive Gitterzelle erhält man aus diesen Achsen ein vollständiges Rhomboeder aufbaut.

Die primitive Gitterzelle erhält man aus diesen Achsen ein vollständiges Rhomboeder aufbaut. Stellt man die primitiven Translationen als Funktion der Kantenlänge a des Würfels dar, ergeben sie sich zu

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{x}+\vec{y}-\vec{z}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(-\vec{x}+\vec{y}+\vec{z}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{x}-\vec{y}+\vec{z}) \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die primitive Zelle des kubisch flächenzentrirten Gitters ist ebenfalls ein Rhomboeder. Die primitiven Translationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ verbinden den Gitterpunkt am Ursprung mit den Gitterpunkten in den Flächenmittelpunkten. Wie sich aus der Abbildung 2.5 ergibt, sind die primitiven Translationsverktoren:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{x}+\vec{y}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{y}+\vec{z}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{x}+\vec{z}) \end{aligned} \tag{2.3}$$

Die Winkel zwischen den Achens bertragen 60°. Hierin sind $\vec{x}$, $\vec{y}$ und $\vec{z}$ die karthesischen Einheitsvektoren.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie viele Gitterpunkte gibt es jeweils in den kubischen Strukturen?

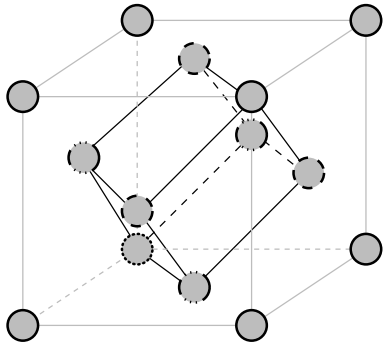


Abbildung 2.5: Die primitive Zelle des kubisch flächenzentrirten Gitters ist ein Rhomboeder. Die primitiven Translationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ verbinden den Gitterpunkt am Ursprung mit den Gitterpunkten in den Flächenmittelpunkten.

Das hexagonale Gitter

Im hexagonalen System ist die primitive Einheitszelle ein rechtwinkliges Prisma mit einem Rhombus mit einem eingeschlossenen Winkel von 120° ans Basisfläche

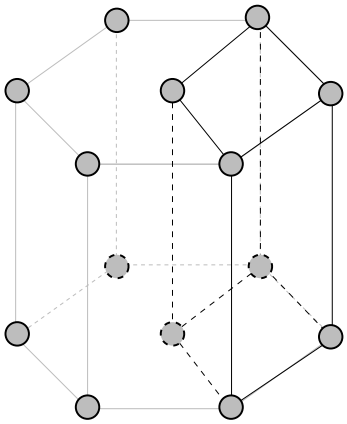


Abbildung 2.6: Zusammenhang zwischen der primitiven Zelle im hexagonalen System (dicke Linien) und einem Prisma mit hexagonaler Symmetrie.

Eine besondere Form des hexagonalen Gitters ist die hexagonal dichtest gepackte Struktur. In diesem Fall enthält die Basis zwei Atome. Diese Atome bilden eine zusätzliche Ebene in der Mitte zwischen den hexagomalen Basisebenen, wobei die Atome in dieser Ebene um den Vektor $\vec{r}$ verschoben sind.

$$\vec{r} = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$$

Das Besondere an dieser Struktur liegt in der Packungsdichte, diese beträgt 0,74 und weist damit exakt den gleichen Wert auf wie die des kubisch flächenzentrierten Gitters. Dies kann man sich wie folgt veranschaulichen.

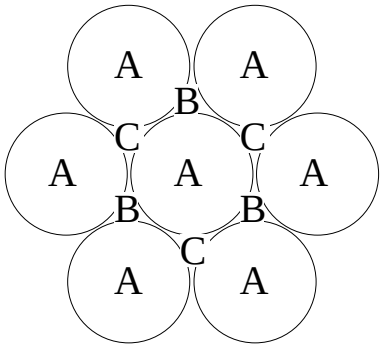


Abbildung 2.7: Zur Stapelreihenfolge dichtest gepackter Schichten von Kugeln.

Abbildung 2.7 zeigt eine dichtest gepackte Schicht von Kugeln, deren Mittelpunkte mit den Punkten Ⓐ zusammenfallen. Eine zweite identische Schicht von Kugeln kann so über dieser angeordnet werden, daß deren Kugelmittelpunkte über die Punkte Ⓑ gelangen. Es gibt zei nicht gleichwertige Möglichkeiten für die dritte Schicht. Man kann sie über Ⓐ oder Ⓒ anordnen. Wenn man sie über Ⓐ anordnet, laut die Reihenfolge ABABAB.., und die Struktur ist hexagonal dichtest gepackt. Wenn man die dritte Schicht über Ⓒ anordnet, ist die Reihenfolge ABCABCABC..., und die Struktur ist kubisch flächenzentrirt; die Ebene ist dann eine (111)-Ebene.

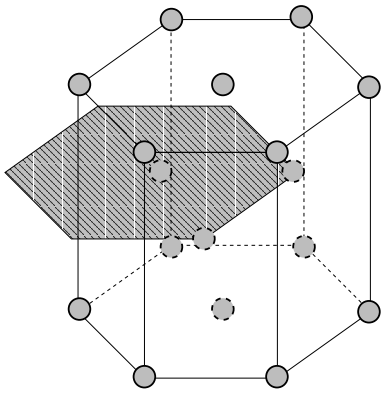


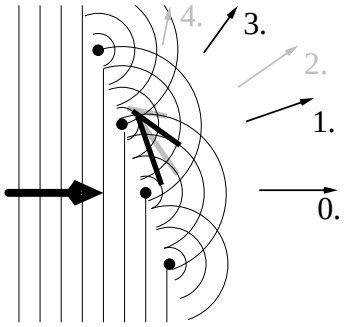
Abbildung 2.8: Die hexagonal dichtgepackte Struktur. Die Orte der einzelnen Atome ergeben kein Raumgitter. Das Raumgitter ist einfach hexagonal mit zei identischen Atomen als Basis auf jedem Gitterpunkt.

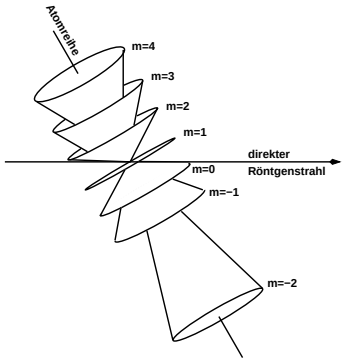
ZUM NACHDENKEN:

- Warum sind die Packungsdichten für fcc und hdp gleich - und wie werden sie berechnet?
- Eine typische Büroklammer wiegt $0,59$ g und besteht aus bcc Eisen. Wie viele Elementarzellen und Atome enthält die Klammer?

2.5 Beugung

Die Beugung an einem Atom, einem Paar von Atomen oder einer Atomreihe sind bekannt. An jedem Atom wird eine neue Wellenfront erzeugt. Dabei werden in einer Momentaufnahme mehrere Fronten beobachtet. Diese Wellenfronten interferrieren miteinander und je nachdem ob die Fronten gleichzeitig, oder von späteren Wellenfronten erzeugt wurden, wird die Ordnung der Intensität unterschieden.





Der geometrische Ort aller von einem Punkt auslaufenden Richtungen , die einen festen Winkel mit einer Geraden bilden ist ein Kegelmantel. Der Öffnungswinkel der Kegel wird durch die Ordnung der Reflexion bestimmt. Die Atomreihe, die die Richtung der Kegelachse bestimmt, muß man sich im Schnitt'punkt' zwischen Kegelachse und direktem Strahl denken. Die Kegel werden Lauekegel genannt.

2.5.1 Braggsches Gesetz

Die Atome jeder Netzebene beugen Röntgenstrahlen scheinbar so, als würden die Wellen optisch reflektiert werden. Das Braggsche Gesetz beschreibt die phasengleiche Reflexion von einer Schar von Netzebenen.

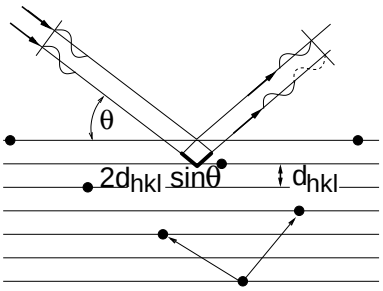


Abbildung 2.9: Geometrische Darstellung des Braggschen Gesetzes

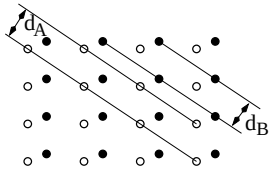
Die Phasenbedingung verlangt, daß die Wegdifferenz zwischen zwei benachbarten Ebenen ein vielfaches der Wellenlänge ist.

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \tag{2.4}$$

(d=Netzebeneabstand, λ=Wellenlänge, Θ= Beugungswinkel) Merke jedoch: Die Position der Röntgenbeugung hängt nur von der Zellgeometrie ab, die Amplitude der verschiedenen Beugungsmaxima jedoch wird von der Sorte und der Lage der Atome in der Elementarzelle beeinflußt.

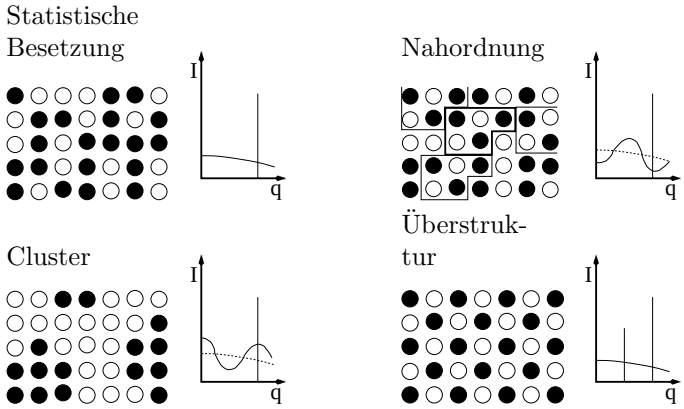
2.5.2 Intensität gebeugter Strahlen

- **Atomfaktor** ($\approx$ Anzahl Elektronen des Atoms)
- **Strukturfaktor** Fast jede Kristallstruktur besitzt eine Basis aus mehreren Atomen, wodurch mehrere Reflexe mit gleicher Richtung aber unterschiedlicher Phasenbeziehung entstehen.



- **Absorptionsfaktor** Strahlen durchlaufen eine endliche Dicke des Materials, was zu Absorption führt.
- **Temperaturfaktor** Wenn $T \neq 0$ führt jedes Atom Schwingungen um seine Ruhelage (r_0) aus. Dies führt zu einer Reflexverbreiterung
- **Polarisationsfaktor** Die Strahlung ist nicht polarisiert, wohl aber der gebeugte Strahl. Hierdurch kommt es zu Intensitätsverlust
- **Lorentzfaktor** Strahlen sind nicht streng monochromatisch und divergent. Dies beeinflußt die Linienform der Reflexe.

Die folgende Auflistung gibt einen erweiterten Überblick über strukturelle Eigenschaften, die die Intensitäten von Röntgenreflexen verändern. Während sich Nahordnung und Clusterbildung im Vergleich zu der statistischen Besetzung in einer Veränderung der Untergrundstreuung auswirken, kommt es im Fall von Überstrukturen zu weiteren Reflexen.



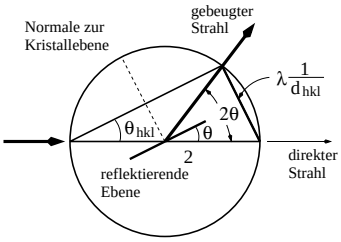
2.6 Das reziproke Gitter

Das Braggsche Gesetz deutet sehr anschaulich die Beugung an einem Gitter. Es ist aber nicht einfach, gleichzeitig alle Netzebenenabstände in ihren verschiedenen Orientierungen zu überblicken. Das Braggsche Gesetz läßt sich aber auf eine bemerkenswerte Weise umformen, daß man diesen Überblick ganz leicht bekommt. Hierbei spielt das sogenannte reziproke Gitter eine bedeutene Rolle. Es wurde als Hilfskonstrukt eingeführt, um die Komplexität des realen Gitters zu veranschaulichen. Hierfür wird die Braggsche Gleichung 2.4 umgestellt.

$$n\lambda = 2d \sin\Theta$$

$$\sin\Theta = \frac{n\lambda}{2d} \qquad \text{oder für } n = 1 \quad \sin\Theta = \frac{\lambda}{2d}$$

Diese Gleichung ist in der nebenstehenden Abbildung geometrisch interpretiert. Hierbei wird in einem Kreis mit $r = 1$ unter einem Winkel von Θ ein Schenkel abgetragen (Richtung der Netzebene). Die Länge der Sehne gegenüber dem Winkel ist $2\sin\Theta$. Anhand dieser Darstellung wird der Primärstrahl, die Richtung des gebeugten Strahles und die Normale der beugenden Netzebenenschar dargestellt. Die Normale hat die Richtung der Kreissehne und hat die Länge $\lambda\frac{1}{d}$.



Diesem in Länge und Richtung durch hkl vorgegebenen Vektor läßt sich eine fundamentale Bedeutung beimessen. Das reziproke Gitter ist ein von A. Bravais eingeführtes Hilfsmittel. Abbildung 2.10 zeigt ein zweidimensionales Gitter mit einer Schar von parallelen Netzebenen. Auf einer beliebigen Gerade bildet

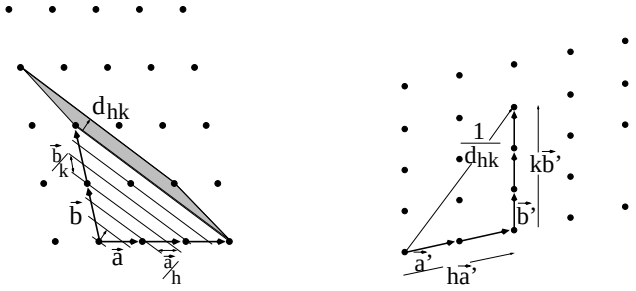


Abbildung 2.10: 2-dim Gitter mit Schar von parallelen Netzebenen (links) und das dazugehörige reziproke Gitter (rechts).

die Linie L_{hk} zwischen zwei benachbarten Punkten die Basis für eine primitive Zelle des Gitters. Die Höhe des Gitters ist durch den Abstand der Netzebenen d_{hk} gegeben. Der Flächeninhalt aller möglichen primitiven Zellen eines Gitters ist gleich und beträgt

$$F = L_{hk} d_{hk}$$

umformen

$$\frac{1}{d_{hk}} = \frac{L_{hk}}{F}$$

Der Kehrwert von d_{hk} ist immer proportional zur Länge L_{hk}; beide stehen senkrecht aufeinander. Da jede Länge L_{hk} in ein beliebiges Gitter einzuzeichnen ist, liefert dieser Zusammenhang auch den für das Gitter gesuchten Abstand d_{hk}. Wäre L_{hk} orthogonal gedreht, so würde es in Betrag und Richtung in die Größe $\frac{1}{d_{hk}}$ übergehen, vorausgesetzt man betrachtet den Flächeninhalt als Einheit. Offensichtlich lassen sich alle $\frac{1}{d_{hk}}$-Werte auffinden, indem man lediglich das Originalgitter im zweidimensionalen um 90° dreht. Jede Länge L_{hk} ist dann in die Größe d_{hk} transformiert. Zeichnet man durch einen festgelegten Nullpunkt die Normalen zu jeder Netzebenenschar und trägt auf ihr eine Strecke ab, deren Länge dem Netzebenenabstand umgekehrt proportional ist, erhält man ein System von Punkten, wie es in Abbildung 2.10 (rechts)gezeigt ist. Im Originalgitter war die Strecke L_{hk} durch ihre Achsenabschnitte festgelegt. Im reziproken Gitter haben die Komponenten bezogen auf die Kante a' und b' der reziproken Zelle die gleichen ganzen Zahlen, wie die Indizes h und k im Originalgitter. Der Index h im Originalgitter teilt den Einheitsvektor $\vec{a}$ in zwei gleiche Teile ($\vec{a}/h$ ist der Gitterabstand in Richtung von a), im reziproken Gitter werden zwei Einheitsvektoren in Richtung a' benötigt.

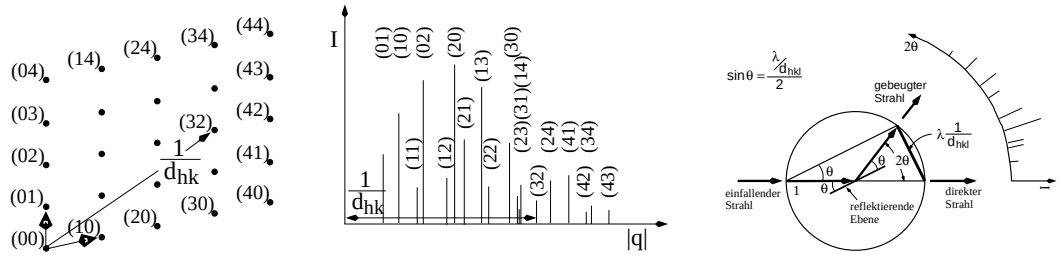
Zum Nachdenken:

- Wie lautet das Braggsche Gesetz?
- Worin liegt die Bedeutung des reziproken Gitters?

Die grundlegende Eigenschaft des reziproken Gitters besteht darin, daß zu jedem Abstandsvektor d zwischen zwei parallelen Gittergeraden des direkten Gitters ein entsprechender, ihm paralleler Vektor des reziproken Gitters bereit gestellt wird,

- der eine Gittertranslation darstellt
- dessen Komponenten bezogen auf die Kanten a' und b' der reziproken Zelle die gleichen ganzen Zahlen sind, wie die Indizes h und k im Originalgitter
- dessen Betrag gleich dem Kehrwert der Länge des Abstandsvektors ist.

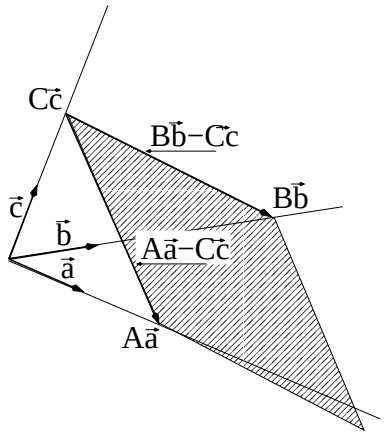
Die Schlüsselbeziehung liegt darin, daß jeder periodische Gitterabstand in einem Gitter eine parallele Translation in dem anderen entspricht und die Beträge von Gittertranslation und Abstand reziprok zueinander sind. Dieser Zusammenhang gestattet es, sich die Eigenschaften und die Gesamtheit der Geradenscharen eines Gitters an Hand aller Punktpositionen seines reziproken Gitters zu veranschaulichen.



Die Reflexion an Scharen von Netzebenen können einfach erfaßt werden. Ein Diffraktogramm läßt sich anhand von reziproken Gittervektoren aufbauen. Die Länge $\frac{1}{d}$ ist der Abstand von der Reflexposition vom Ursprung. Da das reziproke Gitter an einen Ursprung geknüpft ist, ist es invariant gegenüber Verschiebungen des direkten Gitters, es ist aber sehr wohl durch eine Rotation des direkten Gitters zu beeinflussen: Es rotiert einfach mit.

2.6.1 Das reziproke Gitter in 3-dim

Im Dreidimensionalen hat das Kristallgitter drei primitive Vektoren, die das Gitter aufspannen: $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.



Das Volumen aller primitiven Zellen in einem Gitter ist gleich groß. Nun wird eine beliebige primitive Grundfläche so ausgewählt, daß drei Eckpunkte des Parallelogramms auf Achsen fallen (allgemeiner Fall). A, B und C sind die ganzzahligen Vielfachen der Gittervektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$, die die Eckpunkte beschreiben.
Zwei Seiten sind dann $B\vec{b} - C\vec{c}$ und $A\vec{a} - C\vec{c}$ und die Fläche der primitiven Zelle ist $(B\vec{b} - C\vec{c}) \times (A\vec{a} - C\vec{c})$. Der Abstand zwischen zwei Netzebenen ist $d\vec{n}$, wobei $\vec{n}$ der Normalenvektor der Ebene ist. Damit gilt für das Volumen:

$$V = [(B\vec{b} - C\vec{c}) \times (A\vec{a} - C\vec{c})]d\vec{n} \tag{2.5}$$

$$= [AB\vec{a} \times \vec{b} - AC\vec{a} \times \vec{c} - CB\vec{c} \times \vec{b} + \underbrace{CC\vec{c} \times \vec{c}}_{=0}]d\vec{n} \tag{2.6}$$

$$= [AB\vec{a} \times \vec{b} + CA\vec{c} \times \vec{a} + BC\vec{b} \times \vec{c}]d\vec{n} \tag{2.7}$$

mit $BC = h$, $CA = k$ und $AB = l$ folgt:

$$V = [h\vec{a} \times \vec{b} + k\vec{c} \times \vec{a} + l\vec{b} \times \vec{c}]d\vec{n} \tag{2.8}$$

zweckmäßig wird definiert

$$\frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} = \vec{a}^* \qquad \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} = \vec{b}^* \qquad \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} = \vec{c}^* \tag{2.9}$$

mit $V = \vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})$ und es gilt:

$$1 = [h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*]d\vec{n} \tag{2.10}$$

Da $\vec{n} \parallel [(B\vec{b} - C\vec{c}) \times (A\vec{a} - C\vec{c})]$ liegt wird aus dem Skalarprodukt ein normales Produkt $1 = [h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*]d$. Der Kehrwert eines beliebigen Netzebenenabstandes läßt sich demnach durch die Länge eines Vektors ausdrücken, der eine Linearkombination von $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ und $\vec{c}^*$ ist. Diese Vektoren zeigen auf Punkte, die das reziproke Gitter aufspannen.

$$\boxed{\frac{1}{d} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*}$$

(2.11)

Analog gilt für die Gittervektoren des direkten Gitters in Relation zum reziproken Gitter:

$$\frac{\vec{b}^* \times \vec{c}^*}{V^*} = \vec{a} \qquad \frac{\vec{c}^* \times \vec{a}^*}{V^*} = \vec{b} \qquad \frac{\vec{a}^* \times \vec{b}^*}{V^*} = \vec{c} \tag{2.12}$$

mit $V^* = \vec{a^*}(\vec{b^*} \times \vec{c^*})$.

Jede Kristallstruktur hat zwei mit ihr verbundene Gitter:

1. Das **Kristall- oder direkte Gitter**: Ein Gitter im Ortsraum, Die Dimension ist die einer Länge. Das mikroskopische Bild gibt eine Darstellung der Kristallstruktur.

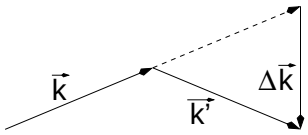
2. Das **reziproke Gitter** (oder auch Gitter im Impuls- oder Fourier-Raum): Das Gitter befindet sich im Impulsraum und hat die Dimension einer Länge^{-1}. Das Beugungsbild ist die Darstellung des reziproken Gitters.

Ewaldsche Konstruktion

Ein reziproker Gittervektor setzt sich aus der Linearkombination der jeweiligen Einheitsvektoren zusammen:

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \tag{2.13}$$

Dieser reziproke Gittervektor hat für die Beugung an einem Kristall eine besondere Bedeutung. Die Menge der reziproken Gittervektoren bestimmt nämlich die möglichen Reflexe.



Bei Streuung: $\vec{k} \rightarrow \vec{k'}$ gilt: $\vec{k'} = \vec{k} + \Delta\vec{k}$ Die Streuamplitude ist:

$$F = \int n(\vec{r}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{r}]dV$$

$$\text{mit } n(\vec{r}) = \sum n_G \exp[i\vec{G}\vec{r}]$$

$$\text{folgt } F = \sum_G \int n_G \exp[i(\vec{G} - \Delta\vec{k})\vec{r}]dV$$

Die Streuamplitude ist nur dann nicht zu vernachlässigen, wenn das Argument der Exponentialfunktion verschwindet, also

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \tag{2.14}$$

Diese Bedingung ist nur schwer zu erfüllen. Die Ewaldsche Konstruktion zeigt, wo ein Reflex zu finden ist. Man denke sich den Kristall im Mittelpunkt einer Kugel, deren Radius durch die Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls gegeben ist. Der einfallende Wellenvektor zeigt hierbei immer auf den Ursprung des reziproken Gitters, der damit auf der Oberfläche der Kugel an dem Punkt liegt, wo der primäre Strahl die Kugel verläßt. Der Strahl verläuft immer entlang einem Durchmesser der Kugel.

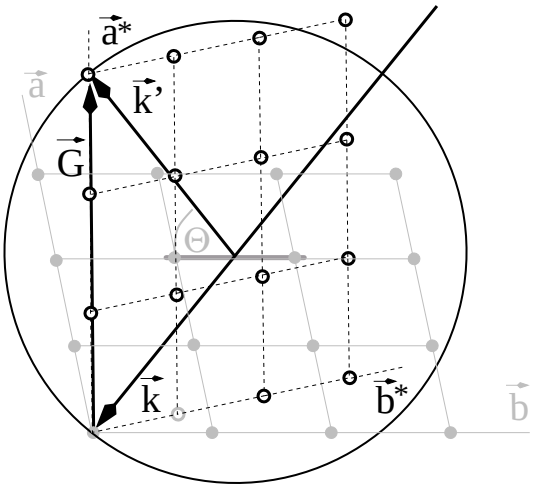
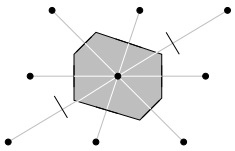


Abbildung 2.11: Zur Ewaldschen Konstruktion. Das graue Gitter ist das im Zentrum der Kugel liegende Kristallgitter, während das schwarze Gitter das reziproke Gitter repräsentiert. Der Vektor $\vec{k}$ weist in die Einfallsrichtung der Strahlung und endet an einem beliebigen Punkt des reziproken Gitters. Die Kugel hat den Radius λ. An jedem Punkt, der auf der Kugel liegt entsteht ein gebeugter Strahl.

Bei willkürlicher Orientierung liegt im Allgemeinen kein Gitterpunkt auf der Oberfläche der Kugel. Unter diesen Umständen entsteht keine Beugung der Strahlung, da die Wegdifferenz zwischen zwei parallelen Wellen vor und nach einer Beugung in die Richtung des betrachteten Durchstoßpunktes an der Oberfläche der Kugel kein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Liegt jedoch ein reziproker Gitterpunkt auf der Oberfläche der Kugel, so ist fuer diesen Punkt die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt und es kommt zu einem Reflex.
Um die Richtungen möglicher Reflexe zu finden, stellt man sich einen vollständigen Ausschnitt des reziproken Gitters in der Nachbarschaft der Ausbreitungskugel vor. Das reziproke Gitter wird nun nach irgendeiner Vorschrift gedreht. Immer wenn irgendein reziproker Gitterpunkt auf die Kugeloberfläche tritt entsteht ein Reflex in diese Richtung (vom Mittelpunkt der Kugel aus gesehen).

Die Brillouin Zone

Eine weitere Bedeutung kommt dem reziproken Gitter durch seine Wigner Seitz Zelle zu. Diese ist eine primitive Zelle des reziproken Gitters, die wie folgt konstruiert wird.



Man zeichnet die Verbindungsgeraden von einem gegebenen Punkt im reziproken Gitter zu allen seinen Nachbarn. Danach konstruiert man die Mittelsenkrechten (in 3-dim Ebenen). Die kleinste so entstehende Fläche (in 3-dim Volumen) ist die Wigner Seitz Zelle. Mit diesen Zellen kann man den gesamten Raum ohne Lücken füllen. Die Bedeutung der Brillouin Zone ist in der Festkörperphysik von zentraler Bedeutung, man nennt sie auch erste Brillouin Zone. Durch einen reziproken Gittervektor kann jeder Wellenvektor so verschoben werden, daß er auf einen Punkt in der ersten Brillouin Zone zeigt. Hierdurch vereinfacht die Physik in eindrucksvoller Weise, da die Beschreibung von Fermiflächen, Elektronenbahnen, Energiebändern und dergleichen sich mehr auf die erste Brillouin Zone beschränken kann.

2.6.2 Die reziproken Gitter der kubischen Strukturen

Das reziproke Gitter des einfach kubischen Gitters

Die Basisvektoren des Kristallgitters sind:

$$\vec{a}_1 = a\vec{x} \qquad \vec{a}_2 = a\vec{y} \qquad \vec{a}_3 = a\vec{z}$$

$\vec{x}$, $\vec{y}$ und $\vec{z}$ sind orthogonale Einheitsvektoren, dann gilt

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a\vec{y} \times a\vec{z} = a^2[\vec{y} \times \vec{z}] = a\vec{x}$$

... und für das Volumen gilt:

$$V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a\vec{x} \cdot a^2\vec{x} = a^3$$

Nach Gleichung 2.9 lauten dann die Basisvektoren des reziproken Gitters:

$$\frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} = \vec{a}_1^* \qquad \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V} = \vec{a}_2^* \qquad \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V} = \vec{a}_3^*$$

Das reziproke Gitter ist ebenfalls einfach kubisch mit der Gitterkonstanten $\frac{1}{a}$. Die erste Brillouin Zone wird von Grenzflächen umschlossen, die durch Ebenen gebildet sind, die senkrecht auf den Gittervektoren ($\pm\vec{a}_1^*$, $\pm\vec{a}_2^*$ und $\pm\vec{a}_3^*$) des reziproken Gitters stehen und diese in der Mitte schneiden, also

$$\pm\frac{1}{2}\vec{a}_1^* = \pm\frac{1}{2a}\vec{x} \qquad \pm\frac{1}{2}\vec{a}_2^* = \pm\frac{1}{2a}\vec{y} \qquad \pm\frac{1}{2}\vec{a}_3^* = \pm\frac{1}{2a}\vec{z}$$

Die erste Brillouin Zone hat die Gestalt eines Würfels mit der Kantenlänge $\frac{1}{a}$ und dem Volumen $\left(\frac{1}{a}\right)^3$.

Das reziproke Gitter des kubisch raumzentrierten Gitters

Die in Abbildung 2.12 gezeigten primitiven Basisvektoren können als Funktion der Kantenlänge des kubischen Gitters dargestellt werden. Sie lauten:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\left(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}\right) \qquad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}\right) \qquad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\left(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}\right)$$

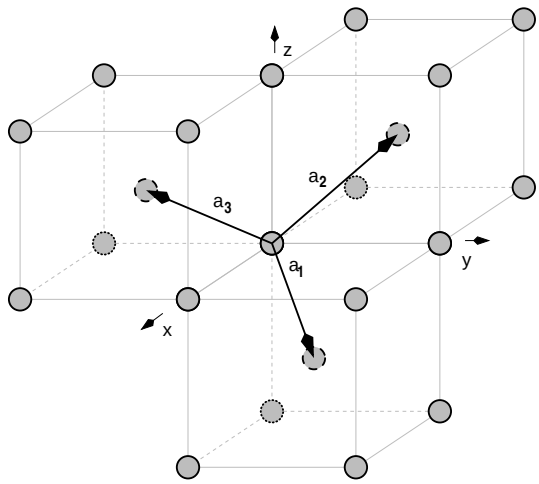


Abbildung 2.12: Primitive Translationen des kubisch raumzentrirten Gitters; diese Vektoren verbinden den Gitterpunkt am Ursprung mit dem Gitterpunkt in der Würfelmitte. Die primitive Gitterzelle erhält man aus diesen Achsen ein vollständiges Rhomboeder aufbaut.

Das Volumen der primitiven Einheitszelle ist:

$$\begin{aligned} V &= \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \\ &= \vec{a}_1 \cdot \left(\left(-\frac{a}{2}\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y} + \frac{a}{2}\vec{z}\right) \times \left(\frac{a}{2}\vec{x} - \frac{a}{2}\vec{y} + \frac{a}{2}\vec{z}\right)\right) \\ &= \vec{a}_1 \cdot \left(\left(\frac{a}{2}\frac{a}{2} - \left(-\frac{a}{2}\right)\frac{a}{2}\right)\vec{x} + \left(\frac{a}{2}\frac{a}{2} - \left(-\frac{a}{2}\right)\frac{a}{2}\right)\vec{y} + \left(\left(-\frac{a}{2}\right)\frac{a}{2} - \frac{a}{2}\frac{a}{2}\right)\vec{z}\right) \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \vec{a}_1 \cdot \left(\left(\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} \right) \vec{x} + \left(\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} \right) \vec{y} + \left(\frac{a^2}{4} - \frac{a^2}{4} \right) \vec{z} \right) \\
&= \vec{a}_1 \cdot \left(\frac{a^2}{2} (\vec{x} + \vec{y}) \right) \\
&= \frac{a}{2} (\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}) \cdot \frac{a^2}{2} (\vec{x} + \vec{y}) \\
&= \frac{a^3}{4} (1 + 1) = \frac{a^3}{2}
\end{aligned}
$$

In diesem Fall hat man 2 Atome im Kubus.
Die Basisvektoren des reziproken Gitters berechnen sich wieder nach Gleichung 2.9 zu:

$$
\begin{aligned}
\vec{a}_1^* &= \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \text{ etc.} \\
&= \frac{2a^2}{a^3 \cdot 2} (\vec{x} + \vec{y})
\end{aligned}
$$

und damit gilt für alle drei:

$$
\vec{a}_1^* = \frac{1}{a} (\vec{x} + \vec{y}) \qquad \vec{a}_2^* = \frac{1}{a} (\vec{y} + \vec{z}) \qquad \vec{a}_3^* = \frac{1}{a} (\vec{z} + \vec{x}) \tag{2.15}
$$

Die in Gleichung 2.15 angegebenen Basisvektoren entsprechen den primitiven Basisvektoren des kubisch flächenzentrierten Gitters. Damit ist das reziproke Gitter des kubisch raumzentrierten Gitters ein kubisch flächenzentriertes Gitter.

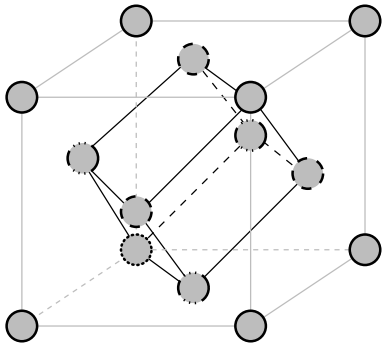


Abbildung 2.13: Das reziproke Gitter des kubisch raumzentrierten Gitters ein kubisch flächenzentriertes Gitter.

Die primitive Zelle des reziproken Gitters des kubisch raumzentrierten Gitters ist ein von $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$ und $\vec{a}_3^*$ aufgespanntes Parallelepiped. Das Volumen der primitiven Zelle beträgt:

$$
V = \vec{a}_1^* \cdot (\vec{a}_2^* \times \vec{a}_3^*) = 2 \left(\frac{1}{a} \right)^3
$$

Die erste Brillouin Zone wird von Grenzflächen umschlossen, die durch Ebenen gebildet sind, die senkrecht auf den Gittervektoren ($\pm\vec{a}_1^*$, $\pm\vec{a}_2^*$ und $\pm\vec{a}_3^*$) des reziproken Gitters stehen und diese in der Mitte schneiden, also

$$
\pm\frac{1}{2}\vec{a}_1^* = \frac{1}{2a}(\pm\vec{x} \pm \vec{y}) \qquad \pm\frac{1}{2}\vec{a}_2^* = \frac{1}{2a}(\pm\vec{y} \pm \vec{z}) \qquad \pm\frac{1}{2}\vec{a}_3^* = \frac{1}{2a}(\pm\vec{z} \pm \vec{x})
$$

Die erste Brillouin Zone hat die Gestalt eines rhombischen Dodekaeders, eines regelmäßigen 12-flächigen Körpers.

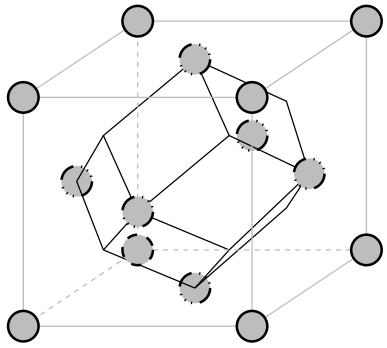


Abbildung 2.14: Brillouin-Zone des kubisch raumzentrierten Gitters. Die Einheitszellen sind im reziproken Raum, das reziproke Gitter ist kubisch flächenzentriert.

Das reziproke Gitter des kubisch flächenzentrierten Gitters

Im kubisch flächenzentrierten Gitter sind folgende primitive Basisvektoren vohanden wie sie in Abbildung refprimitivzellfccvec eingezeichnet sind:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{x}+\vec{y}) \qquad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{y}+\vec{z}) \qquad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{z}+\vec{x})$$

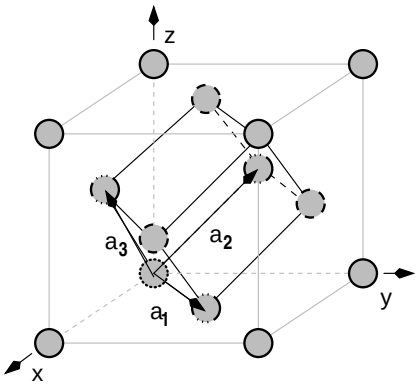


Abbildung 2.15: Die primitive Zelle des kubisch flächenzentrirten Gitters ist ein Rhomboeder. Die primitiven Translationen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ verbinden den Gitterpunkt am Ursprung mit den Gitterpunkten in den Flächenmittelpunkten.

Das Volumen beträgt:

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2\vec{a}_3) = \frac{a^3}{4}$$

Die Basisvektoren des reziproken Gitters berechnen sich wieder nach Gleichung 2.9 zu:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1^* &= \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \text{ etc.} \\ &= \frac{1}{a}\,(\vec{x}+\vec{y}-\vec{z}) \end{aligned}$$

und damit gilt für alle drei:

$$\vec{a}_1^* = \frac{1}{a}\,(\vec{x}+\vec{y}-\vec{z}) \qquad \vec{a}_2^* = \frac{1}{a}\,(-\vec{x}+\vec{y}+\vec{z}) \qquad \vec{a}_3^* = \frac{1}{a}\,(\vec{x}-\vec{y}+\vec{z})$$

Das reziproke Gitter des kubisch flächenzentrierten Gitters ist ein klubisch raumzentriertes Gitter.

Die Brillouin Zone wird wiederum durch die Ebenen gekennzeichnet, die diese Vektoren in ihrer Mitte schneiden, also bei:

$$\frac{1}{2a}\left(\pm\vec{x} \pm \vec{y} \pm \vec{z}\right)$$

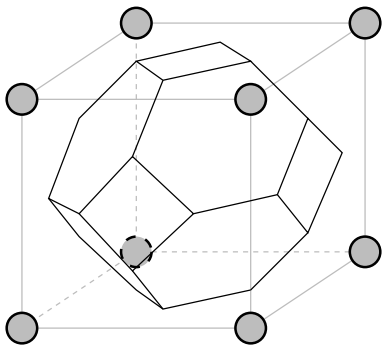
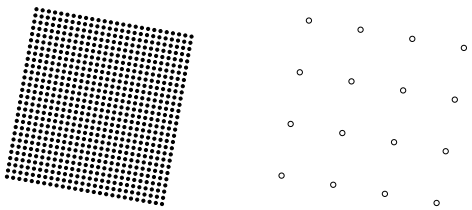


Abbildung 2.16: Brillouin-Zone des kubisch flächenzentrierten Gitters. Die Einheitszellen sind im reziproken Raum, das reziproke Gitter ist kubisch raumzentriert.

Die Bedeutung der ersten Brillouin Zone
Nur Wellen, deren Wellenvektor (vom Ursprung aus aufgetragen) auf der Oberfläche der Brillouin Zone enden werden durch den Kristall gebeugt. Dies ist wichtig fuer Kristallstrukturanalysen durch Röntgen- oder Neutronenbeugung. Das Selbe gilt fuer Elektronenbeugung, woraus die Bandstruktur ermittelt wird. Die Bandstruktur wird im Übrigen stets innehalb der Brillouin Zone aufgetragen, und zwar entlang eines speziellen Weges. Letzendlich werden auch Gitterschwingungen anhand der Brillouin Zone beschrieben.

2.7 Röntgen Diffraktion

An dieser Stelle soll weniger auf die Methoden eingegangen werden, als das ihre prinzipielle Funktionsweise erläutert werden. Prinzipiell muß die Beugungs-Bedingung erfüllt sein, damit ein Beugungsbild entstehen kann.
Die **Laue Methode** arbeitet mit weißem Röntgenlicht. Es werden Einkristalle untersucht. Abhängig von der Orientierung des Kristalls zum Primärstrahl entsteht ein Beugungsbild für alle möglichen Scharen von Netzebenen. Dies ist möglich, da in weißem Röntgenlicht jede beliebige Wellenlänge enthalten ist und hierdurch jeder beliebige Netzebenenabstand die Röntgenstrahlen mit der passenden Wellenlänge zur Interferrenz bringen kann.



Hier gezeigt ist ein Kristall, der leicht gedreht ist. Sein Abbild, das reziproke Gitter ist in die selbe Richtung gedreht, wie der Kristall im Ortsraum.
Kommen nun mehrere Kristalle in den Strahl, so überlagern sich die reziproken Gitter im Ursprung. Da jedes Abbild der Rotation des dazugehörigen Kristalls folgt, erscheinen die verschiedenen reziproken Gitter um ihren Ursprung gegeneinander verdreht. Werden beliebig viele Kristalle in den Strahl gebracht verschmieren die Punkte der reziproken Gitter zu Kreisbahnen.

Die Brillouin Zone wird wiederum durch die Ebenen gekennzeichnet, die diese Vektoren in ihrer Mitte schneiden, also bei:

$$\frac{1}{2a}\left(\pm\vec{x} \pm \vec{y} \pm \vec{z}\right)$$

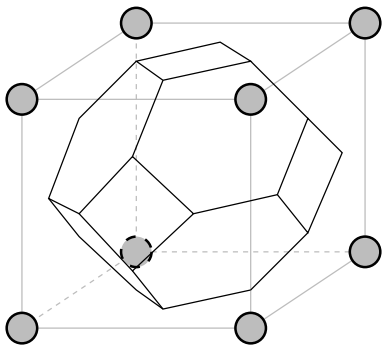
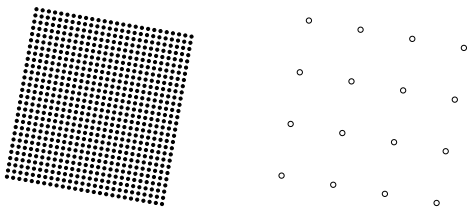


Abbildung 2.16: Brillouin-Zone des kubisch flächenzentrierten Gitters. Die Einheitszellen sind im reziproken Raum, das reziproke Gitter ist kubisch raumzentriert.

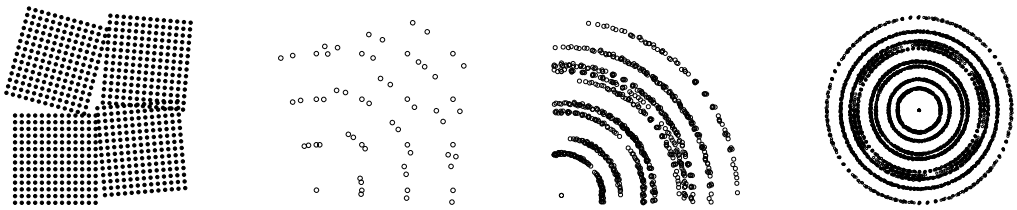
Die Bedeutung der ersten Brillouin Zone
Nur Wellen, deren Wellenvektor (vom Ursprung aus aufgetragen) auf der Oberfläche der Brillouin Zone enden werden durch den Kristall gebeugt. Dies ist wichtig fuer Kristallstrukturanalysen durch Röntgen- oder Neutronenbeugung. Das Selbe gilt fuer Elektronenbeugung, woraus die Bandstruktur ermittelt wird. Die Bandstruktur wird im Übrigen stets innehalb der Brillouin Zone aufgetragen, und zwar entlang eines speziellen Weges. Letzendlich werden auch Gitterschwingungen anhand der Brillouin Zone beschrieben.

2.7 Röntgen Diffraktion

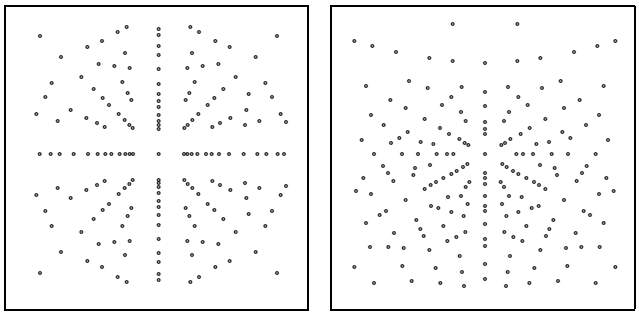
An dieser Stelle soll weniger auf die Methoden eingegangen werden, als das ihre prinzipielle Funktionsweise erläutert werden. Prinzipiell muß die Beugungs-Bedingung erfüllt sein, damit ein Beugungsbild entstehen kann.
Die **Laue Methode** arbeitet mit weißem Röntgenlicht. Es werden Einkristalle untersucht. Abhängig von der Orientierung des Kristalls zum Primärstrahl entsteht ein Beugungsbild für alle möglichen Scharen von Netzebenen. Dies ist möglich, da in weißem Röntgenlicht jede beliebige Wellenlänge enthalten ist und hierdurch jeder beliebige Netzebenenabstand die Röntgenstrahlen mit der passenden Wellenlänge zur Interferrenz bringen kann.



Hier gezeigt ist ein Kristall, der leicht gedreht ist. Sein Abbild, das reziproke Gitter ist in die selbe Richtung gedreht, wie der Kristall im Ortsraum.
Kommen nun mehrere Kristalle in den Strahl, so überlagern sich die reziproken Gitter im Ursprung. Da jedes Abbild der Rotation des dazugehörigen Kristalls folgt, erscheinen die verschiedenen reziproken Gitter um ihren Ursprung gegeneinander verdreht. Werden beliebig viele Kristalle in den Strahl gebracht verschmieren die Punkte der reziproken Gitter zu Kreisbahnen.

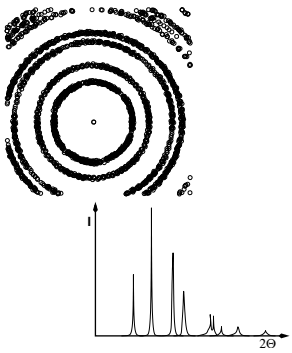


In den mittleren Darstellungen des reziproken Gitters sind jeweils nur Ausschnitte des Gitters gezeigt. Das rechte Bild zeigt den Ursprung des reziproken Gitters in der Bildmitte. Es ist leicht einzusehen, daß die Laue Methode für Orientierungsbestimmungen an Einkristallen und nicht an Polykristallen eingesetzt wird. Laue Bilder eines kubischen Systems sind hier beispielhaft für die $< 100 >$ und $< 111 >$ Orientierungen gezeigt.



$< 100 >$ $< 111 >$

Für polykristalline Proben ist diese Methode unzweckmäßig und es kommen **Pulver Diffraktions Methoden** zum Einsatz. Pulverdiffraktometer messen nicht in zwei Dimensionen, sondern nur in einer. Dies entspricht einem Intensitätsprofil entlang des Radius eines der gezeigten Bilder.



Für Pulverproben werden monochromatische Röntgenstrahlen verwendet. Durch die große Anzahl und der statistischen Verteilung der Kristallite wird jede beliebige Orientierung durch den Strahl erfaßt. Ist die Bragg-Bedingung erfüllt, so kommt es unter den vorgegebenen Winkeln zur Beugung.
Prinzipiell ist es auch möglich Einkristalle mit monochromatischen Röntgenstrahlen zu untersuchen. Hierbei muß für jede einzelne Schar von Netzebenen der gesamte Winkelbereich abgerastert werden, um zu testen, ob die Reflexionsbedingung für diese Anordnung erfüllt werden kann. Hieraus sieht man schon, daß dies ein sehr aufwendiges Verfahren ist und in der Praxis nur für ganz besondere Aufgaben eingesetzt wird (Vierkreisdiffraktometrie).

2.7.1 Die ITs (International Tables for Crystallography)

Die ITs bestehen aus mehreren Bänden (Volume A: Space-Group Symmetry; Volume B: Reciprocal Space; Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables; Volume D: Physical properties of crystals Volume E: Subperiodic Groups; Volume F: Crystallography of Biological Macromolecules; Volume G: Definition and exchange of crystallographic data). Der Zweck dieser Reihe ist es Daten, die zur Anwendungen der kristallographischen Methoden in allen Wissenschaften relevant sind, zu sammeln und kritisch auszuwerten. Dabei wird besonders Wert auf die Struktur und Eigenschaften der Materialien gelegt. Die einzelnen Bände bestehen aus Tabellen, die von praktischen Erklärungen und Beispielen begleitet werden. Für die Metallphysik in der Anwendung ist der Teil A über die Theorie und praktische Anwendungen der Raumgruppen der wohl wichtigste. Im nun Folgenden (siehe Doppelseite 50,51) sind die Seiten aus den ITs zur Raumgruppe I4/mmm aufgefürt. An diesem Beispiel soll die Struktur der ITs verdeutlicht werden.
Die Kopfzeile Ⓐ enthält die verschiedenen Symbolde, die die Raumgruppe klassifizieren. Auf der ersten Seite für jede Raumgruppe stehen in zwei Zeilen von links nach rechts: Das kurze Hermann-Mauguin

Symbol, das Schönflies Symbol, die Kristallklasse (Punktgruppe) und das Kristallsystem in der ersten Zeile und in der zweiten die Nummer der Raumgruppe, das vollständige Hermann-Mauguin Symbol und die Patterson Symmetrie. In der Kopfzeile der folgenden Seite(n) stehen die Nummer der Raumgruppe und das kurze Hermann-Mauguin Symbol, sowie ein Hinweis, daß es sich um eine Fortsetzung handelt.
Im folgenden Abschnitt Ⓑ sind die die Diagramme der Raumgruppen abgebildet. Sie beinhalten eine oder mehrere Projektionen der Symmetrieelemente, sowie eine Abbildung (rechts unten) eines Satzes von äquivalenten Punkten in einer allgemeinen Lage. Die Anzahl und Art der Abbildungen ist vom Kristallsystem abhängig.
Die nun folgenden Punkte beschreiben die am Ursprung existierenden Symmetrieoperationen, sowie die Lage des Ursprungs in Himblick auf diese Symmetrieoperationen Ⓒ. Weiterhin wird die asymmetrische Einheit Ⓓ angegeben. Schließlich werden die Symmetrie-Operationen Ⓓ benannt. Jeder Punkt in einer allgemeinen Lage wird durch diese Operationen erzeugt. Das Symbol beschreibt die Art der Symmetrie-Operation, also ihre Gleit-, oder Schraubenkomponente (in Klammern) sowie die Lage und Orientierung des betreffenden Symmetrie-Elements.
Ein Satz von Erzeugern für diese Raumgruppe Ⓕ ist ebenfalls angegeben. Dieser wird in Form von Translationen und der Nummer der Position der allgemeinen Koordinaten angegeben. Die Erzeuger bestimmen die Koordinaten der allgemeinen Lage, sowie deren Symmetie Operationen.
Ⓖ - der wohl wichtigste Abschnitt: Die Positionen
Die allgemeine Wyckoff Lage ist in der obersten Zeile angegeben, gefolgt von verschiedenen speziellen Wyckoff Lagen, die eine reduzierte Multiplizität aufweisen. Die Multiplizität einer Lage steht zuerst in jeder Zeile und gibt an, wie oft ein Atom auf der jeweiligen Position in einer Einheitszelle vorhanden ist. Mit abnehmdender Multiplizität steigt die Symmetrie der Lage an. Für jede allgemeine und spezielle Lage wird angegeben: Multiplizität, Wyckhoff letter, die Symmetrie der Lage, sowie dazugehörige Koordinaten-Triplets. Schließlich sind in der rechten Tabelle spezielle Kriterien für Röntgen Refelxe angegeben.
Für jede Raumgruppe sind drei senkrechte Projektionen entlang von Symmetrie Richtungen angegeben Ⓗ. Hierbei wird die Projektionsrichtung, die Ebene der Projektion, sowie die Axen und der Ursprung der projizierten Zelle angegeben.
Die Maximalen nicht-isomorphen Untergruppen Ⓘ enthalten translationsgleiche (I) Untergruppen, klassengleiche Untergruppen, die durch eine 'Entzentrierung' der Einheitszelle entstehen (IIa), sowie klassengleiche Untergruppen, die durch eine Vergrößerung der Einheiszelle entstehen (IIb).
Die Maximal isomorphen Untergruppen mit kleinstem Index Ⓙ sind ebenfalls klassengleiche Untergruppen des gleichen Typs.
Schließlich werden noch die Minimal nicht-isomorphen Übergruppen angegeben. Diese Liste zeigt die Relationen umgekehrt, wie die der Untergruppen, wie zuvor beschrieben.

Rechenprogramme

Für die Röntgen-Feinstrukturanalyse ist die Kenntniss der Lagen der Atome in der Kristallstruktur nötig. Um zum Beispiel auch Phasenreinheiten mittels Röntgen bestimmen zu können ist es wichtig eine Struktur genau zu kennen und berechnen zu können. Für beide Fälle hat sich die Rietveld Analyse etabliert. Hierfuer stehen eine Reihe von Programmen zur Verfügung:

ZUM NACHDENKEN:

- Die Struktur von $HoNi_2B_2C$ wird wie folgt besetzt: Ho: 2a, Ni: 4d, B: 4e und C: 2b.
- Wie viele Formeleinheiten sind in der Elementarzelle?
- Erstelle ein Strukturbild z.B. mit PowderCell

Rietveld-Programme

FullProf	http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm
Gsas	http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/software/gsas.html

Struktur-Visualisierungs-Programme

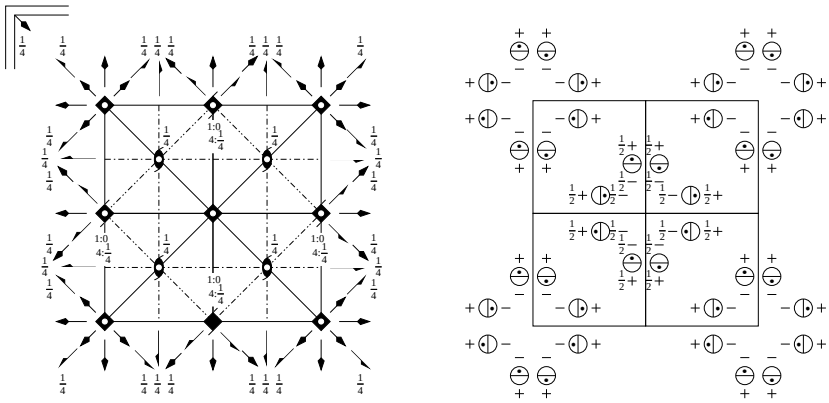
PowderCell	http://ccp14.minerals.csiro.au/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html

Ⓐ

$I\,4/mmm$ $\quad D_{4h}^{17}$ $\quad 4/mmm$ $\quad$ **Tetragonal**

No. 139 $\quad I\,4/m\,2/m\,2/m$ $\quad$ Patterson symmetry I 4/mmm

Ⓑ



Ⓒ **Origin** at centre $(4/mmm)$

Ⓓ **Asymmetric unit** $0 \le x \le \frac{1}{2}$; $\quad 0 \le y \le \frac{1}{2}$; $\quad 0 \le z \le \frac{1}{4}$; $\quad x \le y$

Ⓔ **Symmetry operations**

For $(0,0,0)+$ set

(1) 1	(2) $2 \quad 0,0,z$	(3) $4^+ \quad 0,0,z$	(4) $4^- \quad 0,0,z$
(5) $2 \quad 0,y,0$	(6) $2 \quad x,0,0$	(7) $2 \quad x,x,0$	(8) $2 \quad x,\overline{x},0$
(9) $\overline{1} \quad 0,0,0$	(10) $m \quad x,y,0$	(11) $\overline{4}^+ \quad 0,0,z;\ 0,0,0$	(12) $\overline{4}^- \quad 0,0,z;\ 0,0,0$
(13) $m \quad x,0,z$	(14) $m \quad 0,y,z$	(15) $m \quad x,\overline{x},z$	(16) $m \quad x,x,z$

For $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ set

(1) $t\,(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	(2) $2\,(0,0,\frac{1}{2}) \quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},z$	(3) $4^+\,(0,0,\frac{1}{2}) \quad 0,\frac{1}{2},z$	(4) $4^-\,(0,0,\frac{1}{2}) \quad \frac{1}{2},0,z$
(5) $2\,(0,\frac{1}{2},0) \quad \frac{1}{4},y,\frac{1}{4}$	(6) $2\,(\frac{1}{2},0,0) \quad x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	(7) $2\,(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \quad x,x,\frac{1}{4}$	(8) $2 \quad x,x+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$
(9) $\overline{1} \quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	(10) $n\,(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \quad x,y,\frac{1}{4}$	(11) $\overline{4}^+ \quad \frac{1}{2},0,z;\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{4}$	(12) $\overline{4}^- \quad 0,\frac{1}{2},z;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$
(13) $n\,(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \quad x,\frac{1}{4},z$	(14) $n\,(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \quad \frac{1}{4},y,z$	(15) $c \quad x+\frac{1}{2},\overline{x},z$	(16) $n\,(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \quad x,x,z$

Ⓘ **Maximal non-isomorphic subgroups** *(continued)*

IIa [2] $P\,4/mmm$ $\quad 1;2;3;4;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15;16$
[2] $P\,4/nnc$ $\quad 1;2;3;4;5;6;7;8;(9;10;11;12;13;14;15;16)+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
[2] $P\,4/mnc$ $\quad 1;2;3;4;9;10;11;12;(5;6;7;8;13;14;15;16)+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
[2] $P\,4/nmm$ $\quad 1;2;3;4;13;14;15;16;(5;6;7;8;9;10;11;12)+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
[2] $P\,4_2/nnm$ $\quad 1;2;5;6;11;12;15;16;(3;4;7;8;9;10;13;14)+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
[2] $P\,4_2/nmc$ $\quad 1;2;7;8;11;12;13;14;(3;4;5;6;9;10;15;16)+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
[2] $P\,4_2/mmc$ $\quad 1;2;5;6;9;10;13;14;(3;4;7;8;11;12;15;16)+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
[2] $P\,4_2/mnm$ $\quad 1;2;7;8;9;10;15;16;(3;4;5;6;11;12;13;14)+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

IIb none

Ⓙ **Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

IIc [3] $I\,4/mmm(c'{=}3c)$; $\quad$ [9] $I\,4/mmm(a'{=}3a, b'{=}3b)$

Ⓚ **Minimal non-isomorphic supergroups**

I [3] $Fm\overline{3}m$; $\quad$ [3] $Im\overline{3}m$

II [2] $C\,4/mmm(2c'{=}c)(P\,4/mmm)$

CONTINUED No.139 ***I* 4/*mmm*** Ⓐ

Generators selected (1); $t(1,0,0)$, $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; (2); (3); (5); (9) Ⓕ

Positions Ⓖ

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection condition
		$(0,0,0)+$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$		General:
32 o 1	(1) x,y,z	(2) $\overline{x},\overline{y},z$	(3) $\overline{y},x,z$	(4) $y,\overline{x},z$	hkl: $h+k+l=2n$
	(5) $\overline{x},y,\overline{z}$	(6) $x,\overline{y},\overline{z}$	(7) $y,x,\overline{z}$	(8) $\overline{y},\overline{x},\overline{z}$	$hk0$: $h+k=2n$
	(9) $\overline{x},\overline{y},\overline{z}$	(10) $x,y,\overline{z}$	(11) $y,\overline{x},\overline{z}$	(12) $\overline{y},x,\overline{z}$	$0kl$: $k+l=2n$
	(13) $x,\overline{y},z$	(14) $\overline{x},y,z$	(15) $\overline{y},\overline{x},z$	(16) y,x,z	hkl: $l=2n$
					$00l$: $l=2n$
					$h00$: $h=2n$
					Special: as above, plus
16 n .m.	$0,y,z$	$0,\overline{y},z$	$\overline{y},0,z$	$y,0,z$	no extra conditions
	$0,y,\overline{z}$	$0,\overline{y},\overline{z}$	$y,0,\overline{z}$	$\overline{y},0,\overline{z}$	
16 m ..m	x,x,z	$\overline{x},\overline{x},z$	$\overline{x},x,z$	$x,\overline{x},z$	no extra conditions
	$\overline{x},x,\overline{z}$	$x,\overline{x},\overline{z}$	$x,x,\overline{z}$	$\overline{x},\overline{x},\overline{z}$	
16 l m..	$x,y,0$	$\overline{x},\overline{y},0$	$\overline{y},x,0$	$y,\overline{x},0$	no extra conditions
	$\overline{x},y,0$	$x,\overline{y},0$	$y,x,0$	$\overline{y},\overline{x},0$	
16 k ..2	$x,x+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$\overline{x},\overline{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$\overline{x}+\frac{1}{2},x,\frac{1}{4}$	$x+\frac{1}{2},\overline{x},\frac{1}{4}$	hkl: $l=2n$
	$\overline{x},\overline{x}+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$	$x,x+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$	$x+\frac{1}{2},\overline{x},\frac{3}{4}$	$\overline{x}+\frac{1}{2},x,\frac{3}{4}$	
8 j m2m .	$x,\frac{1}{2},0$	$\overline{x},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},x,0$	$\frac{1}{2},\overline{x},0$	no extra conditions
8 i m2m .	$x,0,0$	$\overline{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\overline{x},0$	no extra conditions
8 h m . 2m	$x,x,0$	$\overline{x},\overline{x},0$	$\overline{x},x,0$	$x,\overline{x},0$	no extra conditions
8 g 2mm .	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},0,z$	$0,\frac{1}{2},\overline{z}$	$\frac{1}{2},0,\overline{z}$	hkl: $l=2n$
8 f ..2/m	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$	hkl: $k,l=2n$
4 e 4mm	$0,0,z$	$0,0,\overline{z}$			no extra conditions
4 d $\overline{4}$m2	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{4}$			hkl: $l=2n$
4 c mmm .	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,0$			hkl: $l=2n$
2 b 4/mmm	$0,0,\frac{1}{2}$				no extra conditions
2 a 4/mmm	$0,0,0$				no extra conditions

Symmetry of special projections Ⓗ

Along [001] $p4mm$	Along [100] $c2mm$	Along [010] $p2mm$
$a'=\frac{1}{2}(a-b)$ $b'=\frac{1}{2}(a+b)$	$a'=b$ $b'=c$	$a'=\frac{1}{2}(-a+b)$ $b'=\frac{1}{2}c$
Origin at $0,0,z$	Origin at $x,0,0$	Origin at $x,x,0$

Maximal non-isomorphic subgroups Ⓘ

I	[2] $I\,422$	$(1;2;3;4;5;6;7;8)+$
	[2] $I\,4/m\,1\,1$ ($I\,4/m$)	$(1;2;3;4;9;10;11;12)+$
	[2] $I\,4mm$	$(1;2;3;4;13;14;15;16)+$
	[2] $I\,\overline{4}2m$	$(1;2;5;6;11;12;15;16)+$
	[2] $I\,\overline{4}m\,2$	$(1;2;7;8;11;12;13;14)+$
	[2] $I\,2/m\,2/m\,1$ ($Immm$)	$(1;2;5;6;9;10;13;14)+$
	[2] $I\,2/m\,1\,2/m$ ($Fmmm$)	$(1;2;7;8;9;10;15;16)+$

(*Continued on preceding page*)

2.7.2 Experimentelle Röntgendiffraktion

Mittels einer Meßanordnung in Bragg-Brentano-Geometrie, in der die Bragg-Reflexe unter doppelten Beugungswinkel 2Θ beobachtet werden, kann die Kristallstruktur einer polikristallinen Probe bestimmt werden. Die an den Netzebenen gebeugten Strahlen ergeben einen Kegelmantel, dessen Öffnungswinkel dem Abstand der betreffenden Netzebenen entspricht. Hierdurch ist eine Rekonstruktion der Kristallstruktur möglich. Ist diese bekannt, so kann im Fall kubischer Materialien die Gitterkonstante nach Gleichung 2.16 berechnet werden.

$$\sin^2\Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \tag{2.16}$$

Hierin ist Θ der Winkel, unter dem die Reflexe erscheinen, a die Gitterkonstante, λ die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung und hkl die Millerschen Indices.

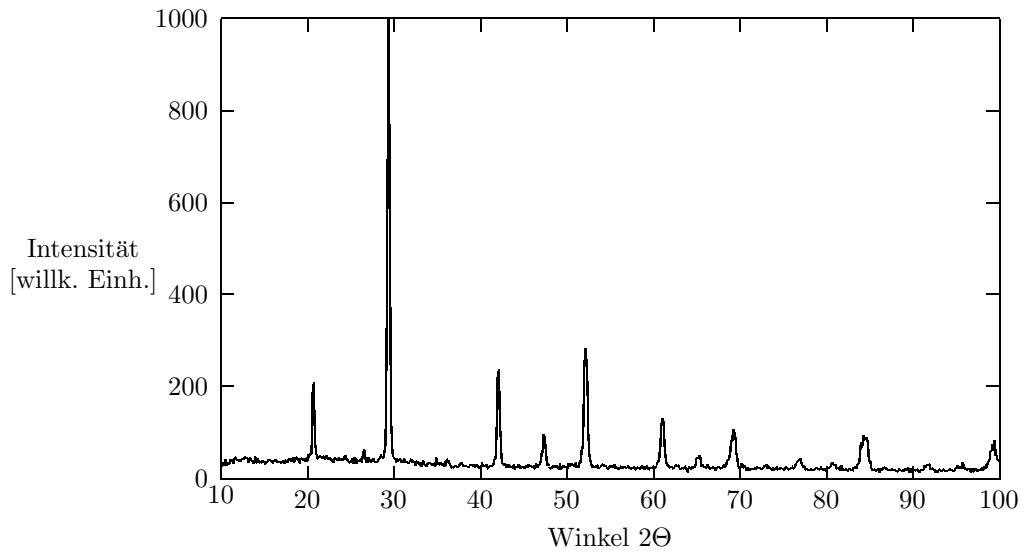


Abbildung 2.17: Diffraktogramm einer $Ba_xK_{1-x}BiO_3$ Pulverprobe, gemessen mit $Cu_{K\alpha}$, $\lambda = 0,15406$ nm.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie groß ist die Gitterkonstande der $Ba_xK_{1-x}BiO_3$ Pulverprobe (s. Abb. 2.17 und Tab. 2.3)?

Die Reflexlagen und -Indizierungen dieses Diffraktogramms sind in Tabelle 2.3 angeführt. $Ba_xK_{1-x}BiO_3$ besitzt eine kubische Provskitstruktur (Raumgruppe Pm3m; 221).

(1 0 0)	20,67	(2 2 0)	60,98	(3 2 1)	84,32
(1 1 0)	29,39	(2 2 1), (3 0 0)	65,12	(4 0 0)	91,70
(2 0 0)	42,05	(3 1 0)	69,12	(4 1 0)	95,40
(2 1 0)	47,30	(2 2 2)	76,84	(3 3 0), (4 1 1)	99,12
(2 1 1)	52,13	(3 2 0)	80,60		

Tabelle 2.3: Reflex-Indizierung und -Lage der Röntgenreflexe einer $Ba_xK_{1-x}BiO_3$ Pulverprobe.

2.8 Aperiodische Ordnung

Die Bravais Gitter können nur 2, 3, 4 oder 6 zählige Symmetrieachsen haben. 1982 wurde die Klasse der **Quasikristalle** entdeckt (Shechtman), die unter anderen eine fünfzählige Symmetrie hat. Seither stellen die Quasikristalle ein verwirrendes Puzzlespiel dar: Warum bilden Atome ein komplexes quasiperiodisches Muster anstelle einer regulären und sich wiederholenden Kristallanordnung?
Obwohl es keine Kristallstruktur mit periodisch wiederkehrender Ordnung gibt, wird in Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten eine langreichweitige Ordnung nachgewiesen, die die Grundlage für ein Beugungsmuster ist. Hierbei handelt es sich offensichtlich um eine langreichweitige aperiodische Ordnung. Mit dem sogenannten Penrose Muster gelingt es eine Fläche mit zwei Clustern zu bedecken, ohne daß sich die Cluster überlappen, oder Lücken zurück lassen.

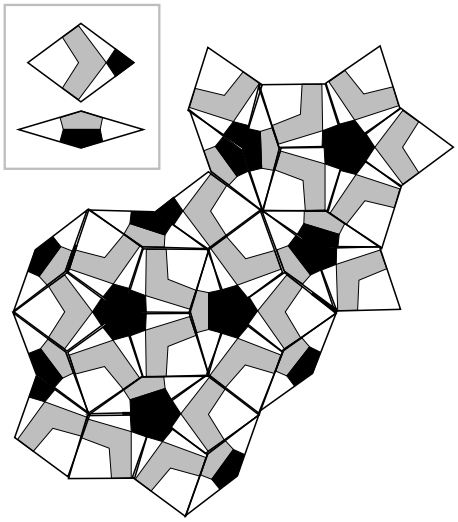
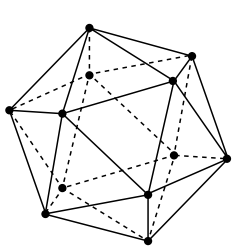
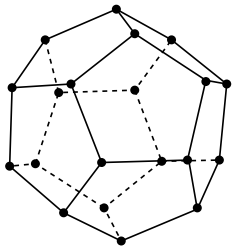


Abbildung 2.18: Zweidimensionales Penrose Muster mit fünf-zähligen Symmetrieelementen.

Darüberhinaus gibt es Strukturen, die in einer Ebene aperiodisch geordnet sind und in der dritten Dimension eine periodische Ordnung aufweisen. Auch im Dreidimensionalen gelingt es ein Volumen mit zwei unterschiedlichen Clustern lückenlos zu füllen, sodaß in allen Raumrichtungen eine aperiodische Ordnung entsteht. Die wohl bekanntesten Strukturen sind der Ikosaeder (links) und der Dodekaeder (rechts)





Einige Eigenschaften der Quasikristalle:

- Im Allgemeinen schlechte elektrische und thermische Leitfähigkeit (obwohl nur aus Metallen aufgebaut).
- Hart und spröde
- Geringe Reibung

Mit der Entdeckung der Quasikristalle ist eines der Dogmen der Festkörperphysik gefallen. Hierdurch ist ersichtlich, daß selbst die relativ alte Festkörperphysik keine abgeschlossene Naturwissenschaft ist.

3

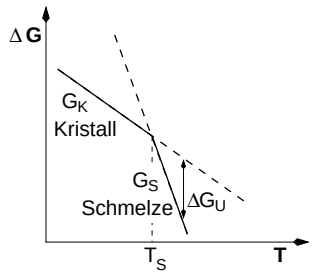
Kristallisation

Bisher wurden der atomistische Aufbau von Festkörpern behandelt. Offen blieb jedoch die Frage, wie man dahin gelangt. Diese Frage soll in diesem Kapitel geklärt werden.
Festkörper, gleich welcher Art, entstehen aus Schmelzen, in Sonderfällen gehen sie auch aus Reaktionen anderer Festkörper hervor. Zunächst wird eine **treibende Kraft** benötigt - und zwar in allen Fällen. Denn nur wenn der Zustand des Festkörpers energetisch günstiger als sein Ausgangszustand ist, wird er sich bilden. In der Regel ist die treibende Kraft durch eine Temperaturerniedrigung begründet. Eine von außen angelegte geringere Temperatur zwingt die Schmelze diese anzunehmen, bis sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Darüberhinaus ist es genauso möglich aufgrund der Änderung anderer Potentiale, wie zum Beispiel des äußeren Drucks, einer angelegten Spannung oder eines veränderten chemischen Potentials (und andere mehr) das System in ein neues Gleichgewicht zu überführen. Zur Bildung eines Festkörpers muß dann noch eine Grenze überschritten werden, die ihn entstehen läßt. Dies ist im Fall einer Temperaturerniedrigung die Schmelztemperatur. Man spricht von thermodynamischer **Überschreitung**.
Bei gegebenen äußeren Bedingungen ist immer der Zustand stabil, der das geringste thermodynamische Potential besitzt. Im Fall, da die Temperatur und der Druck gegeben sind muß die freie Enthalpie den geringsten Wert einnehmen. Da Phasendiagramme (s. nächstes Kapitel) stets Gleichgewichtsbedingungen kennzeichnen, die bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur beobachtet werden, ist die freie Enthalpie G von besonderer Bedeutung.

Zur Erinnerung:

freie Energie	$F = U - TS$	isotherme Prozesse
Enthalpie	$H = U + pV$	isobare Prozesse
freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	isotherme und isobare Prozesse
großkanonisches Potential	$\Phi = U - TS - \mu N$	isotherme Prozesse mit konstanter Teilchenzahl

Hierin ist: U - innere Energie; T - Temperatur; S - Entropie; p - Druck; V - Volumen; μ - chemisches Potential; N - Teilchenzahl



Am Schmelzpunkt müssen demnach die freien Enthalpien von Schmelze und Kristall gleich sein ($G_\mathrm{S} = G_\mathrm{K}$). Wird zunächst von einer linearen Änderung der freien Enthalpie ausgegangen, so erhält man qualitativ den nebenstehenden Verlauf. Oberhalb der Schmelztemperatur T_S hat die Schmelze die geringere freie Enthalpie und die Phase befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht; unterhalb von T_S befindet sich der Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht.
Kühlt man eine Schmelze unter die Schmelztemperatur ab, so resultiert dies in einer treibenden Kraft, die eine Kristallisation der Schmelze fordert. Diese treibende Kraft ist negativ oberhalb von T_S und erst unterhalb von T_S positiv. Diese treibende Kraft ist proportional zu der Differenz der beiden freie Enthalpie Kurven, die mit größer werdender Entfernung zur Schmelztemperatur größer wird.

$$\Delta G_\mathrm{U} = G_\mathrm{S} - G_\mathrm{K}$$

3.1 Keimbildung

Wird eine Schmelze unter die Schmelztemperatur abgekühlt, so stellt sich nicht spontan der feste Zustand ein. Dies liegt daran, daß sich ein fester Keim, also ein kleines Volumen mit kristalliner Anordnung von endlicher Größe durch thermische Fluktuationen bilden muß. Solche Fluktuationen kommen aufgrund thermisch verursachter Atombewegungen immer vor. Oberhalb der Schmelztemperatur ist der Keim grundsätzlich instabil, das heißt er löst sich schneller auf, als er wachsen kann. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes gibt es zwar eine treibende Kraft, die ein Wachstum des Keimes fordert. Da es aber auch bei diesen Temperaturen thermische Fluktuationen gibt, kommt es auch zu Auflöseprozessen, die den Keim verkleinern. Es gibt noch einen weiteren Beitrag, der einen Keim wieder aufzulösen versucht. Die Oberfläche eines Keimes liefert immer einen positiven Beitrag zur spezifischen Energie eines Objektes (γ). Bildet man einen Keim, so gewinnt man Volumenenergie aufgrund der Tatsache, daß das Volumen des Keimes eine geringere freie Enthalpie aufweist, als die umgebene Schmelze. Zum anderen muß Oberflächenenergie aufgewendet werden. Ein kleiner Keim kann in erster Näherung als rund betrachtet werden. Damit gilt für einen kugelförmigen Keim:

$$\Delta G_{\mathrm{K}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{\mathrm{U}} + 4\pi r^2 \gamma \tag{3.1}$$

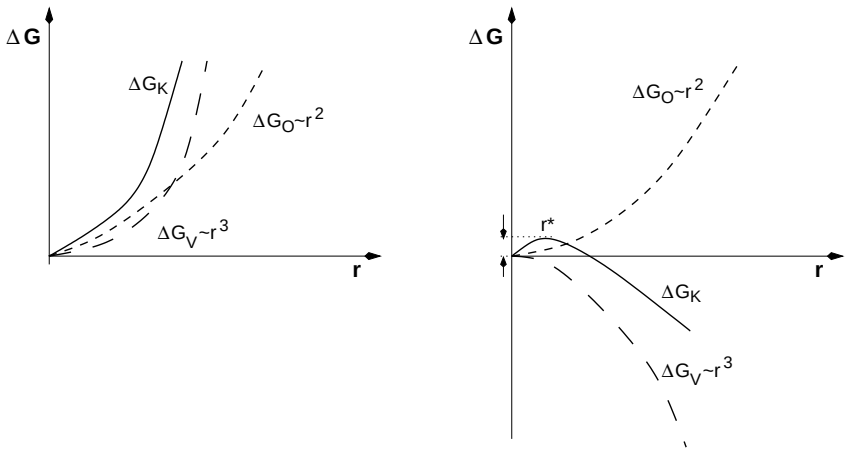


Abbildung 3.1: Freie Enthalpie und deren Oberflächen und Volumenanteil eines idealen kugelförmigen Keims für $T > T_{\mathrm{S}}$ (links) und $T < T_{\mathrm{S}}$ (rechts).

Für $T > T_{\mathrm{S}}$ ist $\Delta G_{\mathrm{U}} < 0 \rightarrow \Delta G_{\mathrm{K}}$ ist immer positiv. Jeder Keim zerfällt daher unter Energiegewinn. Für $T < T_{\mathrm{S}}$ nimmt die freie Enthalpie eines Keimes erst ab einem kritischen Radius ab. Um diesen Wert zu bestimmen, wird das Maximum der freien Enthalpie bestimmt (Ableitung).

$$\frac{d(\Delta G_{\mathrm{K}})}{dr} = 0 \tag{3.2}$$

$$-4\pi r^2 \Delta \mathrm{G}_{\mathrm{U}} + 8\pi r\gamma = 0 \tag{3.3}$$

$$8\pi\gamma = 4\pi r \Delta G_{\mathrm{U}} \tag{3.4}$$

$$\frac{2\gamma}{\Delta G_{\mathrm{U}}} = r = r^* \tag{3.5}$$

Im Maximum der freien Enthalpie sind die chemischen Potentiale im Keim und in der umgebenen Phase gleich. Allerdings ist das Gleichgewicht labil, da sowohl eine Vergrößerung, als auch eine Verkleinerung des Keims eine Verringerung der freien Enthalpie des Systems bewirken. Erst größere Keime haben im Vergleich mit ihrer Umgebung (Grenzfläche) eine positive Energiebillanz und wachsen weiter.
Jeder Keim muß diesen Potentialwall überwinden. Man nennt dies auch Keimbildungsarbeit, sie entspricht einer Aktivierungsenergie für die Keimbildung, die durch thermische Fluktuationen aufgebracht werden muß. Damit hängen die ΔG_{K} und r^* Werte empfindlich von der Überschreitung ab. Sie sind für

kleine Überschreitungen unendlich groß und verringern sich mit zunehmender Temperaturerniedrigung unterhalb des Schmelzpunktes.

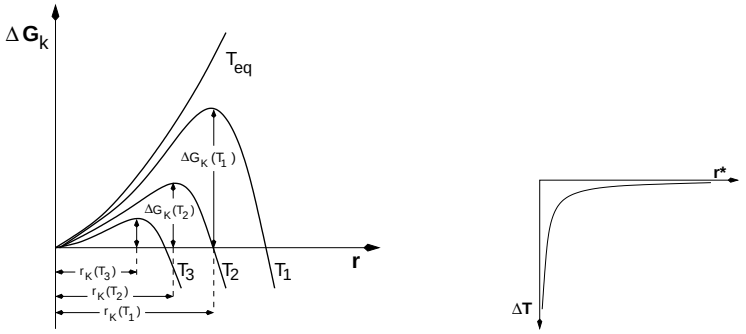


Abbildung 3.2: Freie Enthalpie eines Keimes in Abhängigkeit von der Temperatur $T_3 < T_2 < T_1 < T_S$ (links). Kritischer Keimradius in Abhängigkeit von der Unterkühlung (rechts).

Da die Keimbildung durch thermische Fluktuationen erfolgt kann man eine Keimbildungsgeschwindigkeit definieren:

$$\dot{N} \propto \exp\left[\frac{\Delta G}{kT}\right] \tag{3.6}$$

Da G stark von der Temperatur abhängt machen sich kleine Unterkühlungen in starken Änderungen von $\dot{N}$ bemerkbar.

Es wird zwischen **homogener Keimbildung** und heterogener Keimbildung unterschieden. Homogene Keimbildung findet in der Schmelze nach den eben beschriebenen Abläufen statt. Im Fall der **heterogenen Keimbildung** kann ein Teil der Oberfläche des Keimes durch die Tiegelwand, oder durch Schwebeteilchen in der Schmelze bereitgestellt werden. Hierdurch verringert sich die zur Keimbildung notwendigerweise aufzubringende Oberflächenenergie und der Keim kann leichter wachsen, als dies im homogenen Fall der Fall wäre. Es gilt:

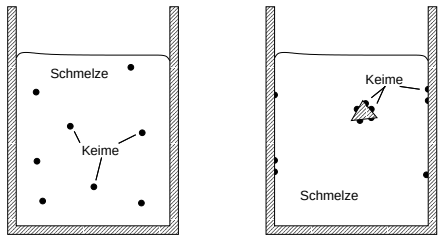
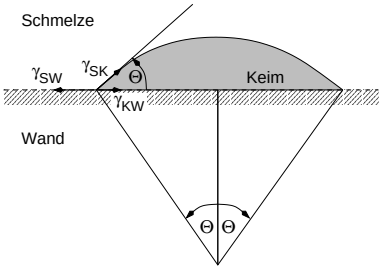


Abbildung 3.3: Schemata der homogenen (links) und heterogenen Keimbildung (rechts).

$$\Delta G_{\text{het}} = f \Delta G_{\text{hom}} \qquad ; f \leq 1 \tag{3.7}$$



Beispielsweise gilt für die Keimbildung an einer glatten Wand:

$$f = \frac{1}{4}(2 + \cos\Theta)(1 - \cos\Theta)^2$$

Θ - Benetzungswinkel. Ist dieser sehr gross geht $f \to 1$, was bedeutet, daß der Tropfen so gut wie nicht benetzt. Es liegt der Fall der homogenen Keimbildung vor. Ist der Winkel sehr klein, wird die gesamte Wand bekeimt $f \to 0$. Ist der Winkel gerade $\theta = 90°$ so wird $\cos\Theta = 0$ und $f = 1/2$. In diesem Fall ist die Gestalt des Keimes an der Wand gerade eine Halbkugel. Im Vergleich zu einem homogenen Keim muß nur die Hälfte an Oberflächenenergie aufgebracht werden.

Wenn bei der Kristallisation von spontaner Keimbildung ausgegangen wird kommt es bei der Einkristallzüchtung zu einer Reihe von Problemen. Zunächst muß eine relativ große Überschreitung hergestellt werden, die Keimbildung setzt dann aber sehr vehement und mit einer unerwünscht großen Anzahl von

Keimen ein, die nicht schnell genug zurückgenommen werden kann. Die Schmelze kristallisiert an vielen Stellen gleichzeitig. Eine Möglichkeit, dies Problem in den Griff zu bekommen, besteht darin, die Schmelze nur an einem Punkt zu unterkühlen. Bei der *Czochalski*-Methode wird ein kalter Keimkristall in die Schmelze eingetaucht, an dem die Kristallisation erfolgt. Dieser Keim wird langsam wieder aus der Schmelze hinausgezogen; an ihm wächst der Kristall. Durch den Einsatz eines solchen Impfkristalls kann die spontane Keimbildung in der Schmelze unterdrückt werden. Durch den Impfkristall kann auch die Wachstumsrichtung und -kinetik vorgegeben werden. Allerdings muß dafür Sorge getragen werden, daß der Impfkristall nicht beim Eintauchen in die Schmelze aufgelöst wird. Wenn es möglich ist verwendet man daher gerne isostrukturelle Kristalle mit höheren Schmelzpunkten. Eine andere Möglichkeit besteht in der Auslese der wachsenden Keime. Dies kann am wirkungsvollsten durch eine Verjüngung des für die wachsenden Kristalle zu Verfügung stehenden Querschnitts erfolgen.

3.2 Kristallwachstum

Nach der Bildung eines stabilen Keimes wächst dieser durch die Anlagerung weiterer Bausteine weiter. Da die Energie der Oberfläche des wachsenden Kristalls von der Kristallographischen Richtung abhängt, versucht das System seine Energie so gering wie möglich zu halten, indem die Oberfläche mit höherer Energie so gering wie möglich gehalten wird.

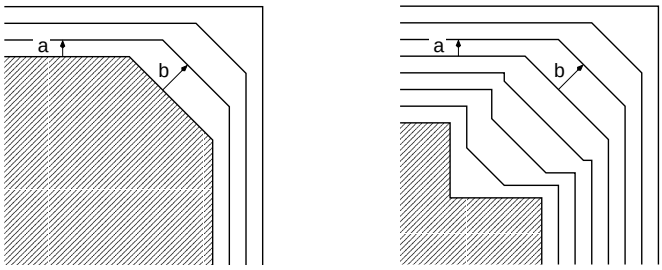


Abbildung 3.4: Kristallwachstum auf einer Fläche geringer Energie; sie wird schneller bedeckt, als der Kristall in andere Richtungen (z.B. senkrecht dazu) wachsen kann.

Die Oberfläche wird von den langsam wachsenden Ebenen gebildet, denn die schnell wachsenden Ebenen verschwinden im Laufe der Zeit.
Das wohl bekannteste Modell für das Kristallwachstum stammt von *Kossel* und *Stranski*. Nach diesem Modell gibt es für die Bausteine (Atome / Moleküle) an den Oberflächen eines Kristalls verschiedene Positionen, die durch unterschiedliche Bindungsenergien gekennzeichnet sind.

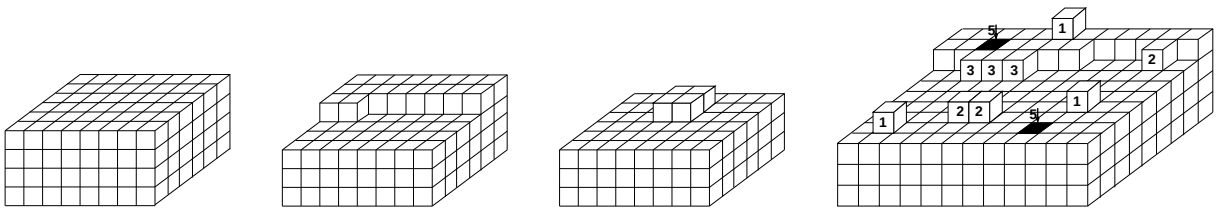
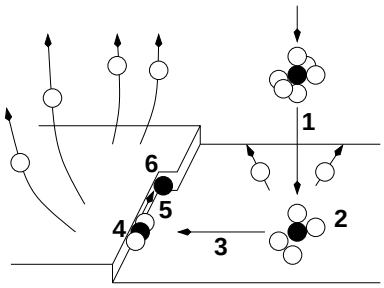


Abbildung 3.5: Zum Modell von Kossel und Stranski: Verschiedene Stadien des Flächenwachstums einer Oberfläche (von links nach rechts: vollständige Fläche - Wachstum von Rand - Wachstum von Nukleationszentren auf der Oberfläche) sowie verschiedene Lagen auf der Oberfläche eines Kristalls gekennzeichnet durch ihre Bindungsenergien.

Die Abtrennarbeit, die aufgewendet werden muß, um einen Baustein aus dem Kristallverbund abzutrennen, hängt empfindlich von seiner Position ab, was sich aus Unterschieden in der Anzahl und Anordnung der Nachbarn für die einzelnen Positionen erklärt. Von Besonderer Bedeutung ist hierbei die **Halbkristalllage**. Beim Aufbau eines Kristalls werden fast alle Bausteine über solche Halbkristalllagen angelagert. Der Energiegewinn beim Anlagern eines Bausteines in ein Loch ist größer als der Gewinn bei der

Anlagerung auf einer Fläche. Hierdurch wird der Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht von einer kleinen Anzahl bestimmter Flachen $\{hkl\}$ begrenzt, die atomar glatt sind.
Dieses Modell gilt streng genommen nur bei $T = 0$, ohne thermische Fluktuationen, da die Entropie nicht berücksichtigt wurde. Bei endlichen Temperaturen kommt es zu einer atomaren Aufrauhung der Oberfläche. Dieser Sachverhalt ist auch schon in Modellen beschrieben, führt aber an dieser Stelle zu weit.



Der Einbau von Bausteinen in den Kristall läuft nach folgenden Schritten ab:

1. Transport der Bausteine zur Phasengrenze (durch Konvektion / Volumendiffusion).
2. Absorption auf einer atomar glatten Terrasse (evtl. mit 1. Desolvation beteiligter Atome).
3. Transport zur Stufe (Oberflächendiffusion).
4. Anlagerung an einer Stufe (mit 2. Desolvation).
5. Transport entlang der Stufe (Stufendiffusion) zu Halbkristalllage.
6. Einbau in die Stufe (mit 3. Desolvation).

Desolvation=Umwandlung des Zustandes der molekularen Bausteine

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen homogener und herterogener Keimbildung?
- Durch welche Flächen wird ein wachsender Kristall begrenzt und warum?

3.2.1 Einfluß der Erstarrungswärme

Die Gestalt der Körner in einer erstarrenden Schmelze wird im Wesentlichen durch die Abfuhr der Erstarrungswärme bestimmt. Diese kann entweder durch den wachsenden Kristall, oder durch die Schmelze abgeführt werden. Erfolgt die Wärmeabfuhr durch den Kristall, so ist der Temperaturgradient im Kristall größer, als in der Schmelze. Wächst dann ein Kristall an der Erstarrungsfront vor, so gerät er in ein Gebiet höherer Temperatur und bildet sich zurück. Auf diese Weise bleibt die Front eben und stabil.

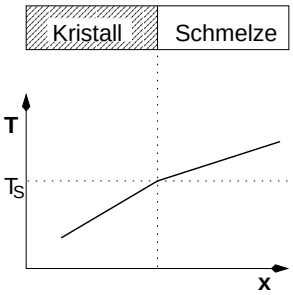


Abbildung 3.6: Temperaturverlauf an der Erstarrungsfront eines Kristalls bei Wärmeabfuhr durch den Kristall.

Wird die Wärme jedoch durch die Schmelze abgeführt, was der Fall ist, wenn die Schmelze bei der Erstarrung stark unterkühlt ist, so weist die Schmelze eine niedrigere Temperatur auf, als der Kristall. Man erhält eine Temperaturverlauf, wie er qualitativ in Abbildung 3.7 gezeigt ist.

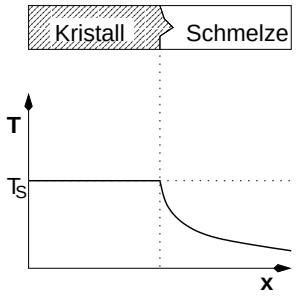


Abbildung 3.7: Temperaturverlauf an der Erstarrungsfront eines Kristalls bei Wärmeabfuhr durch die Schmelze.

Wächst in diesem Regime der Kristall über die Front hinaus, so wächst er sehr schnell weiter, da an ihm die kalte Schmelze kristallisiert. Es bilden sich lange und dünne Kristalle, die sich häufig in andere Richtungen weiter verzweigen. Diese Gebilde heißen Dendriten. In diesem Fall bewegt sich die Erstarrungsfront uneben und nicht stabil.

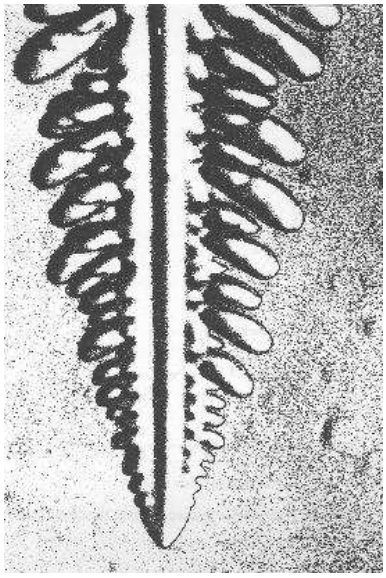


Abbildung 3.8: Strukturbildung eines wachsenden Dendriten (T. Wilke)

Einfluß von Fremdatomen

Fremdatome neigen bei der Erstarrung dazu, sich in der Schmelze anzureichern. Hierdurch wird die Erstarrungstemperatur weiter abgesenkt. In Legierungen besteht in der Regel ein endlicher Temperaturbereich, in dem Schmelze und Kristall nebeneinander im Gleichgewicht stehen. Auf diesen Sachverhalt wird im Zusammenhang mit den Phasendiagrammen im nächsten Kapitel eingegangen.

3.3 Erstarrung von Legierungen

Da es neben der Kenntnis über die Existenz und das Aussehen von Phasendiagrammen wichtig ist, diese auch lesen zu können, werden nun noch einige besondere Punkte bei der Erstarrung von mehrkomponentigen Schmelzen herausgestellt und danach im Detail auf die Phasendiagramme eingegangen. Da in Legierungen die Schmelze und eine feste Phase durch ein Homogenitätsgebiet, in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen, getrennt sind ist es wichtig zu verstehen, wie die Kristallisation einer festen Phase von Statten geht.

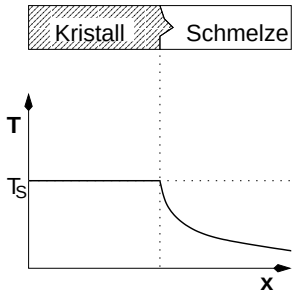


Abbildung 3.7: Temperaturverlauf an der Erstarrungsfront eines Kristalls bei Wärmeabfuhr durch die Schmelze.

Wächst in diesem Regime der Kristall über die Front hinaus, so wächst er sehr schnell weiter, da an ihm die kalte Schmelze kristallisiert. Es bilden sich lange und dünne Kristalle, die sich häufig in andere Richtungen weiter verzweigen. Diese Gebilde heißen Dendriten. In diesem Fall bewegt sich die Erstarrungsfront uneben und nicht stabil.

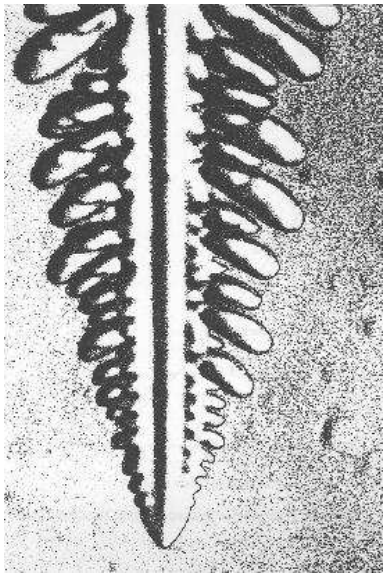


Abbildung 3.8: Strukturbildung eines wachsenden Dendriten (T. Wilke)

Einfluß von Fremdatomen

Fremdatome neigen bei der Erstarrung dazu, sich in der Schmelze anzureichern. Hierdurch wird die Erstarrungstemperatur weiter abgesenkt. In Legierungen besteht in der Regel ein endlicher Temperaturbereich, in dem Schmelze und Kristall nebeneinander im Gleichgewicht stehen. Auf diesen Sachverhalt wird im Zusammenhang mit den Phasendiagrammen im nächsten Kapitel eingegangen.

3.3 Erstarrung von Legierungen

Da es neben der Kenntnis über die Existenz und das Aussehen von Phasendiagrammen wichtig ist, diese auch lesen zu können, werden nun noch einige besondere Punkte bei der Erstarrung von mehrkomponentigen Schmelzen herausgestellt und danach im Detail auf die Phasendiagramme eingegangen. Da in Legierungen die Schmelze und eine feste Phase durch ein Homogenitätsgebiet, in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen, getrennt sind ist es wichtig zu verstehen, wie die Kristallisation einer festen Phase von Statten geht.

Kristallisiert man aus einer Schmelze bei einer festen Temperatur eine feste Phase aus, so haben Schmelze und feste Phase eine nominell unterschiedliche Zusammensetzung, nämlich diejenige, an denen die Konode bei der Temperatur die Solidus- beziehungsweise Liquiduslinie durchstößt. Im Zusammenhang mit der Kristallisation wurde bereits die Problematik des Wärmeflusses besprochen. An dieser Stelle tritt noch das Problem der Diffusion hinzu, da es zwischen Schmelze und fester Phase einen Konzentrationsunterschied gibt, Auf Diffusionsprozesse wird später noch einmal genauer eingegangen; an dieser Stelle betrachten wir die isotherme Diffusion mit konstanten Diffusionskoeffizienten. Die Diffusion ist die Voraussetzung für die Beschreibung der Kinetik von Festkörperreaktionen, wobei eine inhomogene Konzentrationsverteilung Voraussetzung für die Diffusion ist. Diese ist zugleich die treibende Kraft.

$$j_{\mathrm{D}} = -D\frac{dx}{dr} \tag{3.8}$$

j_{D} - Diffusionsstrom; D - Diffusionskonstante; $\frac{dx}{dr}$ - örtliche Änderung der Konzentration. Dies ist das sogenannte erste Ficksche Gesetz.

Wenn die Wärme durch den Kristall abgeleitet wird ergibt sich ein Temperaturverlauf, wie er in den rechten Teilbildern von Abbildung 3.9 für verschiedene Diffusionszustände gezeigt wird. Die gestrichelten Linien geben den Temperaturverlauf an der Erstarrungsfront beim Durchlaufen der Front wieder. Die gepunktete Kurve gibt die Liquiduslinie der Schmelze wieder, die sich gemäß des Zustandsdiagramms (oben) mit der Zusammensetzung ändert. In den linken Bildern ist der Konzentrationsverlauf in der festen Phase und der Schmelze bei der angegebenen Position der Erstarrungsfront als durchgezogene Linie gezeichnet. Die gestrichelten Linien geben die Zusammensetzung von Kristall und Schmelze an der Erstarrungsfront an. Von oben nach unten aufgetragen sind diese Bilder für (1) beliebig schnelle Diffusion in Schmelze und Kristall, (2) für schnelle Diffusion in der Schmelze, aber praktisch keiner Diffusion in der festen Phase und schließlich (3) der stationäre Zustand, der weder im Kristall noch in der Schmelze eine endliche Diffusion aufweist.

Verläuft die Diffusion in beiden Phasen sehr schnell, so haben beide Phasen zu jedem Zeitpunkt ihre Gleichgewichtszusammensetzung. Ist die Diffusion nur in der festen Phase gehemmt, so kommt es nur in der Schmelze zum Konzentrationsausgleich und die Schmelze reichert sich mit fortschreitender Erstarrung an Legierungsatomen bis weit über die Grenze x_2 hinaus an. Nach Abschluß der Erstarrung verbleibt ein Konzentrationsgradient im Kristall. Ist die Diffusion in beiden Phasen stark eingeschränkt, werden die Legierungsatome, die nicht in den Kristall eingebaut werden, zwar an die Schmelze abgegeben, verbleiben aber an der Erstarrungsfront, wo sie sich immer weiter anreichern, während die Schmelze in weiterer Entfernung zur Erstarrungsfront in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung erhalten bleibt. An der Schmelze kann sich die Konzentration bis maximal x_2 anreichern, da dann der Kristall mit x_0 erstarrt und damit die Schmelze von x_0 auf x_2 angereichert wird.

Die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich in dem dünnen Bereich, in dem die Fremdatome vorliegen, sehr stark und entsprechend stark steigt die Liquidustemperatur, wie es im Diagramm ersichtlich ist, von T_2 auf T_1. Wenn dieser Anstieg größer als der tatsächliche Temperaturgradient in der Schmelze ist (ausgezogene Linie) dann ist die Temperatur kurz hinter der Erstarrungsfront niedriger, als die Liquiduslinie der Schmelze mit der vorliegenden Zusammensetzung. In diesem Fall spricht man von **konstitutioneller Unterkühlung**, weil sie durch den zusammensetzungsabhängigen Zustand einer Legierung verursacht wird.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie verändert sich der Verlauf der Erstarrung in Legierungen im Vergleich zur Erstarrung von Elementen?
- Unter welchen Voraussetzungen kommt es zur konstitutionellen Unterkühlung?
- Warum kommt es bei der konstitutionellen Unterkühlung zur Bildung von Dendriten?

Entsteht nun eine Unregelmäßigkeit an der Erstarrungsfront und ragt diese vor, so wird sie von einem Gebiet der Schmelze umgeben, das kälter ist, als die der Zusammensetzung entsprechenden Gleichgewichtstemperatur. In diesem Fall kommt es zu schnellem Wachstum in die konstitutionell unterkühlte Zone. Dies kann nur durch einen sehr steilen Temperaturgradienten verhindert werden. Konstitutionelle Unterkühlung ist gewöhnlich eine Ursache von Dendritenbildung in Legierungen.

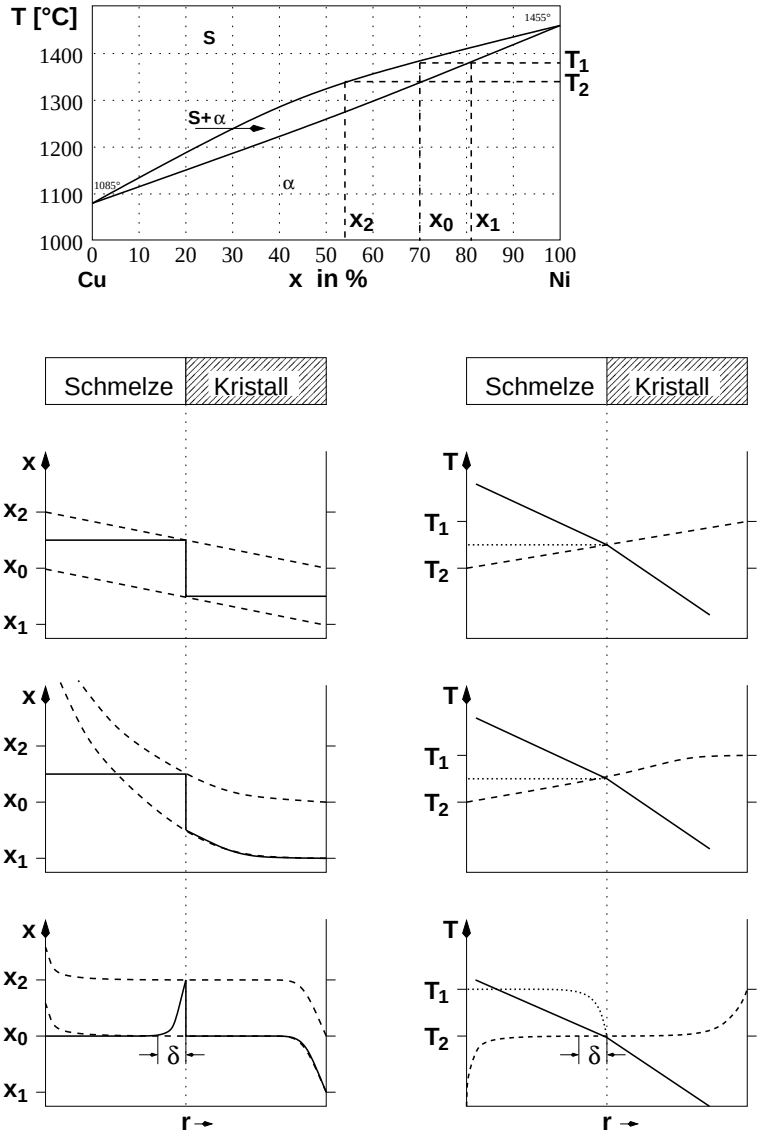


Abbildung 3.9: Konzentrations- (links) und Temperaturverlauf (rechte Teilbilder) für beliebig schnelle Diffusion in Schmelze und Kristall, schnelle Diffusion in Schmelze, aber langsamer im Kristall, sowie langsame Diffusion in Schmelze und Kristall (von oben nach unten). Durchgezogene Linien geben den Verlauf von Konzentration und Temperatur an der Front wieder, während die gestrichelten eine Funktion des Durchlaufens durch die Front sind.

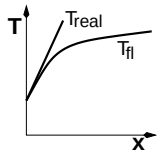
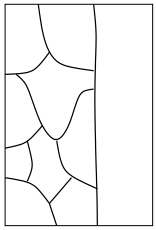
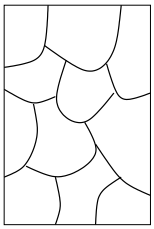
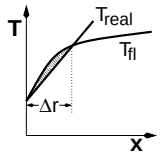
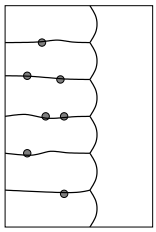
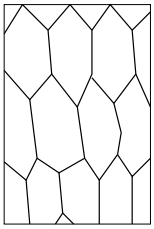
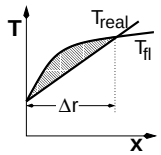
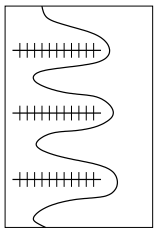
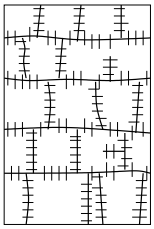
thermische Bedingungen	Ausbreitung der Front Schnitt	Ausbreitung der Front Draufsicht	Gefügeeigenschaften
			Nur reine Metalle und steile Temperaturgradienten machen dies möglich. Erstarrung als Einkristall /vielkristallines Gefüge, keine Mikroseigerung.
			Zellstruktur entsteht bei geringen Verunreinigungen, die sich auf Zellgrenzen anlagern. Im Allgemeinen schlechte Zähigkeit, nur bei gerichteter Erstarrung gut in Richtung der Achsen der Zellen.
			Dendriten entstehen bei hohem Gehalt an Verunreinigungen oder Legierungselementen. Zuerst erstarren Dendritenskelette mit von der Restschmelze abweichender Zusammensetzung. Im Allgemeinen schlechte mechanische Eigenschaften.

Tabelle 3.1: Ausbildung der Erstarrungsfront und der Gefügeart in Abhängigkeit von der Größe der konstitutionellen Unterkühlung

4

Reale Zustandsdiagramme und ihre Interpretation

4.1 Grundlagen

Was zu beachten ist, wird hier anhand einer kurzen Wiederholung dargestellt - die grundlegenden Begriffe binärer Systeme:

- ▷ Aufbau einer Legierung (Komponenten, Gefüge, Phasen)
- ▷ Zustand einer Legierung (Gleichgewichtszustand, Zustandsvariable)
- ▷ Zustandsdiagramm einer Legierung (Zustandspunkte, Phasenräume, Hebelgesetz)
- ▷ Abkühlverhalten einer Legierung (Wege der Zustandspunkte ohne Phasenreaktion, sowie mit Zwei- und Dreiphasenreaktionen
- ▷ Gefüge einer Legierung

für alle Systeme
- eutektisch
- peritektisch
- Mischungslücke
- vollst. mischbar

Reale Zustandsdiagramme werden oft sowohl durch den Massengehalt (Gewichts-Prozent) als auch durch den Stoffmengengehalt (Atom-Prozent) dargestellt.

$$\text{Massengehalt} = \frac{\text{Masse der Komponente A}}{\text{Gesamtmasse der Legierung}}; \qquad w_\mathrm{A} = \frac{m_\mathrm{A}}{m} \tag{4.1}$$

$$\text{Stoffmengengehalt} = \frac{\text{Anzahl der Atome der Komponente A}}{\text{Gesamtzahl der Atome in der Legierung}}; \qquad x_\mathrm{A} = \frac{n_\mathrm{A}}{n} \tag{4.2}$$

Umrechnung:
Komponenten: A, B — Stoffmenge der Komponente: n_A, n_B — Stoffmenge der Legierung: $n = n_\mathrm{A} + n_\mathrm{B} = \sum_i n_i$ — Stoffmenge der Komponente: $x_\mathrm{A} = \frac{N_\mathrm{A}}{n}$ — Atomgewicht eines Atoms der Komponente: a_A, a_B — Molgewicht: $a_\mathrm{A}N_\mathrm{A}$, $a_\mathrm{B}N_\mathrm{B}$ — Masse aller Atome A: $m_\mathrm{A} = a_\mathrm{A}N_\mathrm{A}n_\mathrm{A} = a_\mathrm{A}N_\mathrm{A}x_\mathrm{A}n$ — Gesamtmasse aller Atome: $m = a_\mathrm{A}N_\mathrm{A}x_\mathrm{A}n + a_\mathrm{B}N_\mathrm{B}x_\mathrm{B}n$ — Massengehalte der Komponente: $w_\mathrm{A} = \frac{m_\mathrm{A}}{m}$

$$w_\mathrm{A} = \frac{a_\mathrm{A}x_\mathrm{A}}{a_\mathrm{A}x_\mathrm{A} + a_\mathrm{B}x_\mathrm{B} + \ldots}$$

$$x_\mathrm{A} = \frac{w_\mathrm{A}/a_\mathrm{A}}{w_\mathrm{A}/a_\mathrm{A} + w_\mathrm{B}/a_\mathrm{B} + \ldots}$$

Je stärker die Atommassen der Komponenten voneinander abweichen, um so unterschiedlicher sind die Skalen von Atom- und Masseprozent. Abbildung 4.1 zeigt das Phasendiagramm Sn-Pb als ein Beispiel für ein typisches eutektisches Phasendiagramm. Angegeben sind ausgezeichnete Temperaturen, das sind die Schmelztemperatur von (reinem) Sn (232°C), von (reinem) Pb (327°C) sowie die eutektische Temperatur

(183°C). Darüberhinaus sind ausgezeichnete Konzentrationen in Atomprozent angegeben, wobei in Klammern die Werte für Gewichtsprozent angegeben sind. Diese Konzentrationen bezeichnen die maximale Löslichkeit von Pb in (Sn) bei 1.45 at.-%Pb, die maximale Löslichkeit von Sn in (Pb) bei 71 at.-%Pb, sowie die eutektische Zusammensetzung bei 26 at.-%Pb. Selbstverständlich sind die schon bekannten Phasenräume mit angegeben.

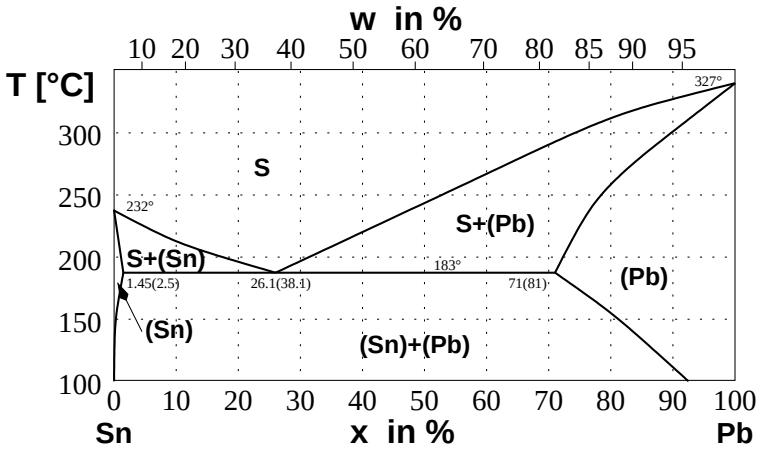


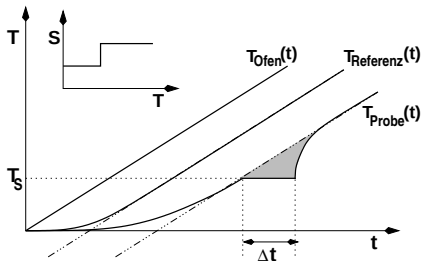
Abbildung 4.1: Sn-Pb-Phasendiagramm

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Phasen und Koponenten sind in Abbildung 4.1 dargestellt?

Ein geeignetes Experiment zur Ermittlung des Gleichgewichtszustandes ist die thermische Analyse. Hierbei wird die Temperatur der Probe in Abhängigkeit von einer Referenztemperatur (i. A. gleicher Probenhalter ohne Probe) und von der Rate der Temperaturänderung gemessen. Bei jeder Phasenreaktion wird eine gewisse Reaktionswärme umgesetzt, die zusätzlich abgeführt / hinzugeführt werden muß. Hierdurch wird zum Beispiel eine Abkühlung mehr oder weniger verzögert. Es treten zwei Fälle auf:

1. Phasenumwandlung bei einer Temperatur:
   Verzögerung der Abkühlung, bis die gesamte Reaktionswärme abgeführt ist. In diesem Fall muß die Reaktionswärme von der Probe abtransportiert werden, wodurch in der Rate die Referenztemperatur davonläuft. In der sogenannten Differenzthermoanalyse verursacht dieses Verhalten einen exothermen Peak. Bei Phasenübergängen bei einer Temperatur ändert sich die Entropie sprunghaft.



2. Phasenumwandlung in einem Temperaturintervall:
   (zum Beispiel bei dem Durchlaufen eines $S + \alpha$-Bereiches) Während des gesamten Intervalls erfolgt die Phasenumwandlung und verzögert die Abkühlung. Die Abkühlkurve wird flacher als die der Referenz verlaufen, sie läuft verzögert ab. Die Entropie verändert sich während der Umwandlung. In Differenzthermoanalyse-Kurven wirkt sich dieses Verhalten in Kurven mit veränderter Steigung aus.

4.1.1 Die Phasenregel

Materie kann in drei Aggregatzuständen (Phasen) vorliegen: fest, flüssig und gasförmig. Generell existiert immer die Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, deren freie Enthalpie die geringste ist. In Abbildung 4.2 sind die freien Enthalpien der drei Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur für ein beliebiges System aufgetragen.

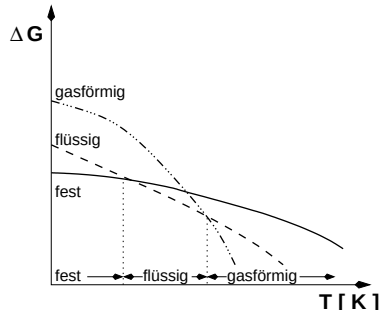


Abbildung 4.2: Freie Enthalpie der drei Aggregatzustände eines beliebigen Systems.

Bei hohen Temperaturen ist die freie Enthalpie der Gasphase am geringsten; dieser Zustand liegt im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Bei tiefen Temperaturen ist das Material fest. Der Existenzbereich der drei Phasen wird in erster Linie durch die charakteristischen Temperaturen festgelegt:

Schmelztemperatur : flüssig $\rightleftharpoons$ fest
Siedetemperatur : flüssig $\rightleftharpoons$ gasförmig
Sublinationstemperatur : fest $\rightleftharpoons$ gasförmig

Diese Temperaturen sind jedoch druckabhängig. Die Existenz einer Phase wird also im Druck-Temperatur-Phasendiagramm durch einen Bereich beschrieben.
Am Knotenpunkt (=Tripelpunkt) sind alle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Vom Tripelpunkt aus für steigenden Druck und Temperatur ist der Übergang flüssig $\rightleftharpoons$ gasförmig unstetig, bis der sogenannte kritische Punkt erreicht ist. Jenseits des kritischen Punktes verläuft der Übergang kontinuierlich.

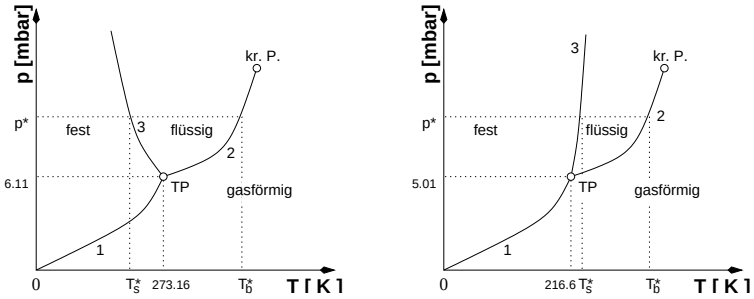


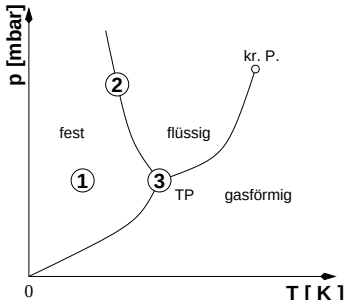
Abbildung 4.3: Druck-Temperatur-Phasendiagramme von Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2).

Die Existenzbereiche der Phasen im Gleichgewicht lassen sich qualitativ mit der **Gibbschen Phasenregel** beschreiben.

$$F = n - P + 2 \tag{4.3}$$

Hierin sind: F - Freiheitsgrade; P - Anzahl der Phasen; n - Anzahl der Komponenten.

- ▷ **Komponenten** sind die verschiedenen chemischen Elemente (Bausteine) aus denen das System zusammengesetzt ist.
- ▷ **Phasen** sind physikalisch einheitliche Substanzen, wobei die chemische Zusammensetzung nicht notwendigerweise einheitlich sein muß.
- ▷ Die **Freiheitsgrade** geben die Anzahl der Systemgrößen an, die unter bestimmten Bedingungen noch frei wählbar sind.



Im Einstoffsystem (n = 1) gilt:

$$F = -P + n + 2$$

① P=1 $\Rightarrow$ $F = -1 + 1 + 2 = 2$ (p und T sind frei wählbar)
② P=2 $\Rightarrow$ $F = -2 + 1 + 2 = 1$ (p oder T ist frei wählbar)
③ P=3 $\Rightarrow$ $F = -3 + 1 + 2 = 0$ (p und T sind fest vorgegeben)

Abbildung 4.4: Ausgezeichnete Punkte im Zustandsdiagramm von Wasser.

Da Schmelz- und Siedepunkt in Metallen nur schwach von dem äußeren Druck abhängen und der Druck in der Regel der Atmosphärendruck ist, wird die Gibbsche Phasenregel in der Form $F = n - P + 1$ ($p =$ konstant) verwendet, was in der Abbildung 4.4 einem isobaren Schnitt entspricht.

Das Aufschmelzen und Verdampfen bei konstantem Druck läßt sich recht einfach aus dem $p - T$-Phasendiagramm ermitteln. Man braucht lediglich bei dem gesuchten Druck eine horizontale Linie durch das Diagramm zu ziehen (isobarer Schnitt). Diese Linie ist das T-Zustandsdiagramm, die in Abbildung 4.5 aufgestellt gezeigt ist.

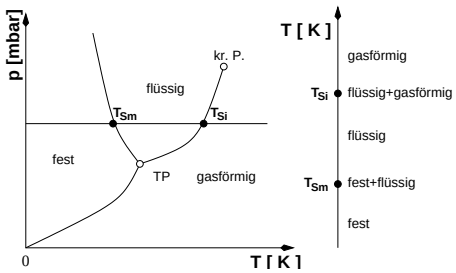


Abbildung 4.5: Zum isobaren Schnitt im Zustandsdiagramm.

4.1.2 Das Hebelgesetz

Führt man nun analoge Betrachtungen auch für die anderen Temperaturen zwischen T_2 und T_4 (Abb. 1.3) aus, dann ergeben sich im Zustandsdiagramm drei Bereiche: Einen Bereich einphasig flüssiger Zustände (S), der durch die sogenannte **Liquiduslinie** begrenzt wird, einen Bereich einphasig fester Zustände (α), der durch die sogenannte **Soliduslinie** begrenzt wird und zuletzt einen linsenförmigen Bereich zweiphasiger Zustände flüssig / fest zwischen Liquidus- und Soliduslinie.

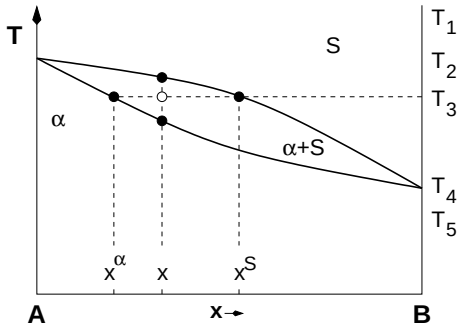


Abbildung 4.6: Zustandsdiagramm eines vollständig mischbaren Systems

Der zweiphasige Bereich bedeutet, daß ein System mit der summarischen Zusammensetzung x bei der Temperatur T_3 im Gleichgewicht aus einer flüssigen Phase (S) mit der Zusammensetzung x^S und einer festen Phase (α) mit der Zusammensetzung x^α besteht.

Diese Zusammensetzungen findet man, indem man bei der Temperatur T_3 horizontale Linien vom Punkt der Zusammensetzung x zu der Solidus- und Liquiduslinie zieht. Diese Linien heißen **Konoden**. Es ist trivial, daß bei einer konstanten Konzentration, die nicht einem reinen System entspricht ($x = 0$ oder $x = 1$), die Temperatur nicht festgelegt ist, bei der Schmelze und feste Phase im Gleichgewicht stehen; es gibt einen endlichen Schmelzbereich.
Bei einer gegebenen Temperatur T_3 sind die Zusammensetzungen x^α und x^S stets die gleichen für jede beliebige Zusammensetzung x zwischen x^α und x^S. Hierbei entfällt auf die Phase α ein Anteil

$$m^\alpha = \frac{x^S - x}{x^S - x^\alpha} \tag{4.4}$$

an der Gesamtmenge, während auf die Phase S der Anteil

$$m^S = \frac{x - x^\alpha}{x^S - x^\alpha} \tag{4.5}$$

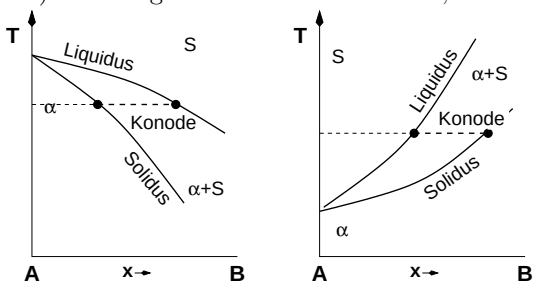
entfällt. Zwischen den Anteilen besteht die sogenannte **Hebelbeziehung**

$$\frac{m^\alpha}{m^S} = \frac{x^S - x}{x - x^\alpha} \tag{4.6}$$

Es gilt ja:

$$\begin{aligned} m &= m^\alpha + m^S \\ mx &= m^\alpha x^\alpha + m^S x^S \\ mx &= m^\alpha x + m^S x \\ m^\alpha(x - x^\alpha) &= m^S(x^S - x) \\ \frac{m^\alpha}{m^S} &= \frac{(x^S - x)}{(x - x^\alpha)} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned} \tag{4.6}$$

Diese Gesetzmäßigkeiten treffen auf alle Zweiphasengebiete zu, sie gelten also auch für das Mengenverhältnis von zwei festen Phasen. Generell gilt: je dichter eine mittlere Konzentration an der Liquiduslinie ist, desto größer ist der Anteil an flüssiger Phase im Gleichgewicht. Das Entsprechende gilt für eine Konzentration nahe der Soliduslinie. Der Name Hebelgesetz ist aus der Mechanik entliehen: Ein großer Anteil der einen Phase mit einem kurzen Hebel steht im Gleichgewicht, oder hält sich die Waage, mit einem kleinen Anteil der anderen Phase, die jedoch an einem langen Hebel hängt.
Die Konzentration der flüssigen Phase kann größer oder kleiner sein, als die der festen Phase. Entsprechend fällt die Liquiduslinie (und die Soliduslinie) mit steigender Konzentration ab, oder steigt an.



Zum Nachdenken:

- Wie groß sind die Anteile der Phasen, in die eine Sn – 60at.-%Pb-Legierung bei T = 250°C zerfällt (s. Abb. 4.1)?

4.1.3 Verlauf der Kristallisation

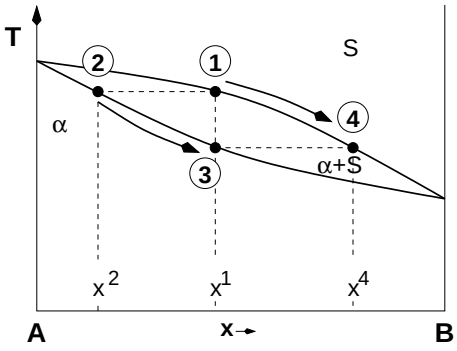


Abbildung 4.7: Verlauf der Erstarrung eines zweikomponentigen Systems

Ist eine flüssige Phase (S) der Zusammensetzung x^1 gegeben und überschreitet sie durch Abkühlung die Liquiduslinie beim Punkt ①, so entstehen Kristalle der Phase α entsprechend dem Punkt ② mit der Zusammensetzung x^2. In einem geschlossenen System verschiebt sich dadurch die Zusammensetzung der flüssigen Phase im Diagramm nach links. Um den Fortgang der Kristallisation aufrechtzuerhalten muß die Temperatur weiter herabgesenkt werden und der Zustand der flüssigen Phase verschiebt sich entlang der Liquiduslinie in Richtung Punkt ④. Der entsprechende Gleichgewichtszustand der Phase α, der den neu entstehenden Kristallen zukommt, verschiebt sich entlang der Soliduslinie in Richtung auf Punkt ③. Damit befindet sich aber die zuerst entstandene Kristallsubstanz nicht mehr im Gleichgewicht. Um das Gleichgewicht zu bewahren, muß sich auch die Zusammensetzung der vorher entstandenen Kristallsubstanz kontinuierlich entlang der Soliduslinie ändern, das heißt es muß ein ständiger Stoffaustausch zwischen der bereits ausgeschiedenen Kristallphase und der flüssigen Phase stattfinden. Unter diesen Umständen hat der letzte Tropfen der flüssigen Phase schließlich entsprechend dem Zustand ④ die Zusammensetzung x^4 und die gesamte kristalline Phase α entsprechend dem Zustand ③ wieder die ursprüngliche Zusammensetzung x^1.
Allerdings findet im Experiment oft der zur Einstellung des Gleichgewichts erforderliche Stoffaustausch mit der bereits kristallisierten Phase aus kinetischen Gründen nicht, oder nur unvollständig statt, sodaß die Kristallisation mit einer sogenannten **Seigerung** verbunden ist. Diese Seigerung geht dann über die Punkte ④ beziehungsweise ③ hinaus, wodurch die Phasen auch Zusammensetzungen aufweisen können, die lokal über die Grenzen von x^1 beziehungsweise x^4 hinausreichen.

4.2 Eutektische Systeme

Betrachten wir die Sn-Pb Legierung mit $x_{\mathrm{Pb}} = 50$ (at.-)% bei 150°C. Bei dieser Temperatur kann Zinn maximal 1% Blei lösen und Blei kann maximal 17% Zinn lösen. Die Legierung muß also in eine zinnreiche und eine bleireiche Phase aufspalten. Der Phasenzustandspunkt der (Sn)-Phase liegt nun im (Sn)-Phasenraum bei 150°C und maximaler Pb-Löslichkeit, also auf der (Sn)-Phasengrenze. Analoges gilt für die (Pb)-Phase.

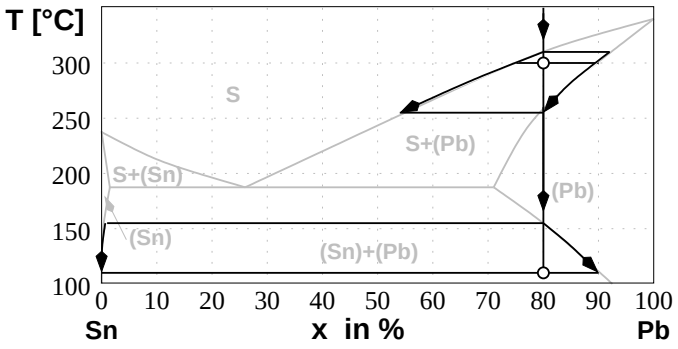


Abbildung 4.8: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten einer Sn − 80at.-%Pb-Legierung

Beim Abkühlen einer Sn − 80at.-%Pb-Legierung kommt es bei $T = 310°C$ zunächst zum Übergang in das S + (Pb)-Zweiphasengebiet. Entsprechend der Gleichgewichtsbedingung scheidet entlang der Konoden ein (Pb)-Mischkristall mit der Zusammensetzung Sn − 95at.-%Pb aus. Bei weiterer Abkühlung verschiebt sich die Konzentration der Schmelze entlang der Liquiduslinie und die Konzentration der ausgeschiedenen (Pb)-Mischkristalle verändert sich entsprechend dem Verlauf der Soliduslinie mit sinkender Temperatur. Je niedriger die Temperatur ist, um so größer wird der Sn-Anteil im Mischkristall. Dies geschieht bis bei $T = 260°C$ keine Restschmelze mehr vorhanden ist. Der Mischkristall sei an dieser Stelle homogen. Bei weiterer Abkühlung erreicht der Mischkristall $T = 160°C$, wo er erneut in eine Sn-reiche und eine Pb-reiche feste Phase aufspaltet. Bei der Abkühlung von 150°C bis zu 100°C ändern sich die Hebelarme der Konoden. Daher kommt es zu einer Phasenreaktion von (Pb) → (Sn).

Beim Abkühlen einer Legierung mit einer nominellen Zusammensetzung von Sn − 50at.-%Pb geschieht nun Folgendes: Es sei angemerkt, daß dieser Verlauf äquivalent für jede Zusammensetzung ist, deren Zusammensetzung zwischen den Konzentrationen von maximaler Löslichkeit der beteiligten Komponenten ineinander ist.

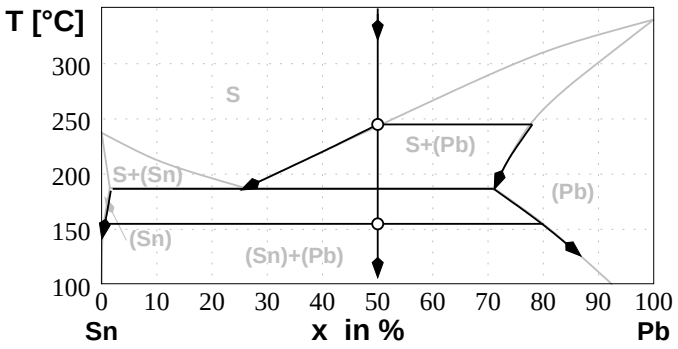


Abbildung 4.9: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten einer Sn − 50at.-%Pb-Legierung

Oberhalb der Liquiduslinie liegt die Schmelze einphasig vor. Sobald der Legierungszustandspunkt unter $T = 245°C$ fällt wird die Schmelze instabil und es scheidet sich der (Pb)-Mischkristall aus der Schmelze aus. Mit weiter sinkender Temperatur verändern sich die Konzentrationen von Schmelze und Mischkristall entsprechend der Vorgaben von Liquidus- und Soliduslinie, wobei sich ständig (Pb) aus der Schmelze ausscheidet. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel einer Sn − 80at.-%Pb-Legierung erreicht die Zusammensetzung des Mischkristalls nicht die nominelle Zusammensetzung der Legierung (der Verlauf der Soliduslinie schneidet nicht die $x_{\mathrm{Pb}} = 50\%$- Linie) und es

ZUM NACHDENKEN:

- Unterhalb welcher Temperatur(en) kommt es bei der Sn − 50at.-%Pb- bzw. Sn − 80at.-%Pb-Legierung zur Bildung der (Sn)-Phase?

wird nicht alle Schmelze in den (Pb)-Mischkristall umgewandelt. Bei $T = 183°C$ hat die Schmelze ihren tiefsten Punkt im Zustandsdiagramm erreicht ($x_{Pb} = 26\%$), aber zu diesem Punkt besteht die Legierung noch zu 47% aus Schmelzphase (Hebelgesetz!). Die noch in der Probe vorhandene Schmelze kann nicht weiter abgekühlt werden, sondern muß vollständig zerfallen; und zwar in die (Sn)- ud (Pb)-Phase. Diese Phasenreaktion endet erst mit dem vollständigen Zerfall der S-Phase. Dies ist die eutektische Reaktion, daher sagt man auch die Restschmelze erstarrt eutektisch. Nachdem diese Reaktion abgelaufen ist, sind nur noch (Sn) und (Pb) Mischkristalle vorhanden. Die Restschmelze nimmt knapp oberhalb der eutektischen Temperatur einen Anteil von 38% ein (Hebelgesetz). Diese Restschmelze erstarrt zu 65% in (Sn) und 35% in (Pb). Das Gesamtverhältnis in dem Gemisch beträgt bei $T = 183°C$ gemäß der Hebelbeziehung 70% (Pb) zu 30% (Sn). Wieder ändern sich die Hebelarme der Konoden bei sinkender Temperatur und es kommt zu der Reaktion (Pb) → (Sn). Aus den Pb-reichen Mischkristallen scheidet sich Sn aus, das sich an den Sn-reichen Mischkristallen anlagert. Bei $T = 100°C$ beträgt das Verhältnis im Gefüge 54% (Pb) zu 46% (Sn).

Jede Sn-Pb-Legierung zwischen 1.47at.-%Pb und 71at.-%Pb besitzt bei $T = 183°C$ drei stabile Phasen: S, (Sn) und (Pb). Dieser Dreiphasenraum ist zu einer Linie entartet.

Bisher wurden die Bezeichnungen (Pb) und (Sn) verwendet ohne sie zu erklären. Hierbei handelt es sich um die Bezeichnung für einphasige (!) Mischkristalle unter Angabe ihrer Hauptkomponente. Natürlich findet man in einem (Pb)-Mischkristalle Sn-Atome (sofern das zugrundeliegende Phasendiagramm das von Sn-Pb ist :-). Mischkristalle sind feste Lösungen von Atomen. Da die feste Phase in metallischen Werkstoffen kristallin ist, bezeichnet man diese als Mischkristalle. Entsprechend ihrer atomaren Anordnung unterscheidet man systematisch zwei Arten von Mischkristallen, nämlich die **interstitiellen** und die **substitutionellen Mischkristalle**. Bei interstitiellen Mischkristallen befinden sich die Legierungsatome auf Zwischengitterplätzen des Matrixgitters, während bei Substitutionsmischkristallen die Legierungsatome auf regulären Gitterplätzen sitzen. Interstitielle Mischkristalle sind dann typisch anzutreffen, wenn die Legierungsatome sehr viel kleinere Atomradien aufweisen, als die Matrixatome.

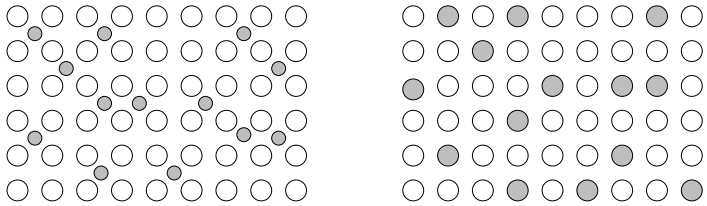


Abbildung 4.10: Formen der Mischkristallbildung interstitiell (links) und substitutionell (rechts)

4.2.1 Das Gefüge einer eutektischen Legierung

Anhand mehrere Zusammensetzungen soll nun die Bildung des Gefüges beim Abkühlen von Schmelzen eutektischer Systeme erklärt werden. Zunächst wird eine Sn – 60at.-%Pb-Legierung betrachtet.

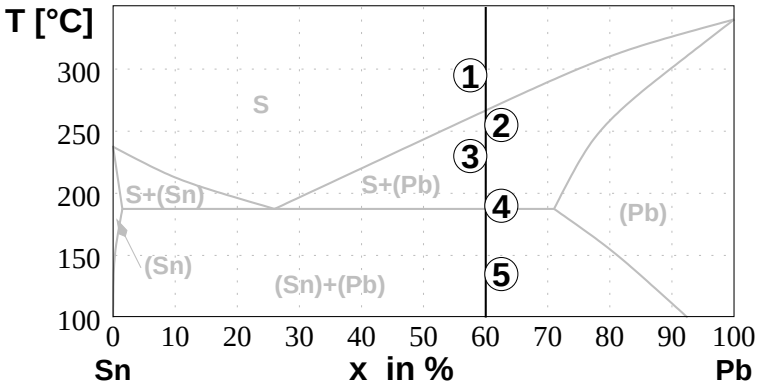


Abbildung 4.11: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten einer Sn – 60at.-%Pb-Legierung

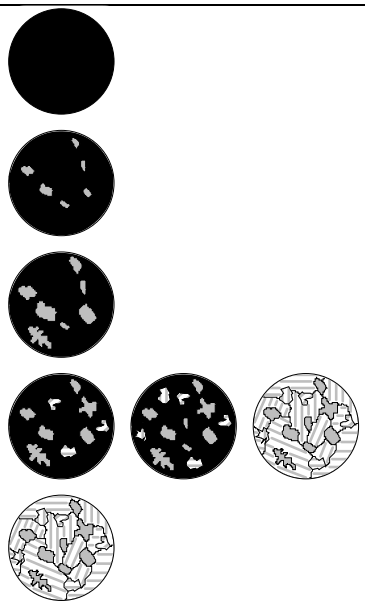
Oberhalb von 260°C ist die Legierung flüssig. Das Gefügebild zeigt einzig und alleine die Schmelzphase. ①

Unterhalb von 260°C beginnt die feste (Pb)-Phase aus der Schmelze auszuscheiden. Im Gefüge erkennt man die Schmelze und einzelne (Pb)-Mischkristalle (Primärkristalle). ②

Der Anteil der Kristalle wird mit weiter absinkender Temperatur entsprechend dem Hebelgesetz größer. ③

Ist die eutektische Temperatur erreicht wird keine weitere (Pb)-Phase mehr ausgeschieden. In einer gewissen Zeit erstarrt bei dieser Temperatur die restliche Schmelze eutektisch ④

Das eutektische Gefüge umgibt die zuerst erstarrten (Pb)-Mischkristalle. Das Gefüge selbst ist eine feinkörnige/lamellare Mischung aus (Sn) und (Pb) Kristallen. ⑤



Kühlt man eine Schmelze mit eutektischer Zusammensetzung ab, so liegt oberhalb der eutektischen Temperatur alleine die Schmelze vor. Bei der eutektischen Temperatur bildet sich das eutektische Gefüge ②, welches bis zu tiefen Temperaturen bestehen bleibt (s. Abb. 4.12).

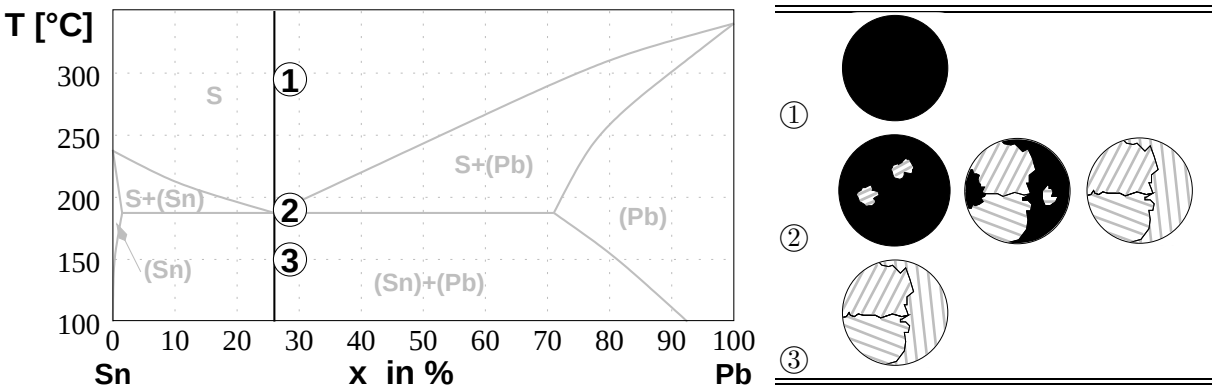


Abbildung 4.12: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer $\mathrm{Sn} - 26\mathrm{at.}\text{-}\%\mathrm{Pb}$-Legierung

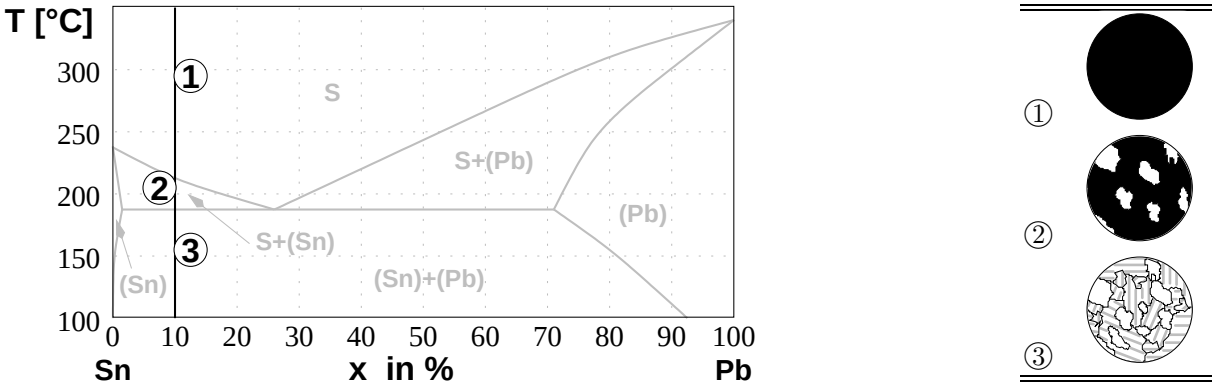


Abbildung 4.13: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer $\mathrm{Sn} - 10\mathrm{at.}\text{-}\%\mathrm{Pb}$-Legierung

ZUM NACHDENKEN:

- Wie äußert sich die Hebelbeziehung bei der Gefügeentwicklung?
- Wie entwickelt sich das Gefüge einer Sn – 80at.-%Pb-Legierung bei Abkühlung von 300°C auf 100°C?

Im Verhalten einer Sn – 10at.-%Pb-Legierung beobachtet man einen ähnlichen Ablauf, wie er für die Sn – 80at.-%Pb-Legierung beobachtet wurde. Der Unterschied liegt in der primären Ausscheidung der (Sn)-Phase. Man unterscheidet zwischen hypo- und hypereutektisch, je nachdem, ob die Zusammensetzung vor, oder nach der eutektischen Zusammensetzung liegt.

4.3 Kornseigerung

Abbildung 4.14 zeigt den Abkühlvorgang einer Sn-Pb-Legierung mit Sn – 80at.-%Pb im Zustandsdiagramm

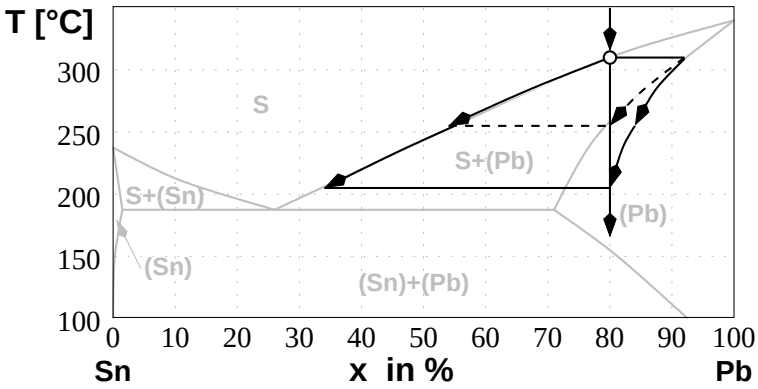


Abbildung 4.14: Sn-Pb-Phasendiagramm: Seigerung

Von 310°C bis 260°C läuft der Zustandspunkt der festen (Pb)-Phase entlang der Soliduslinie nach links (zu geringeren Pb-Gehalten hin) herunter. Die Phase wird daher also ständig zinnreicher und bleiärmer. Für ein aus der Schmelze kristallisierendes (Pb)-Korn bedeutet dies, daß es ständig seinen Komponentengehalt ändern muß. Aus der Schmelze müssen Sn-Atome in das Teilchen hinein diffundieren und Pb-Atome müssen umgekehrt aus dem Teilchen heraus. Dieser Prozeß benötigt Zeit und zwar um so mehr, je länger der Weg ist (und auch je größer das Korn wird). So stellt sich der Gleichgewichtszustand in der Mitte des Kornes langsamer als am Rand ein. Wird die Legierung zu schnell abgekühlt, so kann der eben beschriebene Austausch nicht vollständig stattfinden und die (Pb)-Körner sind in der Mitte bleireicher, als an ihren Oberflächen. Diese Erscheinung einer Konzentrationsänderung von Kornmitte zum Rand hin nennt man Kornseigerung. Sie tritt nur bei schneller Abkühlung auf.

Die Konzentrationsverschiebung im Korn bewirkt, daß mehr Blei in dem (Pb) Mischkristall gelöst ist, als es durch die Soliduslinie vorgegeben ist. Es wird also mehr Blei in den Kristall eingebaut, als es das Phasendiagramm zuläßt. Demzufolge ist noch Restschmelze vorhanden, obwohl bei der Temperatur von 260°C die Schmelze schon aufgebraucht sein müsste. Der Phasenzustandspunkt der Restschmelze läuft einfach entlang der Liquiduslinie weiter nach unten (und kann unter Umständen sogar das Eutektikum erreichen).

Der Zustand einer Legierung hängt aber nicht nur von den Zustandsvariablen ab, sondern auch in einem starken Maße von den Vorbedingungen, da thermodynamische Prozesse immer in endlicher Zeit ablaufen. In besonderen Fällen reicht die Zeit nicht aus, um einen Prozeß abzuschließen und die Probe ins Gleichgewicht zu überführen. Dies soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden: Bei $T = 183°C$ sind in einer Sn-Pn-Legierung mit $1,45$at.-%Pb die Pb-Atome in Sn gelöst. Kühlt man die Probe auf 100°C ab, so können praktisch keine Pb-Atome mehr in (Sn) gelöst werden ($\ll 0.1$at.-%Pb). Die Pb-Atome ballen sich zu mikroskopisch kleinen Inseln zusammen und befinden sich nicht mehr in Lösung, das heißt im Mischkristall. Dieser weist dann entsprechend der Thermodynamik eine wesentlich geringere Pb-Konzentration auf, als die Probe in ihrer Gesamtheit. Diese Pb-Körner bilden sich allerdings nur, wenn man die Pro-

be langsam genug abkühlt; geschieht dies hingegen schnell können sich die Atome nicht mehr zu Inseln zusammenballen, da ihre Beweglichkeit stark eingeschränkt ist. Die Atome bleiben an ihren Plätzen und das Gefüge, welches der Mischkristall bei $T = 183°C$ hat wird eingefroren.

Dies wirkt sich auch auf die Werkstoffeigenschaften aus. So weist eine langsam abgekühlte Legierung wesentlich höhere Festigkeits-Werte auf. Die Verformung eines Metalls erfolgt durch Abgleiten von Atomebenen aufeinander. Durch das Auftreten der Inseln von Fremdatomen (=Ausscheidungen) wird dieses Abgleiten erschwert; das Material wird härter. Die Härtungsmechanismen werden im zweiten Teil dieser Vorlesungsreihe im Detail besprochen.

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Voraussetzungen kommt es zur Kornseigerung?
- Bis zu welcher Konzentration kann eine Schmelze abgereichert werden,wenn die feste Phase eine Seigerung zeigt?

Das Verhalten einer Legierung, deren Zusammensetzung im einphasigen Bereich liegt zeigt nichts Spektakuläres.

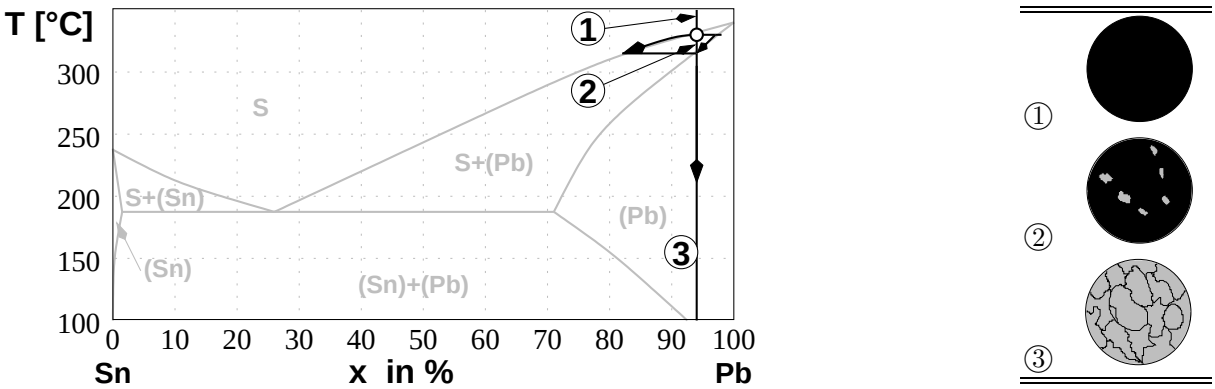


Abbildung 4.15: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Sn – 90at.-%Pb-Legierung

Zunächst kristallisiert ein Teil der Schmelze aus, sobald die Liquidustemperatur unterschritten ist und sobald die Solidustemperatur unterschritten ist liegt der einphasige feste Zustand vor.

4.4 Vollmischbare Systeme

Das in Abbildung 4.15 gezeigte wenig spektakuläre Verhalten wiederholt sich für Systeme mit vollständiger Mischbarkeit, wie es in Abbildung 4.16 am System Cu-Ni gezeigt wird.

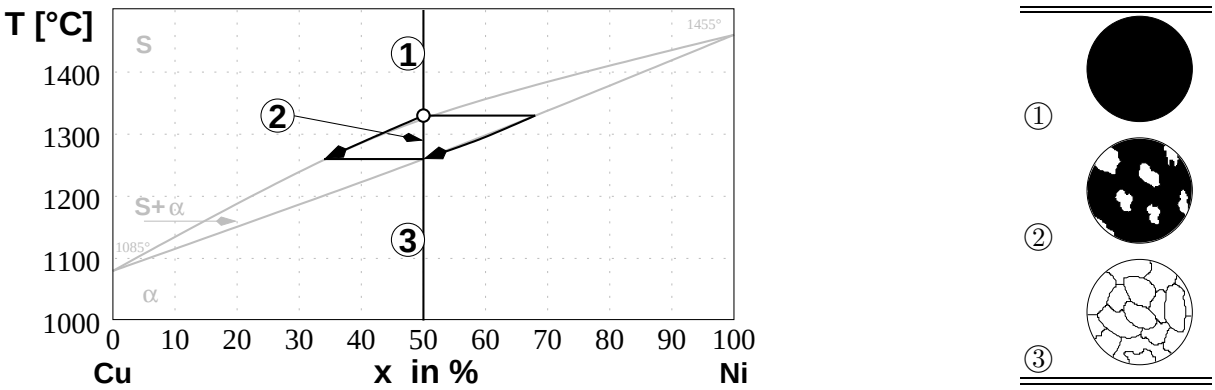


Abbildung 4.16: Cu-Ni-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Cu – 50at.-%Ni-Legierung

4.5 Systeme mit Mischungslücke

Wie bereits besprochen gibt es noch andere Formen von Zustandsdiagrammen mit vollständiger Löslichkeit der Komponenten. In Abbildung 4.17 berühren sich Solidus- und Liquiduslinie in einem Punkt mittlerer Konzentration. Als Beispiel ist das Au-Ni-Phasendiagramm gezeigt.

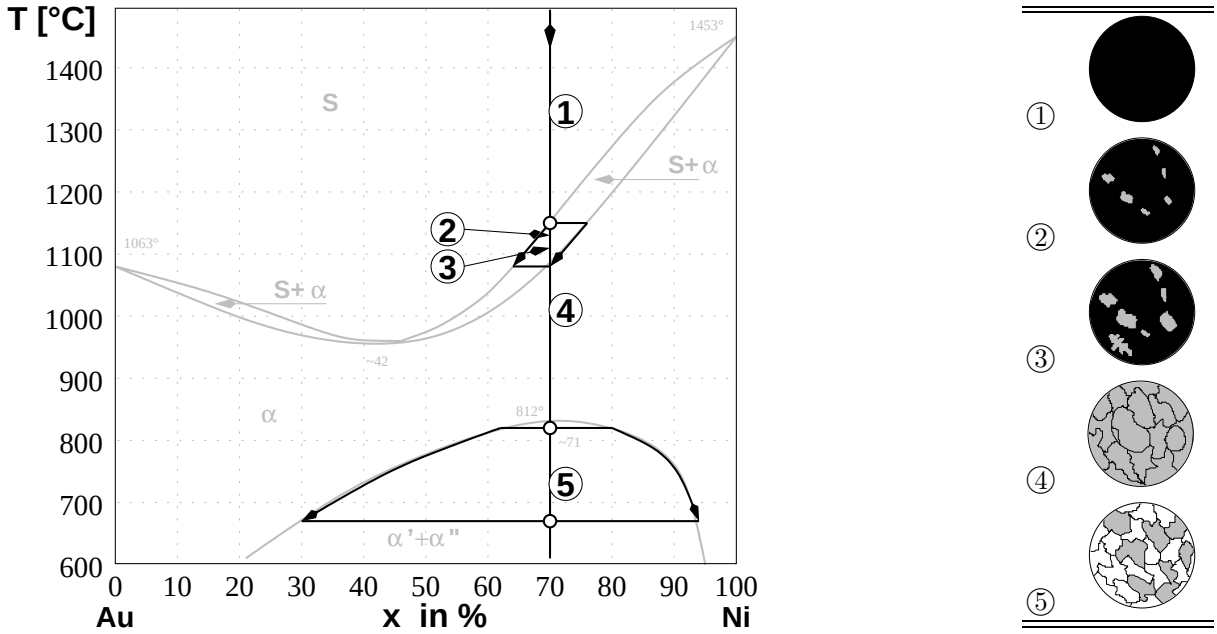


Abbildung 4.17: Au-Ni-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Au – 70at.-%Ni-Legierung

Dieses Au-Ni-Phasendiagramm ist gleichzeitig ein Beispiel für eine Mischungslücke in der festen Phase. Unterhalb von $T = 812°C$ sind die Komponenten nicht mehr in allen Konzentrationsbereichen mischbar; mit sinkender Temperatur nimmt der Bereich der Mischbarkeit immer mehr ab und die Mischungslücke weitet sich aus.

Beide Phasen werden α (also α' und α'') genannt, weil sie im Zustandsdiagramm zum gleichen Phasenraum gehören. Die Striche sollen ausdrücken, daß es sich trotzdem um zwei verschiedene Phasen handelt, da die jeweiligen Komponentengehalte verschieden sind. Diese Phasen bilden eine sogenannte kohärente Grenzfläche, da die Phasen praktisch keine unterschiedlichen Gitterparameter haben.

4.6 Peritektische Systeme

Im Fall von peritektischen Systemen kommt es genauso zur Bildung reiner Mischkristalle (Os) oder (Rh), wie es in Abbildung 4.18 gezeigt ist. Von besonderer Bedeutung ist nun die peritektisch gebildete Phase (Os) + (Rh). Peritektisch schmelzende Legierungen werden vor allem dann beobachtet, wenn die Schmelzpunkte der reinen Komponenten stark unterschiedlich sind.

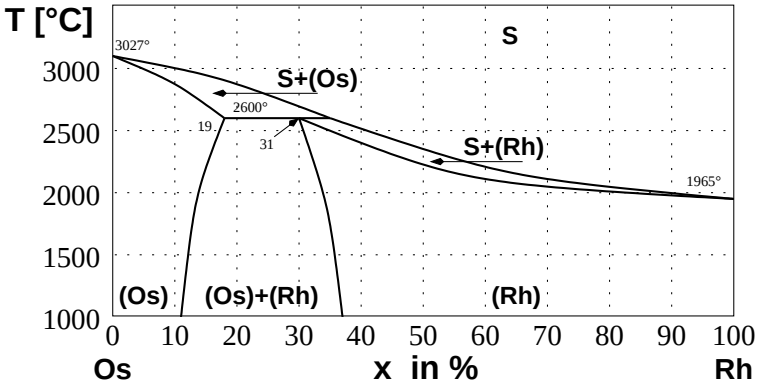


Abbildung 4.18: Os-Rh-Phasendiagramm: Ein Beispiel für ein (rein) peritektisches System

Die nun folgende Beschreibung der peritektischen Phasenbildung läßt sich jedoch einfacher für eine peritektisch schmelzende Phase durchführen, die nicht einen so ausgedehnten Existenzbereich bei der peritektischen Temperatur aufweist. Daher ist in Abbildung 4.19 das Au-Bi-Phasendiagramm gezeigt. Das sich an das Peritektikum bei 33at.-%Bi noch ein Eutektikum bei 81at.-%Bi anschließt, soll hier nicht weiter stören. Die Löslichkeit der Komponenten ineinander ist so niedrig, daß hier die (Au)-, (Bi)- und (Au_2Bi)-Phasen zu Strichen entartet sind.

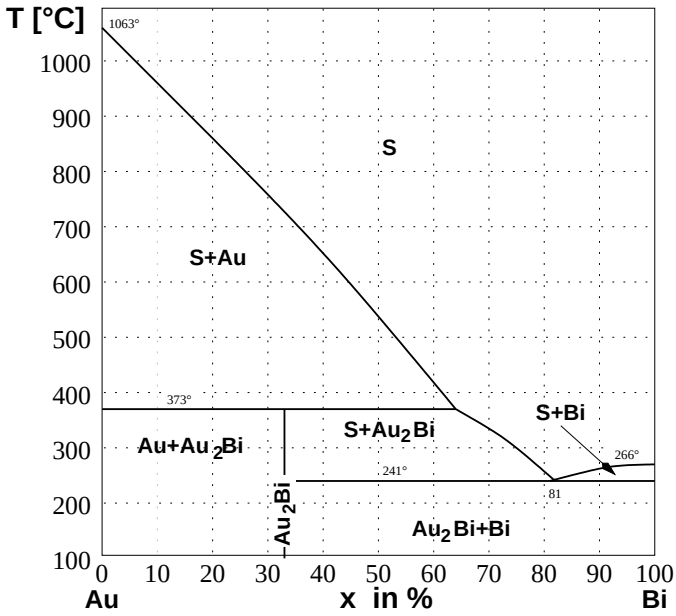


Abbildung 4.19: Au-Bi-Phasendiagramm

Die intermetallische Phase Au_2Bi zerfällt bei 373°C. Die von (Au) ausgehende Liquiduslinie überdeckt diese Phase, daher spricht man auch von peritektischer Überdeckung. Die Phase Au_2Bi kann nicht beim Aufheizen direkt in die Schmelze übergehen, sie zerfällt in eine feste (Au)-Phase und eine Au-ärmere Schmelze.

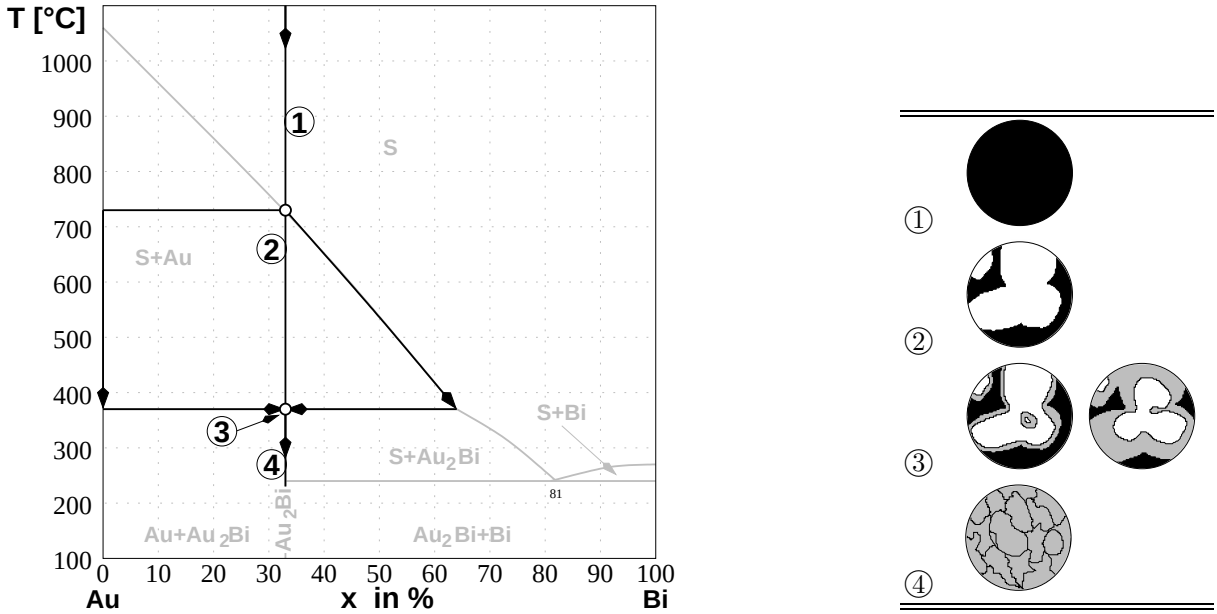


Abbildung 4.20: Au-Bi-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Au – 33at.-%Bi-Legierung

Der Abkühlvorgang einer Legierung mit Au – 33at.-%Bi verläuft entsprechend umgekehrt. Zuerst scheidet sich (Au) aus der Schmelze aus. Bei 373°C reagiert das bereits ausgeschiedene (Au) mit der Schmelze und bildet Au_2Bi. Erst wenn (Au) und die Schmelze vollständig verbraucht sind, ist die peritektische Reaktion abgeschlossen. Es liegt alleine Au_2Bi vor.
Im Folgenden werden die Abkühlungen zweier charakteristischer Au-Bi-Legierungen mit Au – 20at.-%Bi und Au – 40at.-%Bi besprochen. Dabei soll die peritektische Dreiphasenreaktion mit ihrem Einfluß auf das Gefüge erläutert werden.

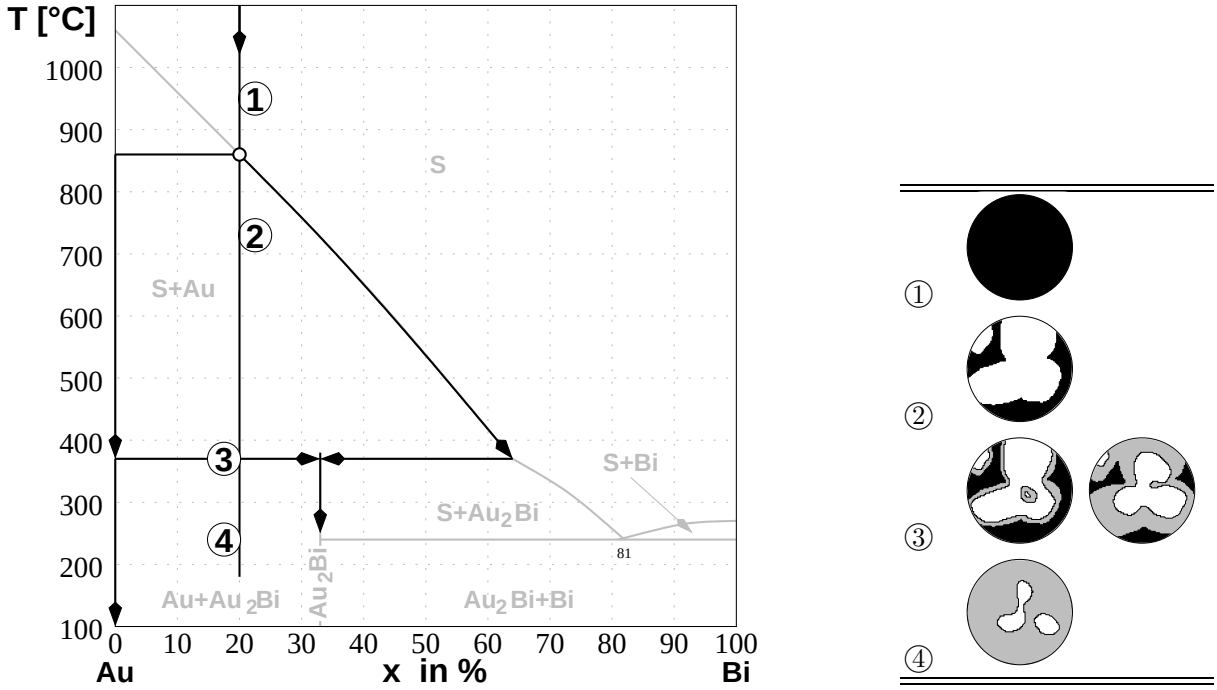


Abbildung 4.21: Au-Bi-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Au – 20at.-%Bi-Legierung

Unterhalb der Liquidustemperatur wird (Au) ausgeschieden, während der Abkühlung wächst die (Au)-Phase ständig. Bei 373°C wird die Au_2Bi-Phase stabil. Jetzt reagieren die Restschmelze und die (Au)-Phase miteinander und bilden Au_2Bi. Diese neue Phase entsteht dort, wo die S- und die (Au)-Phase sich berühren, das heißt die (Au)-Kristalle werden durch die Reaktion mit der Schmelze mit einer Au_2Bi-Schicht überzogen (in den Gefügebildern die graue Phase). Von diesem Überzug stammt auch der Name des Peritektikums (= das Herumgebaute). Mit fortschreitender Reaktion wächst die Au_2Bi-Phase auf Kosten der (Au)-Phase und der Schmelze. Erst wenn die Schmelze oder die (Au)-Phase verbraucht ist endet die peritektische Phasenreaktion. Im Fall der Au – 20at.-%Bi-Legierung liegt dann nur noch nicht umgewandelte/reagierte (Au)-Phase vor, während im Fall der Au – 33at.-%Bi-Legierung sowohl die Schmelze als auch die (Au)-Phase vollständig miteinander reagieren konnten und die peritektische Phase Au_2Bi gebildet haben. Läge die Zusammensetzung bei Au – 40at.-%Bi, so wäre die gesamte (Au)-Phase mit der Schmelze zu Au_2Bi reagiert, wobei in diesem Fall aber noch Schmelze übrig bliebe. Diese erstarrt dann eutektisch zu (Au_2Bi) und (Bi).

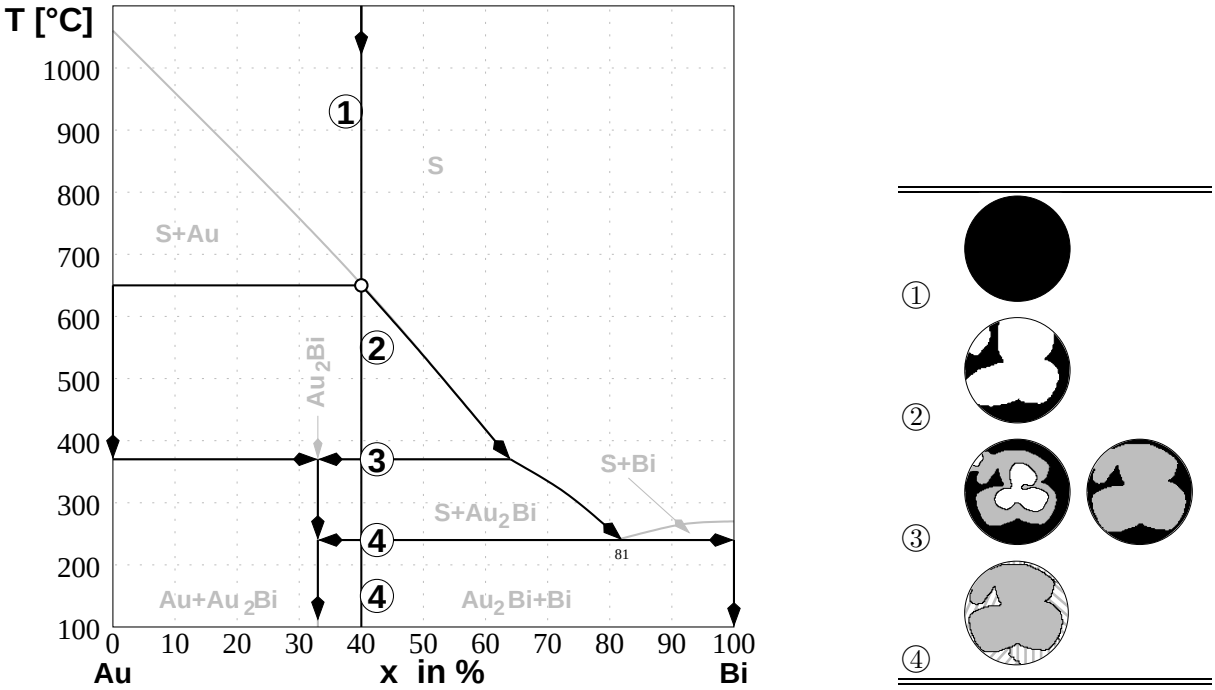


Abbildung 4.22: Au-Bi-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Au – 40at.-%Bi-Legierung

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Voraussetzungen kommt es zur Bildung des peritektischen Zustandsdiagramms?
- Wie entwickelt sich das Gefüge einer Os – 20at.-%Rh-Legierung (s. Abb.;4.18) bei Abkühlung und wie erfolgt der Verlauf der Kristallisation?

4.7 Allgemeine Systeme

Prinzipiell lassen sich die bisher gezeigten Abkühlverhalten auf alle anderen - auch wesentlich komplizierteren - binären Phasendiagramme übertragen. Als Beispiel ist in Abbildung 4.23 das Ag-Sn-Phasendiagramm gezeigt. Hier sind vier reine feste Phasen und die Schmelze zu erkennen: α, β, γ, $\beta-\mathrm{Sn}$ und S.

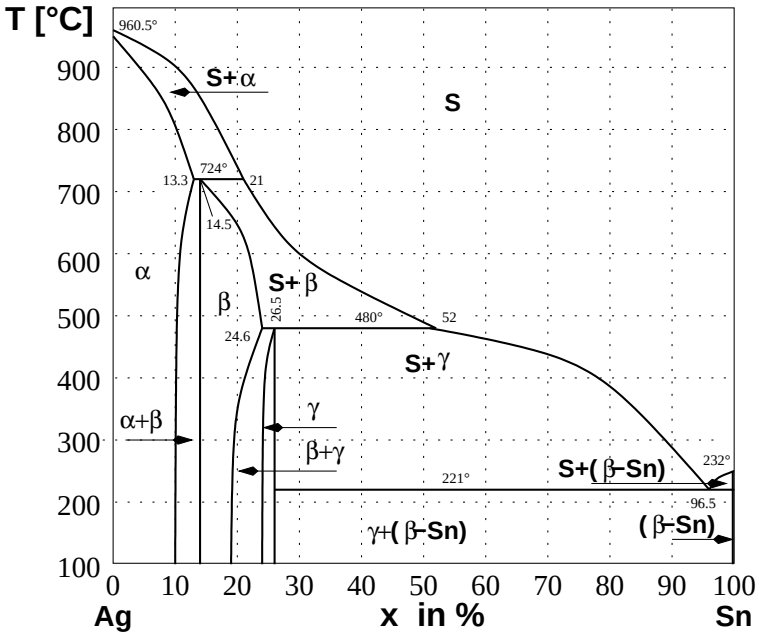


Abbildung 4.23: Ag-Sn-Phasendiagramm

α ist der (Ag)-Mischkristall, der sich oberhalb von 724°C aus der Schmelze herstellen läßt, vorausgesetzt die Sn-Konzentration in der Schmelze ist hinreichend klein. Der Erstarrungsverlauf entspricht in diesem Bereich dem einer vollständig mischbaren Legierung - aber nur in diesem Bereich! Unterhalb von 724°C wird die Phase β peritektisch gebildet. Dieser Verlauf ist von der Diskussion über peritektische Zustandsdiagramme, wie z. B. Au-Bi bekannt. Hierbei gilt lediglich zu beachten, daß nur über einen Ausschnitt des Phasendiagramms diskutiert wird, anstelle des gesamten Systems. In diesem Fall wird die peritektisch gebildete Phase β im Konzentrationsbereich $x_{\mathrm{Sn}} \leq 52$at.-% betrachtet.

Bei der Diskussion und Betrachtung von Schmelz- oder Erstarrungsvorgängen ist primär der Dreiphasenraum von Bedeutung. Dieser ist durch die horizontale Linie von $13,3$at.-% $\leq x_{\mathrm{Sn}} \leq 21$at.-% bei $T = 724$°C gegeben. In gleicher Weise findet man ein Peritektikum bei $24,6$at.-% $\leq x_{\mathrm{Sn}} \leq 53$at.-% bei $T = 480$°C, welches im Bereich von $T = 400$°C bis 600°C und von 20at.-%Sn bis 60at.-%Sn betrachtet wird. Die peritektisch schmelzenden Zusammensetzungen β, oder γ werden jeweils von zwei Phasen gebildet, nämlich α und S im Fall von β, sowie β und S im Fall von γ.

Man findet einen dritten Bereich, der das Phasendiagramm charakterisiert, nämlich das Eutektikum bei $96,5$at.-%Sn und $T = 221$°C. Wieder betrachtet man nur einen Ausschnitt; 25at.-%Sn $< x$ und $T < 480$°C und kann den Ausschnitt auf die bekannte Struktur eines eutektischen Phasendiagramms zurückführen. Auf diese Weise kann jedes beliebige auch noch so komplizierte Phasendiagramm in Ausschnitte um die entsprechenden Dreiphasenräume zerlegt und verstanden werden.

Bei der Präparation von Phasen, denen ein solches Zustandsdiagramm zugrunde liegt, stellt sich die Angelegenheit schon komplizierter dar. Es wurde bereits erwähnt, daß die Phasenbildung ein thermodynamischer Prozeß ist, der viel Zeit in Anspruch nehmen kann. Will man zum Beispiel eine Phase β mit einer nominellen Zusammensetzung von 17at.-%Sn herstellen verfährt man wie folgt. Man kühlt diese Zusammensetzung aus der Schmelze ab, somit erstarrt zunächst α, bis sich die Zusammensetzung der Schmelze bis zum peritektischen Punkt ($x_{\mathrm{Sn}} = 21$at.-%) verschoben hat. An dieser Stelle reagieren α

und S zu β, bis α komplett umgewandelt wurde. Dieser Vorgang kann sehr lange dauern. Kühlt man die Legierung weiter ab, bevor der Vorgang abgeschlossen ist, wird immer ein Anteil primär erstarrten α-Mischkristalles im Gefüge zu finden sein. Da aber in diesem Fall mehr Schmelze vorhanden ist, als nötig wäre, um die gesamte α-Phase umzuwandeln wird der Prozeß schneller voranschreiten. In dem Fall, in dem direkt die peritektische Zusammensetzung $x_{\mathrm{Sn}} = 14,5$at.-% kristallisieren soll, kann die Verweildauer extrem lang sein, da die ganze Probe in ihrem Volumen homogenisiert werden muß, während in dem besprochenen Fall lediglich die Sn-Konzentration über eine gewisse Schwelle geschoben werden muß. Kühlt man die Legierung weiter ab, so scheidet sich β aus der Schmelze aus, bis die Konzentration der β-Phase einen so großen Wert angenommen hat, daß alle Schmelze umgewandelt wurde. Es liegt nun ein reiner β-Mischkristall vor, der noch Konzentrationsschwankungen aufweist, die leicht durch Glühbehandlungen ausgeglichen werden können.

Die Präparation der γ-Phase verläuft äquivalent. Will man hingegen eine ausscheidungsgehärtete $\beta + \gamma$-Phase herstellen, benötigt man noch mehr Zeit, da man diese nicht direkt aus der Schmelze herstellen kann. Zunächst wird β auskristallisiert (wie im Fall der Au – 20at.-%Bi-Legierung), das mit der Schmelze zu γ reagiert, aber im Überschuß vorliegt, sodaß noch β-Phase vorhanden bleibt, wenn die gesamte Schmelze mit β zu γ umgewandelt wurde.

Jede Zusammensetzung im Bereich $52 < x_{\mathrm{Sn}} < 100$at.-% erstarrt eutektisch zu γ und $(\beta - \mathrm{Sn})$. Zusammensetzungen im Bereich $26,5 < x_{\mathrm{Sn}} < 52$at.-% sollten dies auch tun, wobei auch hier wieder ein hinreichend langsamer Präparationsverlauf vorausgesetzt wird. In diesem Bereich kristallisiert nämlich zunächst die β-Phase aus, die dann wieder mit der Schmelze zur γ-Phase umgewandelt werden muß. Sie bleibt jedoch als Gefügebestandteil erhalten, wenn die peritektische Phasenreaktion nicht abgeschlossen ist, bevor die Legierung unter die peritektische Temperatur von $T = 480°$C abgekühlt wurde.

Will man den Prozeß, eine peritektische Phase zu erstarren beschleunigen, so muß man erreichen, daß die Schmelze eine andere Zusammensetzung hat, als die der festen Phasen. Darüberhinaus müssen diese Zusammensetzungen (peritektische für die feste Phase und die Zusammensetzung des peritektischen Punktes für die Schmelze - 14,5at.-%Sn für β und 21at.-%Sn für S) während des ganzen Kristallisationsvorganges konstant bleiben. Nach dem bisher Bekannten ist dies unmöglich, da eine Schmelze an einer Komponente angereichert wird, sobald Bestandteile kristallisieren, die eine geringere Konzentration dieser Komponente aufweisen. Der Ausweg ist z. B. das Zonenschmelzen. Nährstab und Ziehstab haben die peritektische Zusammensetzung, während die flüssige Zone dazwischen die Zusammensetzung des peritektischen Punktes aufweist. Nun braucht man nur noch dafür zu sorgen, daß immer gleich viel Material in die Schmelze nachgeführt wird, wie auskristallisiert. Weiterhin muß das Volumen der Schmelzzone konstant gehalten werden, was sich in der Praxis oft als die größte Herausforderung erweist. Hierdurch wird ein stationärer Zustand erreicht, mit dem man peritektische Phasen schnell und in größerer Menge kristallisieren kann.

4.8 Beispiel: Stahl

Stahl spielt in der Technologie von heute eine wichtige Rolle, daher ist das zugrundeliegende Fe-C-Phasendiagramm so wichtig, daß es an dieser Stelle vorgestellt wird.

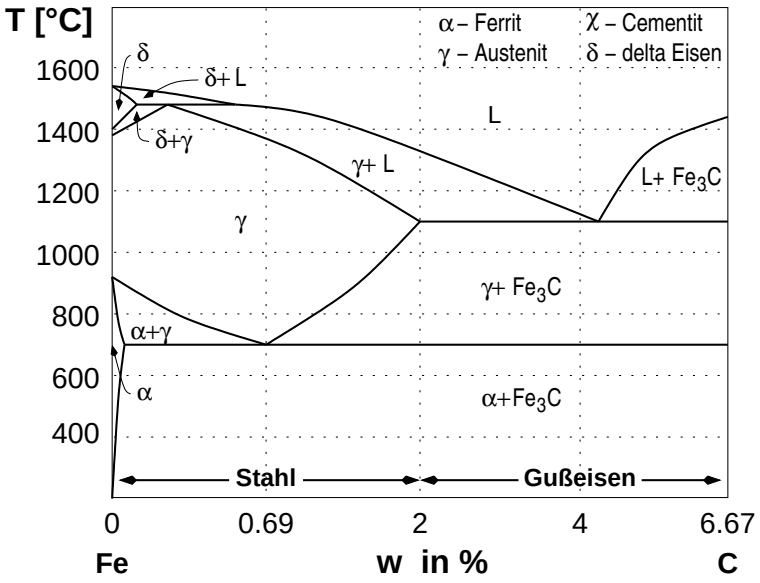


Abbildung 4.24: Das Fe-C- oder auch Stahl-Phasendiagramm

Das Zustandsdiagramm wird im Wesentlichen durch das Eutektikum bei $4,26$wt.-%C und die eutektoide Reaktion bei 0.69wt.-%C bestimmt. Die einzelnen Phasenräume haben besondere Namen:

- ▷ **Ledeburit**: Eutektikum bei $4,26$wt.-%C, sowie die Phasen dieser Zusammensetzung
- ▷ **Perlit**: eutektoide Reaktion bei 0.69wt.-%C
- ▷ **Ferrit**: reines Eisen unterhalb von 911°C (bcc)
- ▷ **δ-Fe**: bcc-Hochtemperaturphase des Eisens
- ▷ **Austenit**: fcc-Phase des Eisens zwischen den beiden vorher genannten
- ▷ **Zementit**: scheidet sich mit $x > 4,26$wt.-%C eutektisch aus der Schmelze aus (Fe_3C)
- ▷ **Martensit**: entsteht aus Austenit bei schneller Abkühlung

Eigenschaften Ferrit - Perlit - Zementit
→ Festigkeit und Sprödigkeit nimmt zu
→ Umform- und Zerspanbarkeit nimmt ab

Der Zusatz von Kohlenstoff in Eisen erweitert das γ-Feld des Austenit und schließt den Existenzbereich von α auf der Temperaturachse. Maximal 2wt.-%C lösen sich in γ, aber nur $0,02$wt.-%C in α. Dies liegt an der Größe der Zwischengitterplätze, die in fcc, beziehungsweise in bcc-Phasen zur Verfügung stehen. Ternäre (und noch mehrkomponentigere) Eisenlegierungen mit interstitiellen C-Atomen und weiteren substitutionellen Legierungszusätzen spielen als Edelstähle eine technisch bedeutende Rolle. Die Zusätze verändern das γ-Feld in verschiedener Weise.

- ▷ Die γ-Öffner (Ni, Co, Mn) ergeben austenitische, oft gut verformbare und rostfreie Stähle.
- ▷ Die γ-Schließer (Al, Si, Ti, Mo, V, Cr, Nb) bilden Karbide und intermetallische Phasen mit α-Eisen.

5

Grundlagen ternärer Phasendiagramme

Wenn eine Legierung aus drei Komponenten besteht, wird ihr Zustand durch drei Variablen festgelegt: Temperatur und zwei Gehaltsangaben (damit liegt auch der Gehalt der dritten Komponente fest).
Bei sogenannten ternären Systemen ist eine zweidimensionale Darstellung der Phasendiagramme nicht möglich und man weicht in dreidimensionale Darstellungen aus. Die Grundfläche dieser Darstellung beschreibt die Gehalte und nach oben in den Raum hinein wird die Temperatur aufgetragen. In dieser Darstellung bilden Ein- und Mehrphasengebiete dreidimensionale Körper.

5.1 Das Gehaltsdreieck

Das Gehaltsdreieck beschreibt die Grundfläche der Darstellung eines ternären Phasendiagramms. A, B und C seien die Komponenten einer Legierung mit den Gehalten x_A, x_B und x_C. Da nur zwei Gehalte unabhängig voneinander sind ($x_A + x_B + x_C = 100\%$) lassen sich die drei als ein Punkt in einer Fläche darstellen. Als Fläche wählt man ein gleichseitiges Dreieck, das sogenannte Gehaltsdreieck.

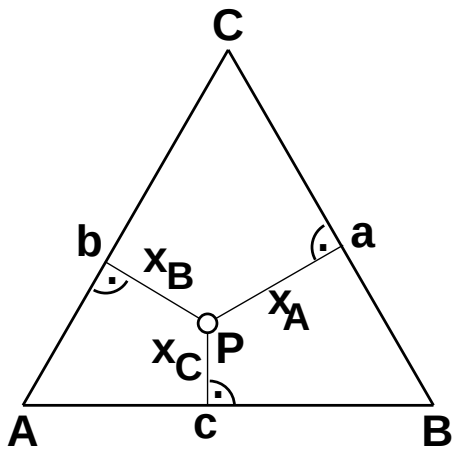


Abbildung 5.1: Gehaltsdreieck einer Legierung aus A, B und C

In der Abbildung 5.1 sei P eine Legierung, dann entsprechen die Abstände des Punktes P von den Seiten den drei Gehalten. Dies ist so einzusehen: Für jeden Punkt in einem gleichseitigen Dreieck ist die Summe der drei Abstände von den Seiten gleich der Höhe des Dreiecks. Die Höhe des Dreiecks setzt man gleich 100%. Zum leichteren Ablesen der Gehalte benutzt man ein Dreieckskoordinatennetz.

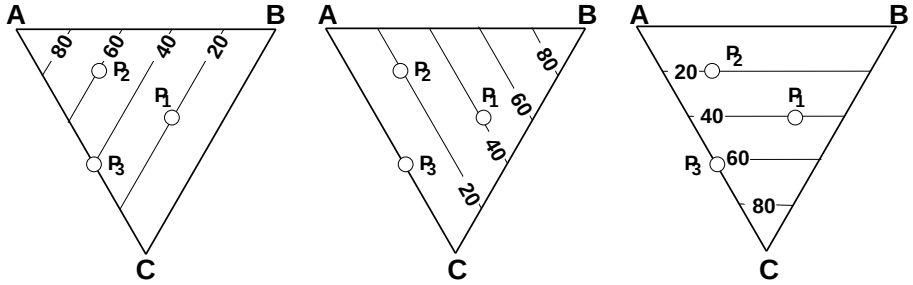


Abbildung 5.2: Gehaltsdreiecke mit Koordinatenlinien der einzelnen Komponenten

In Abbildung 5.2 sind von links nach rechts die Netzlinien für die Gehalte der drei Komponenten A, B und C eingezeichnet. Für die eingetragenen Punkte findet man folgende Zusammensetzung:

ZUM NACHDENKEN:

- Wo liegt der Zustandspunkt einer Legierung mit der Zusammensetzung A:20, B:50, C:30?

	A	B	C	$\sum$
P_1	20	40	40	100
P_2	60	20	20	100
P_3	40	00	60	100

5.2 Der ternäre Körper

Zur Darstellung des Dreistoffsystems trägt man über dem Gehaltsdreieck die Temperatur auf. Dadurch wird ein gleichseitiges Prisma gebildet, das als ternärer Körper bezeichnet wird. Der ternäre Körper setzt sich aus Ein- und Mehrphasenräumen zusammen. Legierungen, die mit ihren Zustandspunkten in dem Mehrphasenraum liegen müssen in zwei oder mehrere Komponenten aufspalten, deren Phasenzustandspunkte auf den Phasengrenzen der benachbarten Einphasenräume liegen.

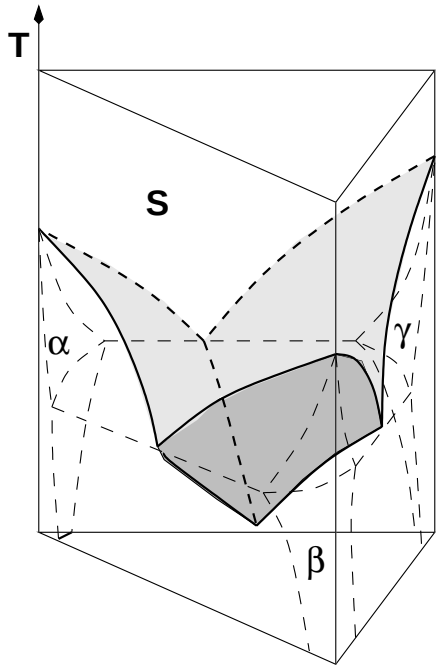


Abbildung 5.3: Ternärer Körper eines einfach eutektischen ternären Systems

Die Randsysteme des ternären Körpers sind binäre Phasendiagramme, wie sie schon behandelt wurden. Hier ist ein ternäres System gezeigt, dessen drei binäre Randsysteme eutektische Systeme sind. Der daraus

resultierende ternäre Körper weist ein ternäres Eutektikum auf. Die Liquidusflächen in diesem Beispiel sind schattiert. Die Soliduslinien der binären Systeme sind gestrichelt eingetragen.

In der Praxis werden oft isotherme Schnitte, die durch den ternären Körper gelegt werden, betrachtet. Man betrachtet in der Regel die Begrenzung der Schmelze und verfolgt deren Verlauf. All diese Karten werden dann wieder übereinander gelegt. Man erhält Karten von Schmelzisothermen, wie sie in Abbildung 5.4 dargestellt ist (für das System mit einem ternären eutektischen Punkt).

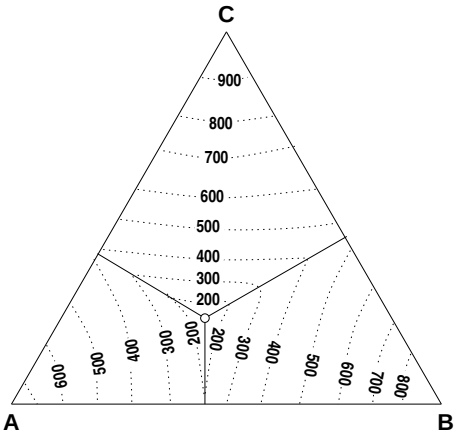


Abbildung 5.4: Schmelzisothermen des einfach eutektischen ternären Systems

Diese Karten werden wie folgt entwickelt: Zunächst hat man in einem ternären Körper mehrere einphasige Bereiche - die Schmelze und einige Randphasen. Betrachten wir den Fall, wo ein Randsystem eine vollständige Mischbarkeit zeigt und die beiden anderen eutektische Systeme seien. Dunkelgrau sind in Abbildung 5.5 die Bereiche einphasiger Mischkristalle α und β gezeigt, hellgrau die Schmelze.

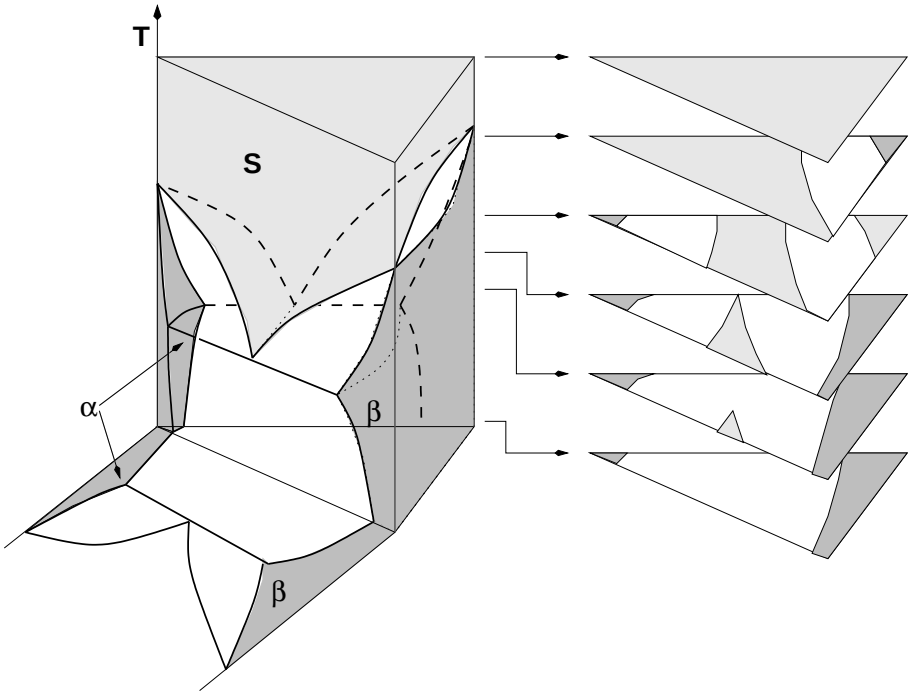


Abbildung 5.5: Ternärer Körper mit zwei eutektischen Randsystemen und einem mit vollständiger Mischbarkeit. Im linken Teilbild sind isotherme Schnitte für verschiedene Temperaturen gezeigt (dunkelgrau - feste Phasen; hellgrau - Schmelze; weiß - Phasenkoexistenzgebiete)

In Analogie zu den binären Systemen nennt man die unteren Begrenzungsflächen des Schmelz-Einphasenraumes Liquidusflächen. Die Schnittlinie zweier Liquidusflächen soll Liquidusschnittlinie genannt werden (steht für die oft verwendeten Begriffe 'Linien doppelt gesättigter Schmelzen', oder 'eutektische Rinne' und 'peritektische Kurve'. Letztere sind in manchen Systemen aber nur sehr schwer gegeneinander abgrenzbar). Die Fläche, die den Liquidusflächen gegenüber liegen werden Solidusflächen genannt.
Bei den isothermen Schnitten handelt es sich, wie der Name schon sagt, um Schnitte des ternären Körpers bei gleicher Temperatur. Man erhält für die entsprechende Temperatur Höhenschichtlinien der Phasenräume. Die Abbildung 5.5 zeigt mehrere Schnitte, die allerdings zum leichteren Erkennen noch perspektivisch gezeichnet sind.
Auch in den Schnitten sind die Schmelze hellgrau und die Mischkristalle dunkelgrau dargestellt. Der bei der zweittiefsten Temperatur gezogene Schnitt ist in Abbildung 5.6 noch einmal nicht perspektivisch gezeigt.

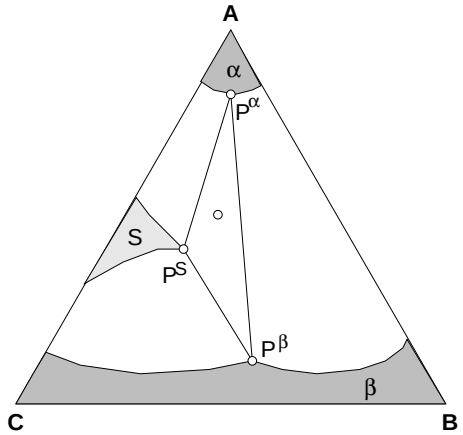


Abbildung 5.6: Isothermer Schnitt zeigt Ein- und Mehrphasenräume im Gehaltsdreieck

Er enthält die Einphasenräume der S-, α- und β- Phasen. In diesem Schnitt ist der Zustandspunkt ($\circ$) einer Legierung eingezeichnet. Die Legierung ist in S-, α- und β-Phasen aufgespalten, da diese im Mehrphasenraum liegende Legierung aufspalten muß. Die Phasenzustandspunkte liegen auf den Phasengrenzen zu den benachbarten Einphasenräumen.
Zur Berechnung des Phasengehaltes in der Legierung (x^{S}, x^{α} und x^{β}) dient das Schwerpunktgesetz, der entsprechenden Erweiterung des Hebelgesetzes auf ternäre Systeme:

$$(x_i^{\mathrm{S}} - x_i)x^{\mathrm{S}} + (x_i^{\alpha} - x_i)x^{\alpha} + (x_i^{\beta} - x_i)x^{\beta} = 0 \tag{5.1}$$

und analog für die Massengehalte:

$$(w_i^{\mathrm{S}} - w_i)w^{\mathrm{S}} + (w_i^{\alpha} - w_i)w^{\alpha} + (w_i^{\beta} - w_i)w^{\beta} = 0 \tag{5.2}$$

wobei i für eine beliebige Komponente A, B oder C steht.
Es gilt:

$$1 = x^{\mathrm{S}} + x^{\alpha} + x^{\beta} \tag{5.3}$$

$$n_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}} + n_{\mathrm{B}}^{\alpha} + n_{\mathrm{B}}^{\beta} \tag{5.4}$$

$$x_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{n};\ x_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}} = \frac{n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}}}{n^{\mathrm{S}}};\ x^{\mathrm{S}} = \frac{n^{\mathrm{S}}}{n} \qquad x_{\mathrm{B}}^{\alpha} = \frac{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{n^{\alpha}};\ x^{\alpha} = \frac{n^{\alpha}}{n} \qquad x_{\mathrm{B}}^{\beta} = \frac{n_{\mathrm{B}}^{\beta}}{n^{\beta}};\ x^{\beta} = \frac{n^{\beta}}{n} \tag{5.5}$$

$$\frac{n_{\mathrm{B}}}{n} = \frac{n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}}}{n} + \frac{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{n} + \frac{n_{\mathrm{B}}^{\beta}}{n} \tag{5.6}$$

$$\frac{n_{\mathrm{B}}}{n} = \frac{n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}}}{n^{\mathrm{S}}}\frac{n^{\mathrm{S}}}{n} + \frac{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{n^{\alpha}}\frac{n^{\alpha}}{n} + \frac{n_{\mathrm{B}}^{\beta}}{n^{\beta}}\frac{n^{\beta}}{n} \tag{5.7}$$

$$x_\mathrm{B} = x_\mathrm{B}^\mathrm{S} x^\mathrm{S} + x_\mathrm{B}^\alpha x^\alpha + x_\mathrm{B}^\beta x^\beta \tag{5.8}$$

es gilt aber auch ((5.3)$\cdot x_\mathrm{B}$):

$$x_\mathrm{B} = x_\mathrm{B} x^\mathrm{S} + x_\mathrm{B} x^\alpha + x_\mathrm{B} x^\beta \tag{5.9}$$

und damit:

$$0 = (x_\mathrm{B}^\mathrm{S} - x_\mathrm{B}) x^\mathrm{S} + (x_\mathrm{B}^\alpha - x_\mathrm{B}) x^\alpha + (x_\mathrm{B}^\beta - x_\mathrm{B}) x^\beta \tag{5.10}$$

q.e.d.

- ▷ Die Konoden, die die Zustandspunkte der stabilen Phasen einer Legierung verbinden umranden die Fläche
- ▷ An den Ecken der Fläche liegen die Phasenzustandspunkte in der Fläche liegt der Legierungszustandspunkt
- ▷ Mit den jeweiligen Phasengehalten werden die Phasenzustandspunkte belastet
- ▷ Damit liegt der Legierungszustandspunkt im Schwerpunkt der Fläche

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Ein- und Mehrphasengebiete sind in den isothermen Schnitten von Abb. 5.5 dargestellt?
- Warum und unter welchen Voraussetzungen kommt es zur Aufspaltung der Zustandspunkte in zwei bzw. drei Phasen (s. Abb. 5.6)?
- Wie wird der Bereich, der durch drei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht gekennzeichnet ist aus dem isothermen Schnitten bestimmt?

Das Schwerpunktgesetz eignet sich gut zum Abschätzen der Mengenverhältnisse

- ▷ je dichter der Legierungszustandspunkt an einem Phasenzustandspunkt liegt, desto größer ist der zugehörige Phasengehalt in der Legierung
- ▷ wenn der Legierungszustandspunkt auf einer Konode liegt (die Verbindungslinie der drei Phasenzustandspunkte sind ja Konoden) ist die Menge der gegenüberliegenden Phase gleich Null
- ▷ der Legierungszustandspunkt muß innerhalb seiner Konodenfläche liegen

5.3 Abkühlen einer ternären Legierung

Allgemein kann das Abkühlen einer ternären Legierung anhand des Durchlaufens von fünf charakteristischen Temperaturbereichen beschrieben werden.

1. Die Legierung wird im Zustand des einphasigen Gleichgewichts der Schmelze solange abgekühlt, bis sie die Liquidusfläche erreicht (1). Die Projektion des Zustandspunktes auf das Gehaltsdreieck bleibt unverändert (1').

2. Die Legierung befindet sich im zweiphasigen Gleichgewicht. Sobald die Liquidusfläche erreicht ist scheidet sich feste Phase β aus. Hierdurch verarmt die Schmelze an B und ihr Zustandspunkt wandert mit fortschreitender Abkühlung und Ausscheidung von B auf der Liquidusfläche von B weg nach unten zu tieferen Temperaturen.
   Nach dem Schwerpunktgesetz muß die Konode, die den Zustandspunkt mit B verbindet durch die Projektion des ersten Berührungspunktes des aus der Schmelze kommenden Zustandspunktes mit der Liquidusfläche laufen. Projiziert man die Zustandspunkte auf das Gehaltsdreieck, so wandert der Punkt 1' nach 2' sodaß sich 1' von B entfernt.

3. Im dreiphasigen Gleichgewicht hat der Zustandspunkt die Liquidusschnittlinie erreicht, er befindet sich auf der zu C und B gehörenden Liquidusfläche. Die Schmelze kann also weiter wie bisher B ausscheiden und nun zusätzlich noch die C-Phase. Es liegt ein Gleichgewicht von S-, B- und C-Phase vor. Durch das Ausscheiden von B- und C-Phase verarmt die Schmelze an den Komponenten B und C und reichert sich an A an. Der Zustandspunkt läuft nun in Richtung A, bis der ternäre eutektische Punkt erreicht ist (3').

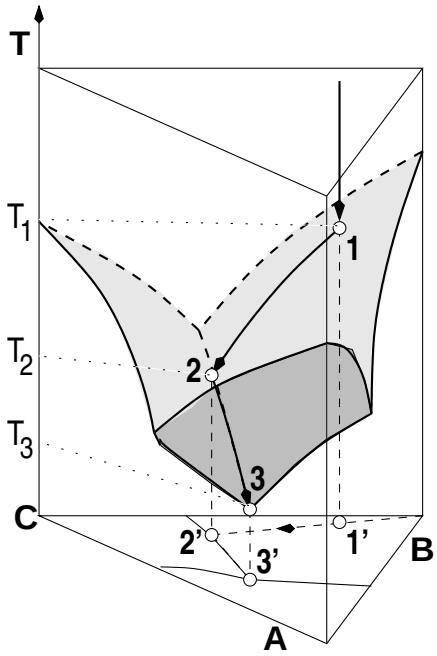


Abbildung 5.7: Verlauf des Zustandspunktes bei Abkühlung einer ternären Legierung - hier am Beispiel des ternären einfach eutektischen Systems

4. Im ternären eutektischen Punkt liegt der Zustandspunkt auf allen drei Liquidusflächen. In diesem Punkt befinden sich die Phasen S, A, B und C im Gleichgewicht, wobei sich die Restschmelze in die Phasen A, B und C zersetzt.

5. Im letzten Temperaturbereich herrscht ein dreiphasiges Gleichgewicht. Nachdem sich die Schmelze zersetzt hat liegen nur noch die Phasen A, B und C im Gleichgewicht vor, die nun weiterhin ohne Veränderung des Zustandes abgekühlt werden können.

Damit kann für jeden beliebigen Zustandspunkt der Weg der Projektion auf das Gehaltsdreieck bei der Abkühlung beschrieben werden.

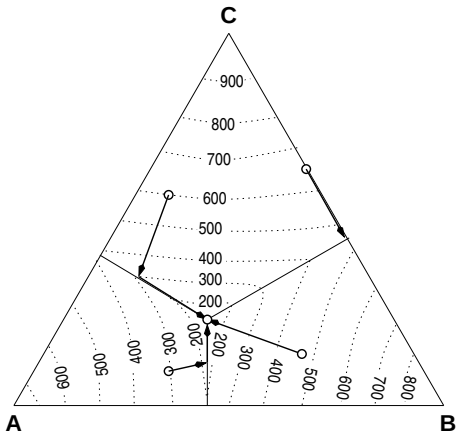


Abbildung 5.8: Wege von verschiedenen Zustandspunkten bei der Abkühlung im Gehaltsdreieck

Zunächst bewegt sich der Zustandspunkt von der ausgeschiedenen Komponente weg. Dabei trifft er entweder den ternären eutektischen Punkt, oder die Liquidusgrenzlinie. War der Zustandspunkt einer binären (B-C als ein Bsp. in Abb. 5.8) Legierung zugeordnet, so endet der Weg des Zustandspunktes im binären

Eutektikum. Da sie keine dritte Phase (Bsp. in Abb. 5.8: A) enthält, kann sie auch nicht in das Gehaltsdreieck hineinwandern. Im anderen Fall verändert sich der Zustandspunkt auf der Liquidusgrenzlinie solange, bis das ternäre Eutektikum erreicht ist.
Abschließend zur Betrachtung dieses Systems noch einmal die Darstellung eines ternären einfach eutektischen Systems in Form des ternären Körpers. Hier werden zur besseren Verdeutlichung zwei Darstellungen parallel gezeigt, um die dreidimensionale Form deutlicher hervorzuheben.

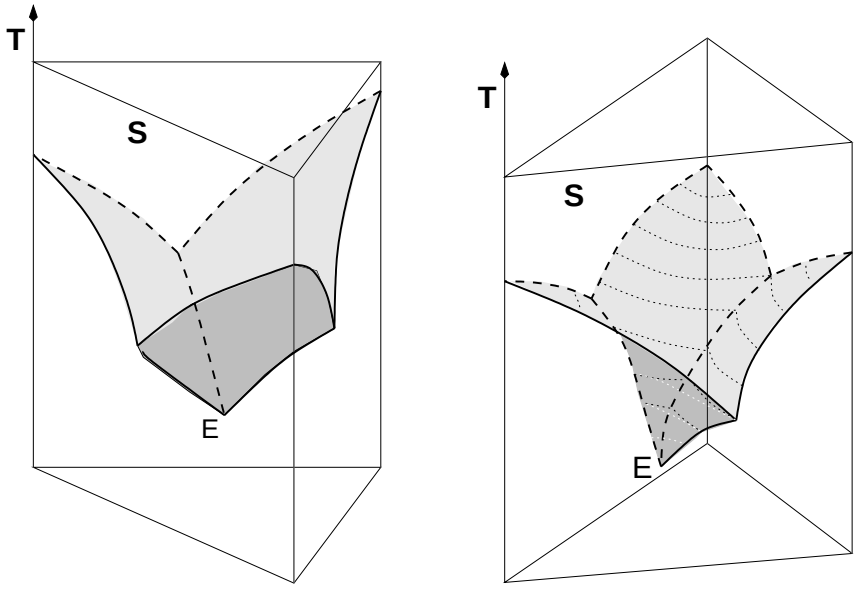


Abbildung 5.9: Ternäre Körper einfach eutektischer Systeme

Abhängig von der Temperatur findet man verschiedene Bereiche von Ein- und Mehrphasenräumen. In Abbildung 5.10 ist ein isothermer Schnitt oberhalb der eutektischen Temperatur durch ein einfach eutektisches ternäres System gezeigt.

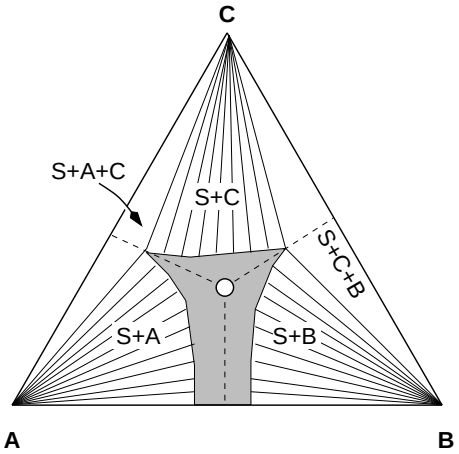


Abbildung 5.10: Isothermer Schnitt eines einfach eutektischen Systems oberhalb der eutektischen Temperatur unter Angabe der Ein- und Mehrphasenbereiche

Die Konoden zwischen den Randphasen (hier idealisiert) und der Schmelze sind ebenfalls eingezeichnet. Der Leser möge beachten, daß es hier 'Dreiecke' mit 'S + A + C' und 'S + B + C' gibt. Legierungen in diesen Bereichen scheiden zwei feste Phasen aus und stehen mit der Schmelze in Koexistenz, wobei der Zustandspunkt entlang der Liquiduslinie bis zur Schmelze gewandert ist.

Jeder ternäre Körper zeigt oben eine kompliziert gekrümmte Fläche, die sich aus den verschiedenen Liquidusflächen zusammensetzt. In dem nun betrachteten Fall besitzt der ternäre Körper zwei eutektische Randsysteme und eines mit einer intermetallischen Verbindung. Vier Liquidusflächen wölben sich in den Körper hinein.

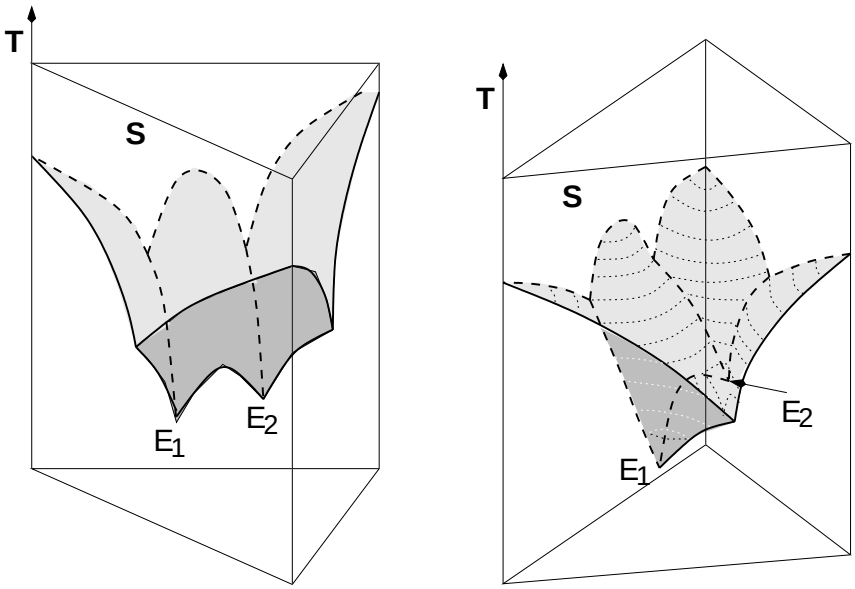


Abbildung 5.11: Ternäre Körper von Systemen mit zwei ternären Eutektika

Es kommt zur Bildung von zwei ternären Eutektika. Zwischen den beiden Eutektika weist die Liquidusfläche einen Sattel auf. Die Abkühlung einer Legierung in diesem System erfolgt fast genauso, wie in einem System mit drei eutektischen Randsystemen. Bei Erreichen der Liquidusfläche spaltet die Legierung auf. Die feste Phase, die zu der Liquidusfläche gehört wird ausgeschieden. Ihr Zustandspunkt läuft auf der Liquidusfläche geradlinig vom Zustandspunkt der festen ausgeschiedenen Phase weg, bis eine Liquidusschnittlinie erreicht ist. Ab hier scheidet sich eine zusätzliche feste Phase aus und der Zustandspunkt der Schmelze wandert in der Liquidusschnittlinie nach unten, bis einer der beiden ternären eutektischen Punkte erreicht ist. Je nach Punkt zerfällt die Restschmelze in die drei beteiligten Randphasen.

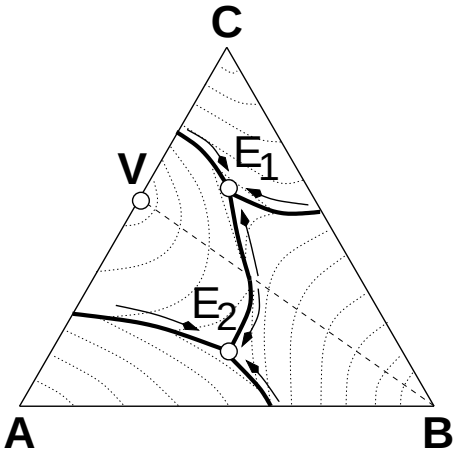


Abbildung 5.12: Gehaltsdreieck mit Schmelzisothermen und Liquidusgrenzlinien eines Systems mit zwei ternären Eutektika

Eine Besonderheit stellt die Sattelfläche dar. Der Schmelzzustandspunkt einer Legierung auf der Verbindungslinie, die über eine Randphase, der intermetallischen Phase und den Sattelpunkt geht, wandert auf der Liquidusfläche bis in den Sattel und zerfällt dort eutektisch in die Randphase und die intermetallische Phase. Der Schmelzzustandspunkt läuft also nicht in die Liquidusschnittlinie weiter zu einem der ternären eutektischen Punkte.

Diese Tatsache läßt sich mit der Schwerpunktbeziehung veranschaulichen. Nimmt man an, daß der Schmelzzustandspunkt dort ein Stück auf der Liquidusschnittlinie in Richtung eines Eutektikums läuft, wird ein Konodendreieck gebildet. Der Legierungszustand würde dann aber auf der Seite liegen, die durch die intermetallische Phase und die Randphase gebildet wird. Damit ist der Anteil der Schmelzphase aber gleich Null.

Der Sattelpunkt zwischen den Eutektika ist im Gehaltsdreieck leicht zu sehen wenn die Isothermen eingezeichnet sind. Zu beachten ist, daß vom Sattelpunkt aus die Zustandspunkte in die Eutektika entlang einer Liquidusgrenzlinie laufen. Die Liquidusgrenzlinien sind hier ebenfalls eingezeichnet.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie zerfällt eine Legierung im Sattelpunkt zwischen zwei ternären Eutektika?
- Wie ändert sich der Zustandspunkt einer Legierung der Zusammensetzung A:20, B:40, C:40 in den in Abb. 5.12 und 5.14 gezeigten isothermen Schnitten?
- Unter welchen Umständen kommt es nach der ternären peritektischen Reaktion zu einem Gleichgewicht in dem keine Schmelze auftritt?

Ist nun bei einem solchen betrachteten System der Schmelzzustandspunkt einer der an den binären Phasendiagrammen beteiligten Randsystemen viel höher, so reicht der dazugehörige Phasenkoexistenzbereich mit der Schmelze weiter in den ternären Körper hinein.

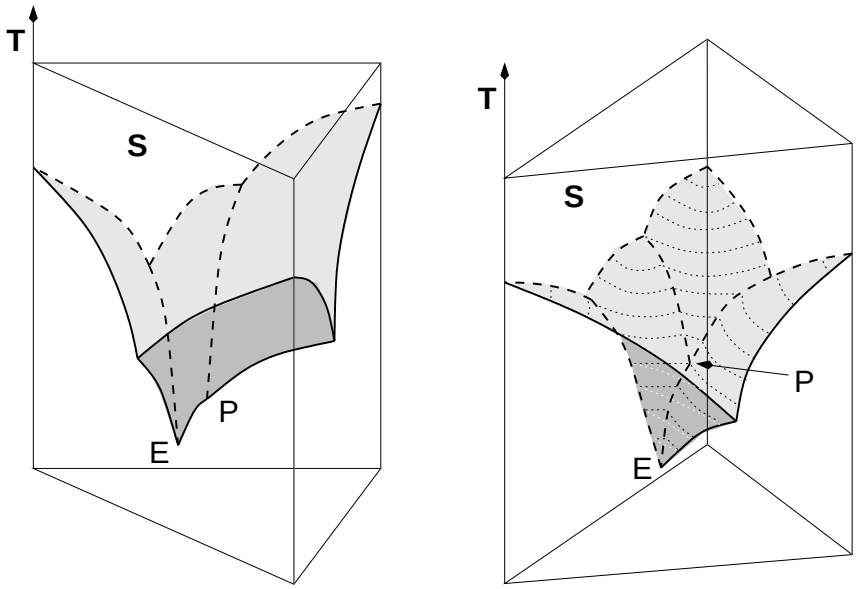


Abbildung 5.13: Ternäre Körper von Systemen mit einem eutektischen und einem peritektischen Punkt

Die Liquidusschnittlinien, die den Phasenkoexistenzbereich begrenzen laufen in einem Punkt zusammen, der jedoch kein Eutektikum ist. Von diesem Punkt P aus fällt die weiterführende Liquidusschnittlinie in das Eutektikum ab. Durch die Anhebung einer Schmelztemperatur und der damit verbundenen Vergrößerung des Phasenkoexistenzbereiches (bis über den gedachten Sattelpunkt eines zweifach eutektischen Systems hinweg) kommt es zur ternären peritektischen Phasenreaktion.

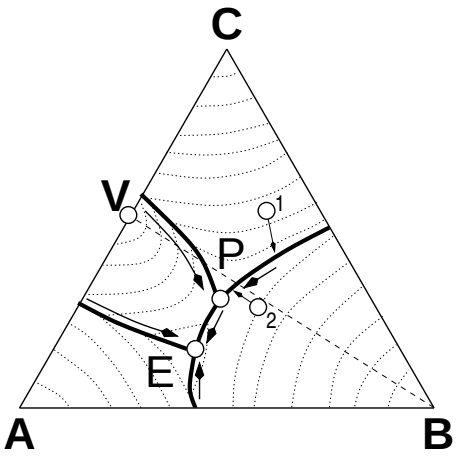


Abbildung 5.14: Gehaltsdreieck mit Schmelzisothermen und Liquidusgrenzlinien eines Systems mit einem ternären Eutektikum und einer ternären peritektischen Phasenreaktion

Die Besonderheit dieses Systems soll bei der Besprechung der Abkühlung eines Zustandspunktes gezeigt werden.

1. Die Legierung kühlt einphasig aus der Schmelze bis zum Erreichen der Liquidusfläche ab
2. Nach dem Auftreffen auf die Liquiduslinie wird für die Legierung 2 B-Phase und für 1 die C-Phase ausgeschieden (s. Abb. 5.14), die Schmelze verarmt und der Zustandspunkt wandert bis zur Liquidusschnittlinie
3. Bei Erreichen der Liquidusschnittlinie werden zwei Phasen (B und C) ausgeschieden
4. Wenn der Punkt P erreicht ist, kann zusätzlich eine Phase ausscheiden. Hier stehen S, A, B und V im Gleichgewicht

Wenn eine Legierung bei der Abkühlung durch ein Vierphasengebiet läuft, muß eine Vierphasenreaktion erfolgen, denn vor dem Vierphasengleichgewicht stehen höchstens drei und nachher wiederum höchstens drei Phasen miteinander im Gleichgewicht (Gibbsche Phasenregel).
Um die peritektische Reaktion zu verstehen, muß man sich klarmachen, welche Gleichgewichte vor, während und nach der Reaktion vorliegen. Dicht vor der Reaktion habe die Legierung das Gleichgewicht S + B + C. Bei der Reaktion stehen S + B + C + V im Gleichgewicht. Darunter kann entweder ein Gleichgewicht mit der Schmelze, oder ohne Schmelze auftreten.

- ▷ **Gleichgewicht mit Schmelze**:
  Der Schmelzzustandspunkt liegt auf der Liquidusschnittlinie BV. Das Gleichgewicht muß also zwischen S + B + V bestehen.
- ▷ **Gleichgewicht ohne Schmelze**:
  B + C + V

Welches dieser beiden Gleichgewichte vorliegt, läßt sich anhand des Schwerpunktgesetzes erkennen. Legierung 1 liegt im Konodendreieck BCV, besitzt also drei stabile feste Phasen. Legierung 2 hingegen liegt im Konodendreieck BVP, besitzt also die stabilen Phasen S (in P), C und V.

Also gilt:	dicht oberhalb T_P	bei T_P	dicht unterhalb T_P
	S + B + C	S + B + C + V	C + B + V ①
			S + B + V ②

Hieraus ergibt sich die peritektische Phasenreaktion zu:

$$S + C \leftrightharpoons V + B$$

Diese Reaktion endet für die Legierung 1 beziehungsweise 2 dadurch, daß S bzw. C verbraucht ist und nur noch B + C + V bzw. S + B + V vorhanden ist.

Nun zurück zur Abkühlung:

5. ▷ **Legierung 1**: Nach der peritektischen Reaktion stehen B + C + V im Gleichgewicht, die weiter abgekühlt werden können, ohne daß weitere Reaktionen stattfinden.

   ▷ **Legierung 2**: S → B + V Nach Abschluß der peritektischen Reaktion stehen S + B + V im Gleichgewicht. Bei weiterer Abkühlung läuft S unter Ausscheidung von B und V die Liquidusgrenzlinie zum eutektischen Punkt hinunter. S → A + B + V Wenn der ternäre eutektische Punkt erreicht ist, zerfällt die Restschmelze eutektisch in A, B und V. Nach Abschluß der eutektischen Reaktion stehen die drei festen Phasen A + B + V im Gleichgewicht. Sie können ohne weitere Phasenreaktion weiter abgekühlt werden.

Bei der ternären peritektischen Reaktion setzen sich zwei im Konodenbereich gegenüberliegende Phasen in die beiden Anderen um. Die Reaktion ist beendet, sobald eine Phase verbraucht ist. Welche es ist, richtet sich nach der Lage des Legierungszustandspunktes im Konodendreieck.
Nachdem bisher die Liquidusfläche behandelt wurde soll nun die Abkühlung einer Legierung unter Berücksichtigung der Umwandlungen im Festen besprochen werden.

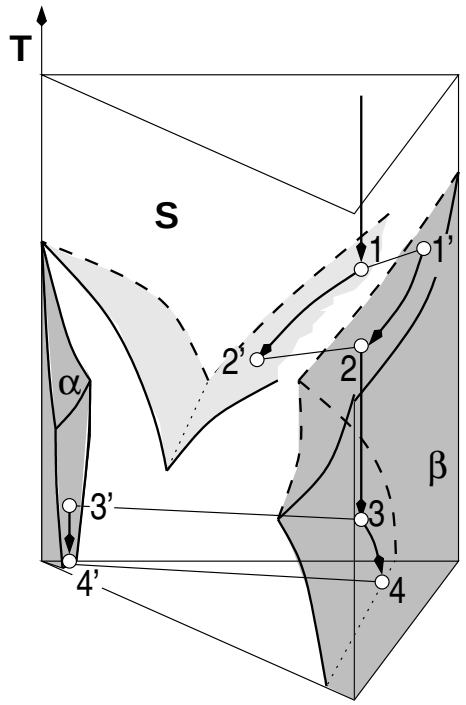


Abbildung 5.15: Abkühlung und Ausscheidungsvorgänge in einer ternären Legierung

1. Schmelze: Die Legierung wird im Schmelzzustand abgekühlt, bis sie auf die Liquidusfläche stößt

2. Schmelze + β-Phase: Dieser Bereich entspricht genau der Schmelzumwandlung bei Systemen mit vollständiger Mischbarkeit. Der Punkt 1 auf der Liquidusfläche steht mit 1' auf der Solidusfläche im Gleichgewicht. Bei Abkühlung läuft der Zustandspunkt von 1 auf der Liquidusfläche nach 2' und die ausgeschiedene feste β-Phase von 1' nach 2. Über den genauen Weg sagt der ternäre Körper nichts. Man weiß nur soviel: Die Konode muß immer durch den Legierungszustandspunkt laufen. Während der Abkühlung wandelt sich die Schmelze in den β-Kristall um. Dieser Bereich endet, wenn die Schmelze verbraucht ist.

3. β-Phase: von Punkt 2 bis Punkt 3 kühlt die Legierung einphasig als β-Phase ab. Es kommt zu keiner Phasenreaktion.

4. α- und β-Phase: Im Punkt 3 erreicht der Zustandspunkt die Phasengrenze des β-Phasenraumes. Im Gleichgewicht beginnt die α-Phase auszuscheiden (Punkt 3') Bei weiterer Abkühlung laufen die Zustandspunkte von 3 nach 4, beziehungsweise von 3' nach 4'

Wäre der Legierungszustand derart, daß noch Schmelze vorhanden ist, wenn der auf der Liquidusfläche herablaufende Zustandspunkt die Liquidusgrenzlinie erreicht, so würde die dazu führen, daß aus der Schmelze sowohl α, als auch die β-Phase ausgeschieden würde. Hierbei bewegt sich der Zustandspunkt solange auf der Liquidusgrenzlinie, bis bie Schmelze restlos aufgebraucht ist.

5.4 Gehaltsschnitte

Neben den isothermen Schnitten sind sogenannte Gehaltsschnitte für das Verständnis und insbesondere für den Umgang mit ternären Phasendiagrammen von großer Bedeutung. Solche Schnitte stehen auf den Gehaltsdreiecken senkrecht. Das Lesen eines solchen Schnittes ist nicht schwierig, wohl aber seine Konstruktion. Hierbei sei hervorgehoben, daß die Phasenzustandspunkte der Legierung in der Regel NICHT in der Ebene des Gehaltsschnittes liegen.

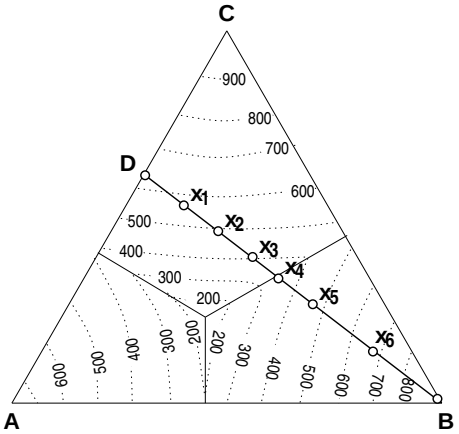


Abbildung 5.16: Beispiel für einen Gehaltsschnitt im Gehaltsdreieck

Ausgehend von zwei interessanten Punkten (meist an den Seiten eines Gehaltsdreiecks), wird ein Schnitt gelegt. Nun muß festgelegt werden, bei welcher Temperatur an ausgewählten Punkten welche Phasen stabil sind. Insbesondere wenn die Zustände unter die Liquidusfläche kommen wird dieser Überlegung besondere Bedeutung beigemessen. Ausgehend von den in Abbildung 5.16 eingetragenen Punkten wird der Zustand für verschiedene Temperaturen ermittelt. Dies ist in der folgenden Tabelle eingetragen

	Position							
T[°C]	D	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	B
750	.....			S	.....			B
500	.....	S + C	.....		S	.....	S + B	B
400	A + C	.....	S + C	.....	.....	S + B + C	.....	B
300	A + C	....	S + C	.....	S + B + C	.....		B
200	A + C	.....		S + A + B + C	.....			B
100	A + C	.....		A + B + C	.....			B

Zunächst werden also die Temperaturen erfaßt, bei denen die einzelnen Zustandspunkte die Liquidusflächen durchstoßen. Darunter sieht man bei festgelegten Temperaturen nach, wohin die Zustandspunkte im Gleichgewicht gelaufen sind und welche Phasen dort im Gleichgewicht vorliegen. Dies wird für jeden Punkt gemacht.

Aus den so gewonnenen Daten kann ein Diagramm gewonnen werden, daß einem Zustandsdiagramm eines Zweistoffsystemes sehr ähnlich sieht. Für den in Abbildung 5.16 willkürlich eingezeichneten Schnitt findet man Folgendes.

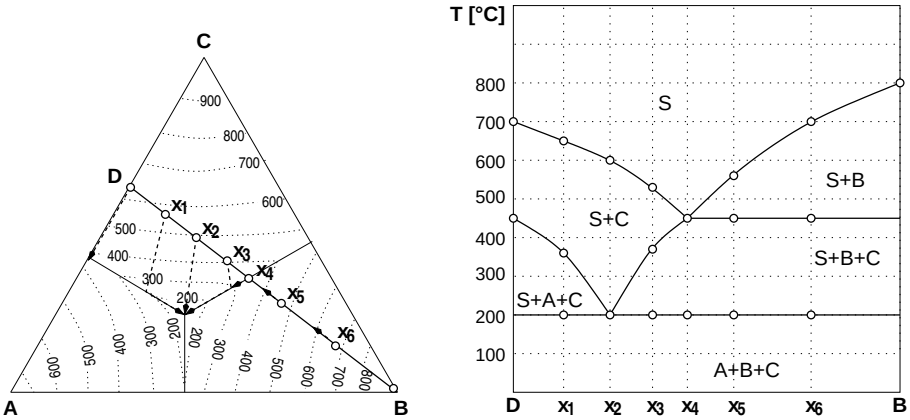


Abbildung 5.17: Gehaltsschnitt im Gehaltsdreieck (links), sowie daraus entwickeltes Diagramm für Phasengleichgewichte (rechts)

Die Abbildung 5.18 zeigt den ternären Körper in dem perspektivisch der Gehaltsschnitt DB eingezeichnet ist.

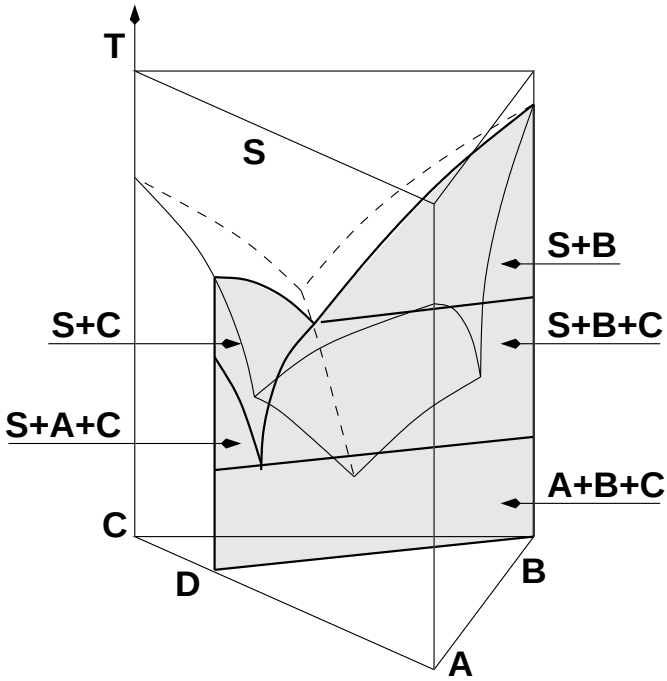


Abbildung 5.18: Ternärer Körper mit eingezeichnetem Gehaltsschnitt (grau) vgl. Abb. 5.17

Der Gehaltsschnitt läßt ablesen, welche Phasengleichgewichte eine Legierung (auf DB) bei der Abkühlung durchläuft. Er gibt aber keine Auskunft über die Phasenzustandspunkte einer Legierung!

6

Elektronen in Festkörpern

Anhand des Modells des fast freien Elektronengases kann eine Anzahl wichtiger physikalischer Eigenschaften von Metallen erklärt werden. Nach diesem Modell bewegen sich die am schwächsten gebundenen Elektronen der Atome annährend frei durch das Volumen des Metalls. Die Valenzschale ist die äußerste Schale eines Atoms. Die Elektronen auf dieser Schale heißen Valenzelektronen. Diese Elektronen bestimmen zum Einen das chemische Verhalten des Atoms und zum Anderen die elektrische Leitfähigkeit. Die Valenzelektronen der Atome werden zu den Leitungselektronen. In einem freien Kupferatom ist das Valenzelektron in einem $4s^1$-Zustand. Da es im Metall zu einem Leitungsband wird ist das 4s-Band das Leitungsband. Doch zu alledem später mehr.
Zunächst einmal sollen im Folgenden die Grundlagen erläutert werden. Dem vorangestellt sei erwähnt daß kondensierte Materie für Elektronen aus zwei Gründen durchlässig erscheint. Erstens wird ein Leitungselektron von den Ionenrümpfen eines periodischen Gitters nicht abgelenkt, da seine Ausbreitung auf einer Wellenbewegung beruht, die an das periodische Potential der Ionenrümpfe im Kristallgitter angepaßt ist. Zweitens wird ein Elektron nur selten an einem anderen gestreut, da zwei Elektronen aufgrund des Pauli Prinzips nie auf dem selben Elektronenniveau sind.

6.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die zwischen den Enden eines beliebigen Leiters angelegte Spannung U erzeugt ein elektrisches Feld $\vec{E}$

$$U = -\int_r \vec{E} \cdot d\vec{r}$$

$\vec{r}$ - Weg entlang des Leiters. Die Dimension der Spannung ist das Volt $[U] = \mathrm{V}$ und die des elektrischen Feldes $[E] = \mathrm{VM}^{-1}$. Unter Einfluß des elektrischen Feldes fließt ein Strom von Ladungsträgern, wobei die Stromstärke als die Ladungsmenge dQ pro Zeit dt bezeichnet wird:

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

Die Einheit der Stromstärke ist das Ampere $[I] = \mathrm{A}$. Bei vielen Materialien kann eine Proportionalität zwischen dem Strom I, der durch das Material fließt und der angelegten Spannung U beobachtet werden. Der Proportionalitätsfaktor wird als Leitwert des Materials, sein Kehrwert als Widerstand R bezeichnet.

$$R = \frac{U}{I} \qquad \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm $[R] = \Omega$ und die des Leitwertes wird in Siemens angegeben $[R^{-1}] = \mathrm{S}$. Der Zusammenhang zwischen der Spannung und dem Strom ist im Allgemeinen kompliziert und folgt nur für besondere Systeme einem linearen Zusammenhang über viele Größenordnungen. Wird dieser Zusammenhang graphisch dargestellt, so spricht man von den Darstellungen als so genannte Strom-Spannungs-Kennlinien. Für Metalle wird ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und angelegter Spannung beobachtet, wobei die Proportionalität direkt den Widerstand ausmachen läßt. Diese Materialien werden daher auch als Ohmsche Leiter bezeichnet.

Bei einem homogenen ohmschen Material ist der Widerstand proportional zur Länge l und umgekehrt proportional zum Querschnitt A des Leiters:

$$R = \frac{\rho l}{A}$$

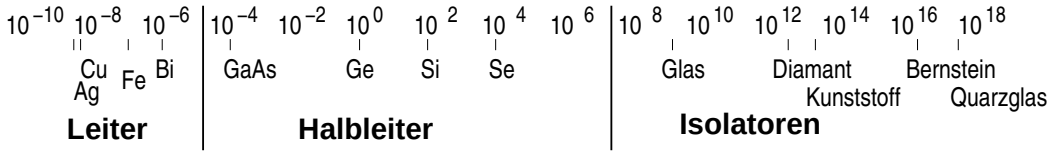
ρ wird als spezifischer elektrischer Widerstand des Materials bezeichnet. Sein Kehrwert ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ. Die Einheiten des spezifischen elektrischen Widerstandes, beziehungsweise der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit sind $[\rho] = \Omega\mathrm{m}$ und $[\sigma] = \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$.
Werte für die spezifischen elektrischen Widerstände einiger Materialien sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt

Material	$\rho[\Omega\mathrm{m}]$	Material	$\rho[\Omega\mathrm{m}]$
Silber	$0,016 \cdot 10^{-6}$	Quarzglas	$5 \cdot 10^{16}$
Kupfer	$0,017 \cdot 10^{-6}$	Schwefel	$2 \cdot 10^{15}$
Aluminium	$0,028 \cdot 10^{-6}$	Hartgummi	$2 \cdot 10^{13}$
Eisen	$0,098 \cdot 10^{-6}$	Porzellan	$1 \cdot 10^{12}$
Quecksilber	$0,958 \cdot 10^{-6}$	Bernstein	$> 10^{16}$

Tabelle 6.1: Spezifische Widerstände einiger Materialien

Der spezifische elektrische Widerstand von Festkörpern erschließt ein Spektrum von $\sim 10^{-8}$ bis $\sim 10^{17}$ Ωm und ist damit die physikalische Größe mit dem größten Wertebereich. Anhand des spezifischen elektrischen Widerstands erfolgt üblicherweise eine Einteilung der Festkörper in:

a) Leiter mit $\rho < 10^{-5}$ Ωm
b) Halbleiter mit 10^{-5} $\Omega\mathrm{m} < \rho < 10^{7}$ Ωm
c) Isolatoren mit $\rho > 10^{7}$ Ωm



Die Stromdichte gibt an, wie viel Strom pro Querschnittsfläche eines Leiters fließt. Bei Gleichstrom verteilt sich der Strom gleichmäßig über den gesamten Leiterquerschnitt, sodaß jeder Quadratmillimeter Querschnitt gleich stark belastet ist. Da die Stromrichtung in einem homogenen isotropen Medium von der Feldrichtung abhängig ist muß die Stromdichte vektoriell behandelt werden. Es gilt:

$$\vec{j} = \frac{I}{A} = \sigma \vec{E}$$

Die Stromdichte gibt an, welcher Strom I durch einen Leiter mit dem Querschnitt A fließt.
Nicht ohmsche Kennlinien, bei denen es keinen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung gibt werden zum Beispiel bei der Leitung an Halbleiter Grenzflächen oder Halbleiter Übergängen (Diode, Transistor) beobachtet.

6.2 Atomistische Deutung der elektrischen Leitung in einem Ohmschen Leiter

Im Gegensatz zur kovalenten Bindung, bei der die Bindungselektronen in den Molekülorbitalen lokalisiert sind, sind die Valenzelektronen im Metall nicht lokalisiert und leicht beweglich. Daraus resultieren die für Metalle typischen physikalischen Eigenschaften. Im Allgemeinen wird die elektrische Leitung in Festkörpern von Elektronen verursacht. Eine Ausnahme bildet hier die Ionenleitung, bei der der Ladungstransport mit dem Transport von Ionen über den Diffusionsmechanismus verbunden ist. Nach der

klassischen **Drude-Lorentz-Theorie** (um 1900) können sich die Valenzelektronen innerhalb einer Potentialmulde frei bewegen, man spricht vom so genannten Elektronengas. Die Elektronen bewegen sich mit einer thermischen Geschwindigkeit $\vec{v}_\mathrm{t}$, bis sie nach einer mittleren freien Weglänge l durch einen Stoß abgelenkt werden. Mit der mittleren freien Weglänge ist eine mittlere Zeit zwischen zwei Stößen verbunden: $\tau = l/v_\mathrm{t}$. Da die thermische Bewegung regellos ist, wird makroskopisch kein Ladungstransport beobachtet; die Einzelprozesse kompensieren sich gegenseitig. In einem elektrischen Feld wird ein Elektron entgegen der Feldrichtung beschleunigt. Die Verknüpfung des Coulombschen Gesetzes mit dem Newtonschen Kraftgesetz liefert die Bschleunigung des Elektrons im Feld:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \dot{v} = -e\frac{E}{m}$$

Innerhalb der Zeit zwischen zwei Stößen erhält das Elektron eine gerichtete Zusatzgeschwindigkeit $v = -eE\tau/m$, die sich der viel größeren, aber völlig ungeordneten thermischen Geschwindigkeit überlagert. Bei einem neuen Stoß wird diese Zusatzgeschwindigkeit im Allgemeinen wieder verloren gehen. Das Elektron gibt bei einem Stoß seine Energie ab und muß erneut beschleunigt werden. Damit bewegen sich die Elektronen mit einer mittleren Geschwindigkeit von

$$\overline{v}_\mathrm{e} = -\frac{1}{2}eE\tau\frac{1}{m}$$

Die Beweglichkeit μ eines Elektrons entspricht der Geschwindigkeit des Ladungstransportes pro angelegtem Feld und ist gegeben durch

$$\mu = \frac{v}{E}$$

Die Leitfähigkeit von n Elektronen pro Volumen (m^3) hängt nicht vom Feld ab, was durch das Ohmsche Gesetz wiedergegeben wird. Die n Elektronen treten bei anliegendem Feld durch eine zu $\vec{E}$ senkrecht stehende Flche. Mit $n\overline{v}_\mathrm{e}$ führt dies zur Stromdichte.

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad \text{mit} \quad \sigma = en\nu$$

Hierin ist $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ As die Ladung des Elektrons. Die Größe n berechnet sich aus Quotient von Avogadrozahl und dem Molvolumen $n = N_\mathrm{A}/\text{Molvolumen}$. Mit $N_\mathrm{A} = 6,023 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ gilt für Kupfer $n = 8,42 \cdot 10^{28}\ \mathrm{m}^{-3}$

Für eine Ladung in einem beliebigen Elementes eines homogenen Leiters der Länge l gilt:

$$\begin{aligned} dQ &= nq\,dV = nqA\,ds = nqAv\,dt \\ I &= \frac{dQ}{dt} = nqvA \end{aligned}$$

Mit $j = \frac{I}{A}$ folgt für die Stromdichte:

$$j = nqv$$

beziehungsweise unter Einbeziehung der Ladungsträgerbeweglichkeit:

$$j = nq\mu E = \sigma E$$

ZUM NACHDENKEN:

- Wo befindet sich ein Valenzelektron?
- Was bestimmt den elektrischen Widerstand?

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit läßt sich nach dem bisher gesagten wie folgt ausdrücken:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = nq\mu$$

Nach dem Ohmschen Gesetz sind σ und ρ zwei von I und U unabhängige Materialkonstanten. Das Selbe gilt für die Anzahldichte und die Beweglichkeit μ. In einem Metall ist die Anzahldichte n konstant,

wohingegen die Beweglichkeit μ von der Temperatur abhängt. Die Beweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, wodurch auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit abnimmt. In Halbleitern ist n stark und μ schwach temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt in diesem Materialien die spezifische elektrische Leitfähigkeit zu.
Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper bestimmt. Können die Elektronen sich zwischen zwei Stößen weiter bewegen, so ist eine höhere elektrische Leitfähigkeit zu erwarten. Andersherum betrachtet wird die elektrische Leitfähigkeit durch die Stöße vermindert. Damit spielen die Stöße der Elektronen eine entscheidende Rolle, wobei aber noch ungeklärt ist, womit die Elektronen stoßen. Zwar kommen als Stoßpartner, oder Streuzentrum, zunächst die Rumpfatome in Betracht, sie spielen in der Realität aber eine untergeordnete Rolle, solange die Atome Bestandteil des periodischen Gitters sind. Dies ist die Grundannahme der Drude-Lorentz-Theorie, die sich auch durch moderne Experimente bestätigt sieht. Warum die Rumpfatome in einem periodischen Gitter die freien Elektronen nicht streuen wird später erklärt. Wird das periodische Gitter hingegen gestört, so können die freien Elektronen an diesen Störungen gestreut werden. Störungen, die dies vermögen sind zum Beispiel eingelagerte Fremdatome, Kristallbaufehler, oder auch thermische Gitterschwingungen, die ebenfalls eine zeitliche Abweichung von der idealen Gitterlage bewirken.
Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit σ kann nur durch eine Veränderung der freien Weglänge l verursacht werden. Die freie Weglänge beträgt für Metalle bei Zimmertemperatur zwischen 10 nm und 50 nm und ist damit deutlich größer als der Abstand der Ionenrümpfe. Mit abnehmender Temperatur nimmt die mittlere freie Weglänge zu, da bei tiefen Temperaturen das Gitter weniger stark schwingt und dadurch die freien Bahnen der Elektronen weniger beeinflußt. Der effektive Streuquerschnitt nimmt ab, wodurch die Elektronen weniger am Gitter gestreut werden. Matthiessen hat empirisch gefunden, daß sich der spezifische elektrische Widerstand eines metallischen Leiters durch Addition eines temperaturunabhängigen und eines temperaturabhängigen Beitrages zusammensetzt.

$$\rho = \rho_{\mathrm{T}} + \rho_{\mathrm{Rest}}$$

Der temperaturabhängige Teil ρ_{T} beinhält im Wesentlichen die Gitterschwingungen, während der Beitrag ρ_{Rest} auch bei extrem tiefen Temperaturen erhalten bleibt (sofern es sich nicht um einen Supraleiter handelt :-).

6.3 Die Schrödinger Gleichung

In der klassischen Mechanik können beispielsweise die Schwingungszustände einer Saite mit der Wellengleichung berechnet werden. Als die Quantenmechanik und im Besonderen ihre Formulierung das Laufen lernte, stellte sich das Problem eine entsprechende Differentialgleichung aufzustellen, mit der die Zustände eines Atoms berechnet werden können. Eine derartige Gleichung konnte nie exakt hergeleitet werden. Erwin Schrödinger hat aufgrund von Plausibiliätsbetrachtungen und den Vergleichen mit der Mechanik eine Gleichung aufgestellt, die die Anforderungen erfüllt. Diese Gleichung trägt seither den Namen Schrödinger Gleichung.

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r},t) = \hat{E}\Psi(\vec{r},t)$$

oder

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) \tag{6.1}$$

Hierin ist $\hat{H}$ oder $\mathcal{H} = -(\hbar^2\Delta/2m) + V(\vec{r})$ der Hammilton Operator mit $\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2}\frac{\partial}{\partial y^2}\frac{\partial}{\partial z^2}$ dem Laplaceschen Differentialoperator, ∇ - Nabla-Operator, Ψ - Wellenfunktion, m - Masse des Teilchens, E - Gesamtenergie, V - potentielle Energie. In der Thermodynamik sind die Haupsätze nichts ungewöhnliches mehr, ihre Richtigkeit ergibt sich einfach daraus, dass bisher keine Ausnahmen von ihnen gefunden wurden. Genauso verhält es ich mit dem Postulat der Schrödinger-Gleichung. Allerdings kann man sich mit

diesem Hintergrund die Formulierung der Schrödinger-Gleichung zu Eigen machen. Hierzu betrachtet man zunächst einen stationären Zustand, den allgemeinen Ausdruck für eine stehende Welle, zur Vereinfachung aber nur ein einer Dimension.

$$\Psi(x) = \exp\left[\frac{2\pi i x}{\lambda}\right] = A\left[\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + i\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)\right]$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge und x die Ortskoordinate. Durch Differentiation erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi(x)}{dx} &= \frac{2\pi i}{\lambda}\exp\left[\frac{2\pi i x}{\lambda}\right]\\ \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} &= -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\exp\left[\frac{2\pi i x}{\lambda}\right]\end{aligned}$$

Die betrachteten, stehenden Wellen erfüllen also die Gleichung

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi(x) = 0$$

Die Broglie Beziehung stellt den Impuls in Zusammenhang mit der Wellenlänge auf der Grundlage des Welle-Teilchen-Dualismus

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{6.2}$$

Mit ihr kann die kinetische Energie wie folgt ausgedrückt werden:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{h}{m\lambda}\right)^2$$

$\Rightarrow$ einsetzen in die Wellengleichung führt auf

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi}{h^2}T\Psi = 0$$

Die kinetische Energie T lässt sich als Differenz aus Gesamtenergie E und potentieller Energie V darstellen.

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi}{h^2}(E-V)\Psi = 0$$

Dies ist die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned}\frac{h^2}{4\pi^2 2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + (E-V)\Psi &= 0\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V\Psi &= E\Psi\\ \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V\right)\Psi &= E\Psi\end{aligned}$$

□ q.e.d.

Wird die Schrödinger Gleichung auf ein Problem angewendet, so wird zunächst die Masse und die potentielle Energie eines betrachteten Teilchens nach den Methoden der klassischen Physik ermittelt. Diese Werte werden in die Schrödinger Gleichung eingesetzt und durch Lösen der Differentialgleichung erhält man Aussagen über die Wellenfunktion und die Energie. Damit beschreibt die Schrödinger Gleichung die totale Entwicklung eines Systems (Teilchens) nach der Zeit.
Klassisch ist die Gesamtenergie die Summe aus potentieller und kinetischer Energie, es gilt:

$$\begin{aligned} E &= T + V \\ &= \frac{1}{2m}(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) + V(x,y,z) \\ &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x,y,z) \end{aligned}$$

wodurch die Energie eine Funktion der Impuls- und der Ortskoordinaten ist, nämlich p_x, p_y, p_z, x, y, z. Diese Funktion wird als Hamilton Funktion bezeichnet. Wird der Impuls durch den Impulsoperator $\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$ ersetzt, so folgt aus der Hamilton Funktion der Hamilton Operator

$$\mathcal{H} = H\left(x, y, z, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{6.3}$$

Mit ihm lautet die Schrödinger Gleichung

$$E\Psi = \mathcal{H}\Psi$$

ausführlicher, mit $\frac{h}{2\pi} := \hbar$:

$$E\Psi = \frac{1}{2m}\left(-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi + V(x,y,z)\Psi$$

Dies führt zu:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - v(x,y,z))\Psi &= 0 \\ \Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - v(x,y,z))\Psi &= 0 \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion ist nun bis auf einen konstanten Faktor bestimmt. Ist dieser bekannt, so wird die Wellenfunktion als normiert bezeichnet. $|\Psi|^2$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen anzutreffen, damit gibt es drei Anforderungen, denen die Wellenfunktion genügen muß Sie muß stetig sein und eine endliche Funktion sein. Schließlich muß Ψ überall endlich sein und für unendliche große Ortskoordinaten miß Ψ gegen Null gehen. Der Mittelwert oder Erwartungswert $\langle V \rangle$ der potentiellen Energie errechnet sich indem jeder Wert V mit der Wahrscheinlichkeit multipliziert wird, die angibt wie wahrscheinlich es ist das Teilchen eben dort anzutreffen. Diese Werte werden dann über den gesamten Raum aufsummiert:

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} V\rho dr = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* V \Psi dr$$

Dies gilt für normierte Wellenfunktion, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ definiert wird als $\left|\Psi^2\right| = \Psi^*\Psi = \rho$

6.3.1 Das Modell freier Elektronen

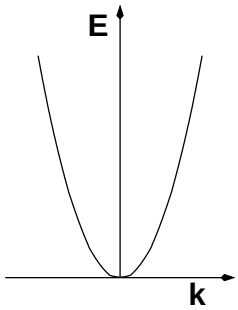
Ein Elektron mit der Masse m befindet sich im potentialfreien Raum. Die Wellenfunktion Ψ des Elektrons ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$. Im nun Folgenden sei der eindimensionale Fall dargelegt. Es gilt dann:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar}E\Psi = 0$$

Lösungsansatz: $\Psi = \exp[bx]$ mit $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ Damit gilt:
$\Psi = b^2 exp[bx] + k^2 exp[bx] = 0$
$b = \pm ik$
Lösungen dieser Wellengleichungen sind $\Psi_1 = \exp[ikx]$; $\Psi_2 = \exp[-ikx] = \Psi^*$. Damit läßt sich z.B. der Erwartungswert des Impulses bestimmen.

$$< p_x >= \frac{\int \Psi^* p \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} = \frac{\int \exp[-ikx]\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\exp[-ikx]dx}{\int \exp[-ikx]\exp[ikx]dx} = \hbar k = \sqrt{2mE}$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung konnte ohne eine Beschränkung von k durchgefürt werden. Dies beteutet, daß die kinetische Energie E jeden positiven Wert einnehmen kann, da

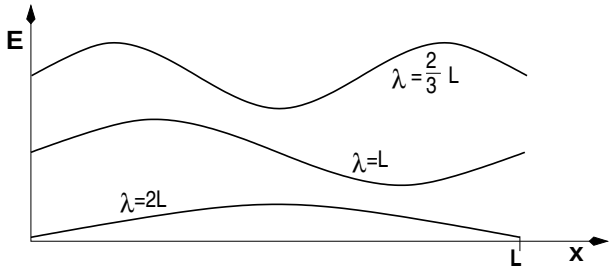


$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Wird der potentialfreie Raum durch unendlich hohe Potentialschwellen auf die Länge L begrenzt, lauten die Randbedingungen $\Psi_n(0) = 0; \Psi_n(L) = 0$. Die Energie $\in_n$ des Zustandes n wird durch die Schrödinger-Gleichung gegeben.

$$\mathcal{H}\Psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi_n}{dx^2} =\in_n \Psi_n \tag{6.4}$$

Die Randbedingung ist erfüllt, wenn die Wellenfunktion sinusförmig ist und dabei zwischen 0 und L n-halbe Wellenlängen platz haben.



Lösungen: $\Psi_n = A\sin(2\pi x/\lambda_n)$ mit $\frac{1}{2}n\lambda_n = L$

$$\in_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

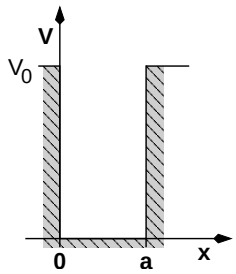
aus

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[-A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\right] =\in_n \left[A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\right]$$

6.4 Das Sommerfeld-Modell

Dieses Modell, das das Modell freier Elektronen erweitert, basiert auf der vereinfachten Annahme, daß die Elektronen sich innerhalb eines potentialfreien Kastens befinden, beziehungsweise auf einem zumindest konstanten Potential innerhalb dieses Kastens. Im einfachsten Fall besteht der Kasten aus unendlich hohen Potentialbarrieren als Wände. Kompliziertere Beschreibungen gehen von endlichen Potentialbarrieren mit diskreten Verläufen aus. Das Sommerfeld-Modell bezieht das Pauli-Prinzip, oder genauer das Paulische Ausschließungsprinzip in seine Betrachtungen ein. Das Pauli-Prinzip sagt aus, daß zwei Elektronen niemals den selben quantenmechanischen Zustand einnehmen können, das heißt niemals in sämtlichen Quantenzahlen Übereinstimmung finden. Zunächst beschrieb Sommerfeld die Elektronen in einem Kasten und ging später zur periodischen Beschreibung über.

Zur Vereinfachung wird im Folgenden der eindimensionale Fall eines potentialfreien Kastens dargestellt. Die Bewegung erfolgt entlang der x-Achse. An den Koordinatenpunkten $x = 0$ und $x = a$ befinden sich feste Wände, die eine unendlich hohe Potentialbarriere darstellen. Ein Teilchen mit der Masse m bewegt sich zwischen den Wänden hin und her, wobei es an den Wänden jeweils elastisch reflektiert wird. Da die Bewegung zwischen den Wänden kräftefrei erfolgt (Potential=0) ist die Gesamtenergie gleich der kinetischen Energie:



$$E = \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2m}p_0^2$$

Dies gilt für die klassische Betrachtungsweise. Für die wellenmechanische Beschreibung ist nur der Teil im Potentialtopf von Interesse, da außerhalb die Schrödinger-Gleichung $\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \infty)\Psi = 0$ nur durch $\Psi = 0$ erfüllt werden kann. Dort ist auch $|\Psi|^2 = 0$; das Teilchen existiert außerhalb des Topfes nicht. Innerhalb des Topfes lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - 0)\Psi = 0 \tag{6.5}$$

Fürht man die Substitution $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ ein so erhält man als allgemeine Lösung:

$$\Psi = A \cdot sin(kx) + B \cdot cos(kx)$$

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Behandlung des freien Teilchens ergibt sich nun aus der Forderung, daß die Wellenfunktion eine kontinuierliche Funktion sein muß. Da außerhalb des Potentialtopfes $\Psi = 0$ gilt, muß für die Wellenfunktion innerhalb gelten $\Psi(0) = 0$ und $\Psi(a) = 0$. Dies ist nur zu erfüllen, wenn $B = 0$ ist. Außerdem gilt dann $\Psi = A \cdot sin(ka) = 0$ was nur möglich ist, wenn gilt: $ka = n\pi$; $n \in \mathbb{N}^0$ und damit $k = \frac{n\pi}{a}$.

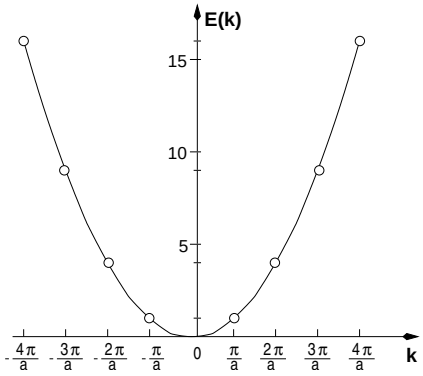


Abbildung 6.1: Diskrete Energiezustände als Lösung der Schrödinger Gleichung

Im Gegensatz zu Behandlung des freien Teilchens sind nun nicht mehr alle k-Werte zugelassen. Die Randbedingungen haben dazu geführt, daß nur noch k-Werte erlaubt sind, die obige Gleichung erfüllen ($k = n\pi/a$). Damit lauten die erlaubten Lösungen der Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi_n = A \cdot sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right); \qquad n \in \mathbb{N}^0$$

und die zugehörigen Eigenwerte der Energie

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2}n^2; \qquad n \in \mathbb{N}^0 \tag{6.6}$$

Die Wellenfunktion läßt sich wie folgt normieren:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = 1$$

mit $u = \left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ folgt

$$\int_0^a sin^2\left(\frac{u\pi}{a}x\right) dx = \frac{a}{u\pi}\int_0^{u\pi} sin^2 u du = \frac{a}{\pi}\int_0^{\pi} sin^2 u du = \frac{a}{\pi}\cdot\frac{\pi}{2} = \frac{a}{2}; \qquad u \in \mathbb{N}$$

$\Rightarrow$

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Damit gilt für ein Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} sin\frac{n\pi}{a}x; \qquad n \in \mathbb{N}$$

ZUM NACHDENKEN:

- Was sind Energieeigenwerte?
- Warum kommt es zur Bildung diskrete Energieniveaus?
- Was bedeuten die Quantenzahlen?

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2}n^2; \qquad n \in \mathbb{N}$$

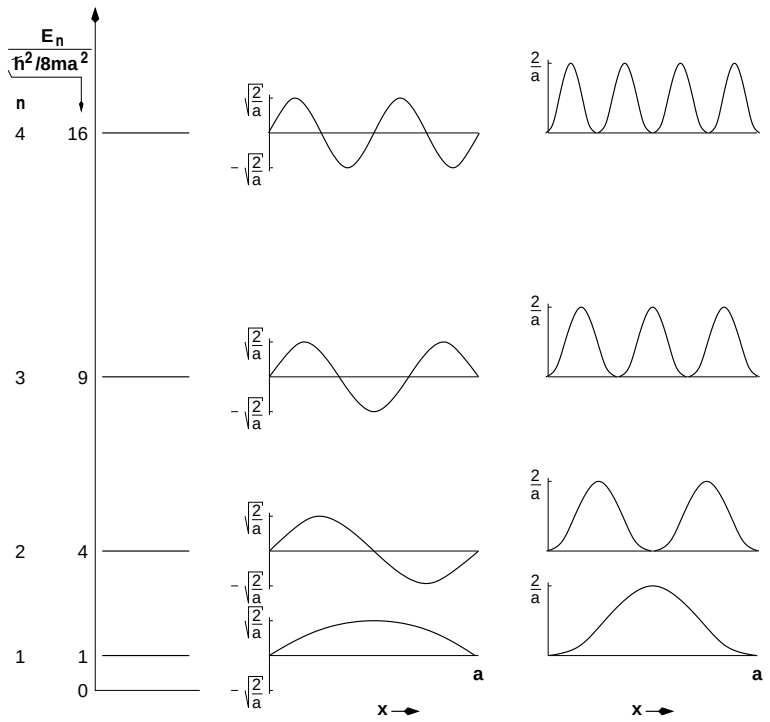


Abbildung 6.2: Hauptquantenzahl, Energie in Einheiten von $\frac{h^2}{8ma^2}$, Wellenfunktion und ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Teilchen im Eindimensionalen Potentialkasten.

Dies kommt aus Gleichung 6.5 indem die zweite Ableitung der Wellenfunktion gebildet wird:

$$\frac{d\Psi}{dx} = A \cdot \left(\frac{n\pi}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -A \cdot \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

Damit gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[A \cdot \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \cdot sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right] = E_n\left[A \cdot sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right]$$

Es sei noch angemerkt, daß die Wellenfunktion für $n = 0$ nicht normierbar und damit unphysikalisch ist. Abbildung 6.2 zeigt die erlaubten Energieniveaus, Wellenfunktionen, und die Wahrscheinlichkeitsdichten $|\Psi|^2$ für Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten.

6.5 Besetzung von Zuständen

Nachdem das Pauli-Prinzip in die Modelle mit einbezogen ist, muß der Grundzustand neu festgelegt werden. Nicht alle Elektronen können im Zustand niedrigster Energie sein und dennoch können alle Elektronen im Grundzustand sein. Wenn man eine bestimmte Anzahl von Elektronen in einem Festkörper hat, dann müssen diese so die Zustände besetzen, daß zunächst der Zustand mit der niedrigsten Energie besetzt wird und die weiteren Elektronen den Zustand mit der jeweils nächst höheren Energie einnimmt. Wenn man dies mit allen Elektronen gemacht hat, dann hat das letzte Elektron, das den energetisch höchsten Zustand besetzt eine bestimmte Energie, die als Fermienergie bezeichnet wird. Damit trennt die Fermienergie die besetzten von den unbesetzte Zuständen (bei $T = 0K$). Die Funktion, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, ob ein Zustand besetzt oder frei ist liefert bei $T = 0K$ einen sprunghaften Verlauf, wie es nebenstehend gezeigt ist.

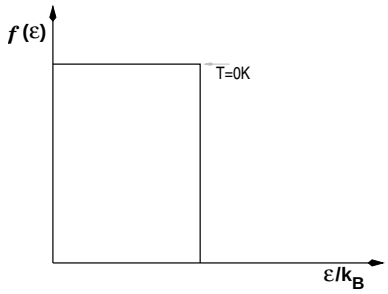


Abbildung 6.3: Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bei $T = 0$ K

Damit existieren nach dem Sommerfeld-Modell eine Reihe diskreter Energiezustände, die nach dem Pauli-Prinzip und dem hier gesagtem besetzt werden. Damit versagt sofort die Maxwell-Bolzmann-Statistik, die auch den Modell freier Elektronen zu Grunde liegt, da diese auf der Annahme beruht, daß jegliche Energie von jedem Elektron „besetzt“ werden kann.

6.6 Der Einfluß der Temperatur auf die Fermi-Dirac-Verteilung

Bisher wurde die Lösung der Schrödinger-Gleichung behandelt, die einem idealisierten Problem zu Grunde liegt. Die Betrachtungen erfolgten für den Grundzustand, der bei $T = 0$ K vorliegt. Die kinetische Energie des Elektronengases wächst mit steigender Temperatur. Einige Energieniveaus, die am absoluten Nullpunkt unbegrenzt waren, werden besetzt und einige, die besetzt waren, werden frei. Dies geschieht durch die thermische Aktivierung. Die Fermi-Dirac-Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür an, daß ein Zustand der Energie $\in$ des idealen Elektronengases im thermischen Gleichgewicht besetzt ist.

$$f(\in) = \frac{1}{\exp\left[\left(\frac{\in-\mu}{k_B T}\right)\right] + 1}$$

μ - chemisches Potential Wenn $\in = \mu$ ist, dann gilt $f(\in) = 0,5$. Bei $T = 0$ K ist $\mu = \in_F$. Nach Definition ist die Fermi-Energie gleich der Energie des energetisch höchsten, besetzten Zustandes am absoluten Nullpunkt.

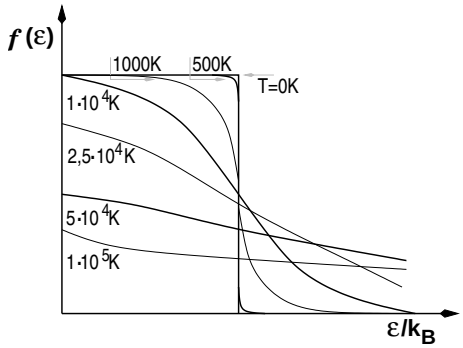


Abbildung 6.4: Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bei verschiedenen Temperaturen.

6.7 Die Zustandsdichte

Im Grundzustand eines Systems mit n freien Elektronen können die besetzten Zustände als Punkte innerhalb einer Kugel, dem k-Raum dargestellt werden. Die Energie an der Oberfläche dieser Kugel ist

die Fermienergie, die Wellenzahl an der Fermifläche ist k_F. Unter Einbeziehung von Gleichung 6.6 gilt dann

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

In einer Kugel mit dem Volumen $V = \frac{4}{3}\pi k_F^2$ ist die Gesamtzahl der erlaubten Zustände durch folgenden Ausdruck gegeben, wenn man berücksichtigt, daß jedem genau ein erlaubter Wellenvektor (d.h. ein bestimmtes Tripel der Quantenzahlen k_x, k_y und k_z) auf ein Volumenelement $(2\pi/L)^3$ des k-Raumes entfällt:

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

Der Vorfaktor 2 berücksichtigt hierbei die so genannte Spinnquantenzahl für jeden erlaubten Wert von k. Daraus folgt:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Damit hängt k_F nur noch von der Teilchenkonzentration ab.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Aus diesem Ausdruck wird die Zustandsdichte abgeleitet. Die Zustandsdichte $\mathcal{D}(\mathcal{E})$ beschreibt die Anzahl der Zustände im Einheitsenergieintervall. Es gilt:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

mit $\mathcal{D}(E) = \frac{dN}{dE}$ folgt

$$\mathcal{D}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} \tag{6.7}$$

Die Zustandsdichte ist in Abbildung 6.5 als Funktion der Energie aufgetragen.

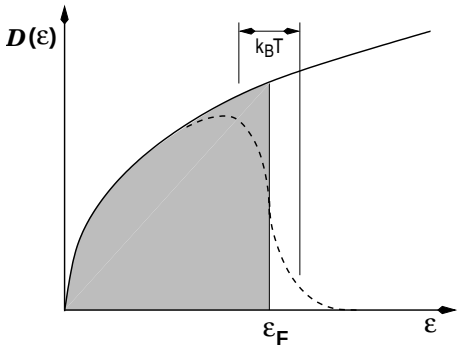


Abbildung 6.5: Zustandsdichte als Funktion der Energie

Bei $T = 0$ sind alle Zustände unterhalb von E_F besetzt. Die Kurve $T \neq 0K$ stellt den Verlauf der Dichte $f(E,T)\mathcal{D}(E)$ der besetzten Zustände bei endlicher Temperatur dar, für die k_BT klein gegen E_F ist. Nur Elektronen innerhalb des Energiebereiches von k_BT und die Fermienergie können thermisch angeregt werden.

Damit ist der oben gewonnene Ausdruck für $\mathcal{D}(E)$ nur für freie Elektronen gültig. In wirklichen Materialien ist der Verlauf nicht mehr parabolisch. Wenn man die erlaubten Zustände der Elektronen in einem Festkörper adäquat beschreiben will, braucht man neben den Energien, die man durch die Randbedingungen erhält, auch die Zustandsdichte dieser Zustände. Die Energien, das sei hier noch angemerkt hängen stark vom Gitter ab, so also auch z.B. von der Breite des Potentialtopfes im eindimensionalen Fall. Bleibt anzumerken, daß die Anzahl der möglichen Zustände mit der Energie ansteigt.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist die Fermienergie?
- Was ist die Fermifunktion?
- Wie wird die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion von der Temperatur beeinflußt?
- Wie sieht die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für einen Isolator aus?
- Wie werden die Elektronen in Bezug auf die Verteilungsfunktion durch die Temperatur umgeordnet?

Die klassische Theorie des freien Elektronengases beschreibt eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften, wie z.B. die Leitfähigkeit, exakt. Sie versagt hingegen bei dem Versuch die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptiblität der Leitungselektronen zu beschreiben. Hier versagt nicht das Modell der freien Elektronen, sondern die Maxwell-Bolzmann-Statistik. Auch kann das Modell nicht bei anderen wichtigen Fragen helfen, wie z.B. den Unterschied zwischen Metallen und Isolatoren. Jeder Festkörper enthält Elektronen, wobei es für die elektrische Leitung wichtig ist, zu wissen, wie diese auf ein äußeres Feld reagieren. Im Folgenden ist exemplarisch anhand des Modells gebundener Elektronen dargelegt, wie die Festkörper klassifiziert werden können um daran anschließend das Modell des fast freien Elektronengases zu diskutieren, daß für die physikalischen Eigenschaften dieser Werkstoffe so wichtig ist.

6.8 Das Modell gebundener Elektronen

Das Pauliprinzip, genauer das Paulsche Ausschließungsprinzip besagt, dass niemals sämtliche Quantenzahlen von zwei Elektronen übereinstimmen können. Die bedeutet, dass jeder Quantenzustand von höchstens einem Elektron besetzt sein kann. Damit halten sich Elektronen, die an isolierte Atome gebunden sind nur auf diskreten Energieniveaus auf. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen um den oder die Kerne wird durch das Quadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ beschrieben. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert für Ψ räumlich stehende Wellen. Bilden zwei Atome ein Molekül, so überlappen sich die Wellenfunktionen beider Atome. Die Wechselwirkung der beteiligten Elektronen führt dazu, daß ursprünglich gleichartige Energieniveaus der Einzelatome in jeweils zwei eng benachbarte Energieniveaus aufspalten.

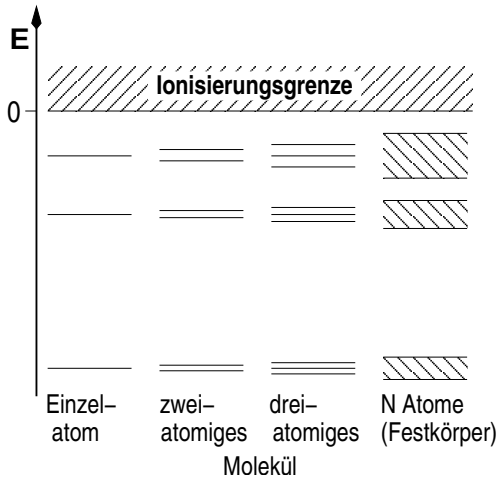


Abbildung 6.6: Erlaubte Energiezustände der Elektronen in Atom, Molekül (2 Atome) und Festkörper (von links nach rechts).

Die Abbildung 6.6 verdeutlicht die Aufspaltung der Energieniveaus in n eng benachbarte Energieniveaus. In einem Festkörper liegen diese n Energiezustände so eng beieinander, dass sie nicht mehr getrennt werden können. Man spricht dann von Energiebändern. Die Elektronen halten sich in Festkörpern innerhalb von Energiebänderen auf, die durch Zonen getrennt sind, in denen sich kein Elektron aufhalten darf, den so genannten verbotenen Zonen.
Die Frage ob ein Festkörper ein Leiter, oder ein Nichtleiter ist, hängt von der Besetzung der Energiebänder mit Elektronen ab. Ist beispielsweise ein Band vollständig mit Elektronen gefüllt, so können diese Elektronen nicht am Stromtransport teilnehmen. Ein fließender Strom bedeutet nämlich, daß die Elektronen bei der Bewegung durch den Festkörper kinetische Energie aufnehmen, also energetisch auf eine höhere Stufe gehoben werden. In einem vollbesetzten Band ist dies aber nicht möglich, da ja alle möglichen Zustände schon besetzt sind. Damit können nur solche Festkörper elektrische Leiter sein, bei denen ein Energieband nur teilweise besetzt ist. Das oberste, vollständig gefüllte Band heißt Valenzband. Das darüber liegende, entweder teilweise oder gar nicht gefüllte Band, heißt Leitungsband.

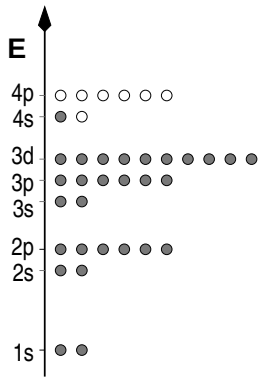


Abbildung 6.7: Besetzung der Energieniveaus in Kupfer.

Betrachtet man zum Beispiel die Elektronenkonfiguration von Kupfer, so sieht man, daß das $3d$-Band das Valenzband ist und das $4s$-Band das Leitungsband ist. Dieses Band könnte 2 Elektronen aufnehmen. Auch im Festkörper, der aus nahezu unendlich vielen Kupferatomen besteht bleibt das $4s$-Band halb besetzt.

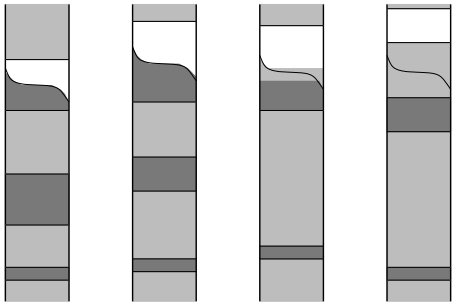


Abbildung 6.8: Baenderschemata fuer ein Metall, ein Halbmetall, einen Halbleiter und einen Isolator (von links nach rechts). Die Dunklen bereiche repräsentieren die besetzten Zustände, die hellen die verbotene Zone.

Die Welt ist aber nicht immer so einfach. Andere Metalle (z.B. die Erdalkalimetalle) können zwar ein voll besetztes oberes Energieband aufweisen und dennoch eine gute elektrische Leitfähigkeit aufzeigen, da durch überlappung dieses Bandes mit einem darüberliegenden leeren Leitungsband letztlich ein teilweise gefülltes Band entsteht. Diese Leiter werden auch als Leiter zweiter Art der Halbmetalle bezeichnet. Bei Halbleitern und Isolatoren ist das leere Leitungsband von dem vollen Valenzband durch eine mehr oder weniger breite verbotene Zone getrennt, wobei die Breite der verbotenen Zone maßgeblich zur Einteilung beiträgt. Substanzen mit einer Breite der Zone von $E_{Gap} \leq 3eV$ werden als Halbleiter bezeichnet und solche mit breiterer Zone als Isolatoren.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist die Zustandsdichte?
- Nach welchem Prinzip werden die Elektronen in einem Festkörper besetzt?
- Wie unterscheiden sich Metall, Halbmetall und Isolator?

6.9 Das Modell fast freier Elektronen

In der Beschreibung des fast freien Elektrons wird vorausgesetzt, daß die Elektronen in einem Festkörper nur wenig von dem periodischen Potential der Ionenrümpfe gestört werden. Die Bragg-Reflexion ist ein charakteristisches Kennzeichen für die Ausbreitung von Wellen in Kristallen. Genau diese Reflexion von Wellen ist der Ursprung der Energielücke in Kristallen, wie im Folgenden dargelegt wird.

Vom Modell freier Elektronen ist der parabolische Zusammenhang zwischen Energie und dem Wellenvektor $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ bekannt. Weiterhin werden Elektronen zwischen Potentialbarrieren hin und her reflektiert, wenn diese Potentialbarrieren höher sind als die Energie der Elektronen. Die Wellenfunktion dringt zwar noch in diese Barriere ein, ihre Wahrscheinlichkeitsdichte klingt aber sehr schnell ab. Die Elektronen werden in letzter Konsequenz doch zwischen den Potentialbarrieren der Ionenrümpfe festgehalten. Lediglich die Elektronen die eine genügend hohe Energie haben werden nicht gehalten.

Im Folgenden wird der Zusammenhang anhand eines eindimensionalen Beispiels verdeutlicht, der Schritt zu einer dreidimensionalen Darstellung besteht in der Erweiterung der mathematischen Beschreibung, das Prinzip bleibt aber erhalten.

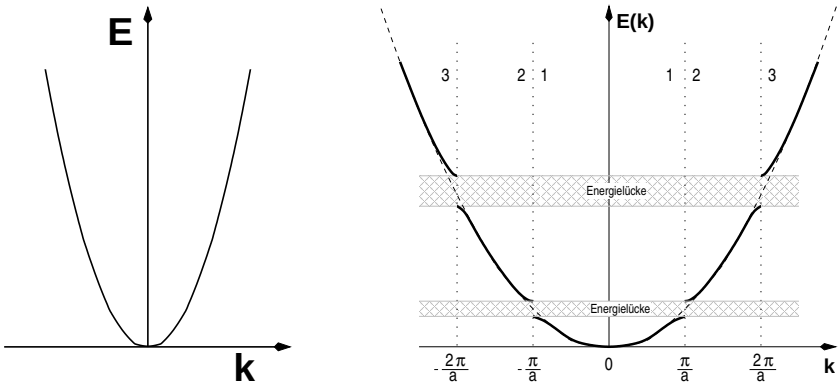


Abbildung 6.9: Zonenschema für fast freie Elektronen im energetisch niedrigsten Bereich. Links ist der prinzipielle parabolische Verlauf für freie Elektronen dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt das Zonenschema in erweiterter Form.

In Abbildungi 6.9 ist der energetisch niedrigste Bereich des Zonenschemas für freie und fast freie Elektronen gezeigt. Im Fall der fast freien Elektronen treten Energielücken bei $\pm n\frac{\pi}{a}$; $n \in \mathbb{N}$ auf. Die Braggsche Reflexionsbedingung

$$2a \sin\theta = n\lambda$$

wird für einen eindimensionalen Festkörper ($\theta = 90; \sin\theta = 1$) zu $n\lambda = 2a$ mit $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ folgt

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

genauso folgt dies aus der Reflexionsbedingung im reziproken Raum: $(k' + G)^2 = k^2$ die im eindimensionalen $k = \pm\frac{1}{2}G$ lautet. G ist ein reziproker Gittervektor mit $G = \frac{2\pi n}{a}$.
Damit kommt es an den Rändern der Brillouin-Zonen zu Bragg-Reflexionen. Die Brillouin-Zonen teilen den k-Raum wie folgt auf:

1. Brillouin-Zone: $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$
2. Brillouin Zone: $-\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a}$ und $\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a}$
n. Brillouin Zone: $-\frac{n\pi}{a} \leq k \leq -\frac{(n-1)\pi}{a}$ und $\frac{(n-1)\pi}{a} \leq k \leq \frac{n\pi}{a}$

Bei $k = \pm\frac{n\pi}{a}$ sind die Wellenfunktionen keine laufenden Wellen, wie es für freien Elektronen der Fall ist. Die Lösungen der Wellengleichungen für diese speziellen k-Werte bestehen zu gleichen Teilen aus nach links und nach rechts laufenden Wellen. Ist die Braggsche Reflexionsbedingung erüllt, so läuft eine Welle in einer Richtung ein, wird reflektiert und läuft in die andere Richtung zurück. Jede nachfolgende Bragg-Reflexion kehrt die Ausbreitungsrichtung um. Eine weder nach rechts noch nach links laufende Welle ist eine stehende Welle. Durch Überlagerung der laufenden mit der reflektierten Welle entsteht eine stehende Welle! Aus den beiden in beide Richtungen laufenden Wellen $\exp[\pm i\pi x/a]$ kann man zwei verschiedene stehende Wellen bilden:

$$\Psi_1 = \exp[i\pi x/a] + \exp[-i\pi x/a] = 2 \cdot \cos(\pi x/a)$$
$$\Psi_2 = \exp[i\pi x/a] - \exp[-i\pi x/a] = 2i \cdot \sin(\pi x/a)$$

Diese beiden stehenden Wellen stehen für Elektronen, die sich in verschiedenen Bereichen befinden, daher haben die Wellen unterschiedliche Werte für ihre potentielle Energie. Genau hierin liegt der Ursprung der Energielücke. Die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit ρ eines Teilchens ist $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$. Für eine reine laufende Welle $\exp[ikx]$ gilt $\rho = \exp[-ikx] \cdot \exp[ikx] = 1$, ρ ist auf der anderen Seite für eine Linearkombination ebener Wellen nicht konstant. z.B. gilt für Ψ_1:

$$\rho_1 = |\Psi_1|^2 \propto \cos^2(\pi x/a)$$

Diese Funktion häuft Elektronen bei den Ionenrümpfen an, die bei $x = \pm na$, $n \in i\mathbb{N}^0$ sitzen. Die Ionenrümpfe sind positiv geladen, da die Atome im Metall ionisiert sind, wobei die Valenzelektronen zur Bildung des Leitungsbandes abgeführt worden sind. Die potentielle Energie eines Elektrons im Feld eines positiven Ions ist negativ, sodaß die zwischen ihnen herrschende Kraft anziehend ist. Für die andere stehende Welle Ψ_2 gilt:

$$\rho_2 = |\Psi_2|^2 \propto \sin^2(\pi x/a)$$

Diese Funktion konzentriert die Elektronen möglichst weit weg von den Ionenrümpfen, also genau in der Mitte zwischen ihnen. Die Abbildung 6.10 zeigt das Potential der Ionenrümpfe und die Wahrscheinlichkeitsdichte der beiden stehenden Wellen und zusätzlich ρ einer laufenden Welle.

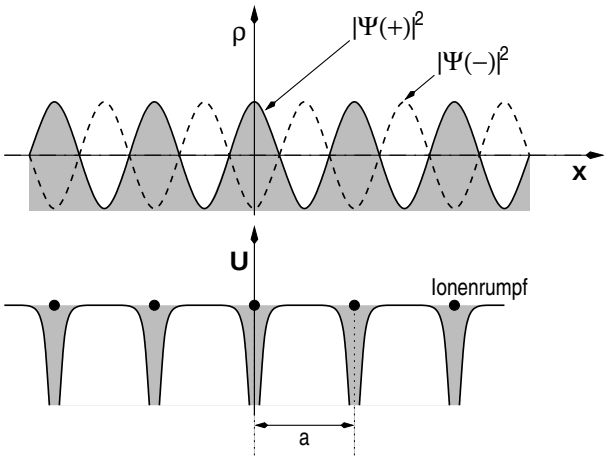


Abbildung 6.10: Potential der Ionenrümpfe und die stehenden Wellen Ψ_1 und Ψ_2.

Wird der Erwartungswert der potentiellen Energie dieser drei Wellen berechnet, so wird man feststellen, daß die potentielle Energie von ρ_1 geringer als die der laufenden Welle ist, wohingegen die von ρ_2 größer als die der laufenden Welle ist. Die Breite der Energielücke ist dann gleich dem Unterschied der potentiellen Energien von ρ_1 und ρ_2. Die Energielücke ist in erster Näherung so groß wie die Fourierkomponente des Kristallpotentials. Dieses sei $U(x) = U \cdot \cos(2\pi x/a)$. Dann gilt:

ZUM NACHDENKEN:

- Wo ist der Ursprung der Energielücke?
- Wie sieht der prinzipielle Verlauf des Potentials und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in einem linearen Gitter von Ionenrüpfen aus?

$$\begin{aligned} E_g &= \int_0^1 dx U(x)[|\Psi_1|^2 - |\Psi_2|^2] \\ &= 2\int dx U cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cdot \left(cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) - sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right) = U \end{aligned}$$

6.9.1 Das reduzierte Zonenschema

Es ist immer möglich den Wellenvektor so zu wählen, daß er in der ersten Brillouin-Zone liegt. Diese Darstellung bezeichnet man als reduziertes Zonenschema. Auch wenn der Wellenvektor k' außhalb der

ersten Brillouin-Zone liegt, kann ein reziproker Gittervektor gefunden werden, sodaß $k = k' + G$ innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt. Jeder Punkt im k-Raum kann durch Symmetrieoperationen auf einen äquivalenten Punkt in der ersten Brillouin-Zone abgebildet werden, wobei man jedoch darauf achten muß, daß viele Punkte außerhalb der ersten Brillouin-Zone auf dem selben Punkt der ersten Brillouin-Zone abgebildet werden können.

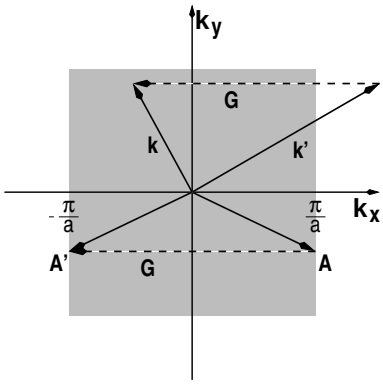


Abbildung 6.11: Erste Brilloiun-Zone eines zweidimensionalen quadratischen Gitters und Symmetrieoperationen, die jeden Punkt auf die erste Brillouin-Zone abbilden.

Die Abbildung 6.11 zeigt ein zweidimensionales, quadratisches Gitter und wie ein Punkt der durch einen Wellenvektor k' beschrieben wird und durch einen reziproken Gittervektor G mit der Operation $k' + G = k$ in die erste Brillouin-Zone überführt wird.

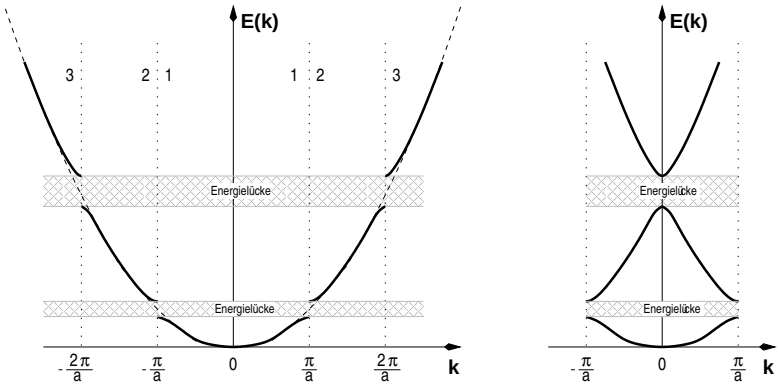


Abbildung 6.12: Zonenschema für fast freie Elektronen im energetisch niedrigsten Bereich. Die linke Abbildung zeift das Zonenschema in erweiterter und die rechte in reduzierter Form.

Mit Hilfe dieses reduzierten Zonenschemas kann die ganze Bandstruktur der Elektronen innerhalb der ersten Brillouin-Zone beschrieben werden. Diese Darstellung ist sehr kompakt, hat aber den Vorteil, daß die Struktur als Ganzes dargestellt werden kann. Die nebenstehende Abbildung zeigt noch einmal die 'lineare' Bandstruktur um normalen und zusätzlich im reduzierten Zonenschema.

6.10 Bandstrukturen im Dreidimensionalen

Bis hier wurden Informationen über die elektrischen Eigenschaften eines Metalls aus der Darstellung der Energie in Abhängigkeit vom Wellenvektor - dem Zonenschema - gewonnen. Diese Darstellung soll nun im Folgenden auf drei Dimensionen erweitert werden; dazu wird auch die Brillouin-Zone erweitert. Zur Erinnerung: das bisher betrachtet lineare Gitter ist mit einem reziproken Gitter verbunden, dessen Wigner Seitz Zelle (erste Brillouin-Zone) von $-\pi/a$ bis π/a geht. Im Dreidimensionalen wird die

Darstellung der elektronischen Struktur komplex, denn es muß ein Weg gefunden werden die vier Dimensionen (E, k_x, k_y, k_z) zu beschreiben. Die Lösung dieses Problems liegt darin nicht den gesamten Raum zu beschreiben, sondern nur einige ausgewählte Richtungen, die eine hohe Symmetrie zeigen. Durch diese Herangehensweise ist es möglich eine $E(k)$ Darstellung zu finden, die zweidimensional darstellbar ist. Man kann sich die Darstellung so vorstellen, daß die $E(k)$ Verläufe zwischen jeweils zwei Punkten in der Brillouin-Zone, die eine hohe Symmetrie aufweisen, aufgenommen werden. Diese Linien werden dann anhand für verschiedene Punkte in der Brillouin-Zone gewonnen und anschließend so aneinander gereiht, daß die Abszisse der $E(k)$ Darstellung einer Trajektorie in der Brillouin-Zone von einem ausgewählten Punkt zum nächsten entspricht.
Für die beiden wichtigsten Raumgruppen ist im Folgenden die Brillouin-Zone gezeigt. Abbildung 6.13 zeigt die Brillouin-Zone eines kubisch flächenzentrierten Gitters im reziproken Raum.

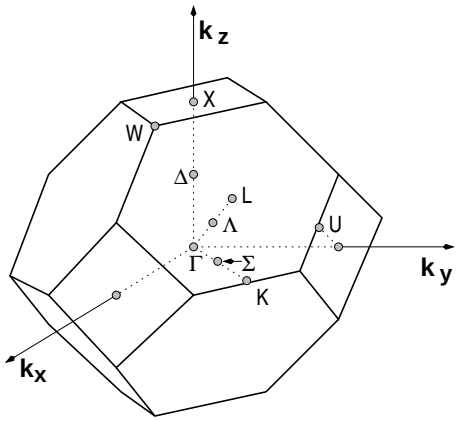


Abbildung 6.13: Brillouin-Zone eines kubisch flächenzentrierten Gitters im reziproken Raum.

Ausgezeichnete Punkte hoher Symmetrie sind in dieser Darstellung eingetragen. Römische Buchstaben werden üblicherweise für Symmetriepunkte und Griechische für Symmetrierichtungen verwendet. Die Tabelle 6.2 listet die wichtigsten Standard-Symbole und die zugehörige Lage im k-Raum auf.

Γ	$< 0, 0, 0 >$
X	$< 1, 0, 0 >$
W	$< 1, \frac{1}{2}, 0 >$
K	$< \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 >$
L	$< \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} >$

Tabelle 6.2: Ausgewählte Lagen in der in Abbildung 6.13 abgebildeten Brillouin-Zone. Γ stellt das Zentrum der Brillouin-Zone dar

In gleicher Weise kann die Brillouin-Zone eines kubisch raumzentrierten Gitters dargestellt werden. Die Symmetriepunkte sind in diesem Fall in Tabelle 6.3 und Abbildung 6.14 angeführt und dargestellt.

Γ	$< 0,0,0 >$
H	$< 1,0,0 >$
P	$< 1,1,1 >$
N	$< 1,1,0 >$

Tabelle 6.3: Ausgewählte Lagen in der in Abbildung 6.14 abgebildeten Brillouin-Zone.

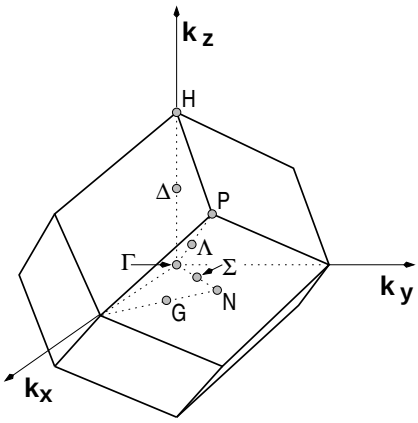


Abbildung 6.14: Brillouin-Zone eines kubisch raumzentrierten Gitters im reziproken Raum.

An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, daß ein kubisch raumzentriertes Gitter im realen Raum eine Brillouin-Zone im reziproken Raum aufweist, die eine kubisch flächenzentrierte Symmetrie aufweist - und umgekehrt.
In der folgenden Abbildung 6.15 sind die Bandstrukturen der Metalle Cu (fcc) und Na (bcc) gezeigt.

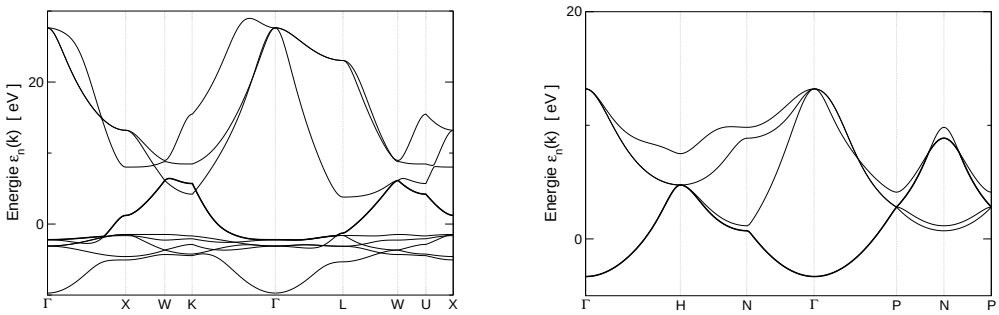


Abbildung 6.15: Bandstrukturen von Kupfer (links) und Natrium (rechts). Das stark eingezeichnete Band ist das Valenzband. Mit freundlicher Unterstütung von Manuel Richter und FPLO

Die Abszissen, im Fall von Natrium ist das Γ-H-N-Γ-P-N-P, beschreiben die Trajektorie durch die Brillouin-Zone. Diese 'Spagetti-Bilder' zeigen verschiedenen Energiebänder, deren Energie stark vom Ort abhängig ist. Fett eingezeichnet sind die Valenzbänder und das sind ja bekanntlich die Relevanten. Die Energie von 0eV kennzeichnet die Fermienergie. In beiden Metallen kreuzt das Valenzband die Fermienergie, was ein Zeichen für die Leitfähigkeit ist. Würde kein Band diese Energie kreuzen, so würde es sich um einen Isolator handeln, wie es im Bandstrukturbild von Ar (fcc) der Fall ist. Dies ist in Abbildung 6.16 dargestellt

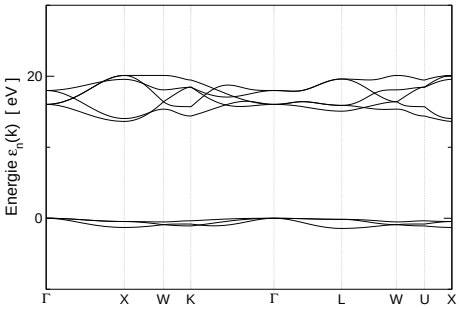


Abbildung 6.16: Bandstruktur von Argon. Das Valenzband ist dick dargestellt. Mit freundlicher Unterstütung von Manuel Richter und FPLO

Das Valenzband liegt an der Fermienergie, das darüber liegende Leitungsband ist weit entfernt und leer. Doch zurück zu den Metallen: Ein weiteres Merkmal für ein Metall ist die Steigung des Valenzbandes an der Fermienergie, diese ist viel größer im Fall von Kupfer im Vergleich zu Natrium. Natrium besitzt 11 Elektronen, diese füllen die inneren Bänder $1s$, $2s$ und $2p$ vollständig auf. Die s-Bänder sind mit 2 Elektronen voll besetzt, das p-Band mit 6 Elektronen. Das 3s-Band ist mit 1 einem Elektron genau halb gefüllt. Dieses Band ist das Valenzband (im Bandstrukturbild fett eingezeichnet).

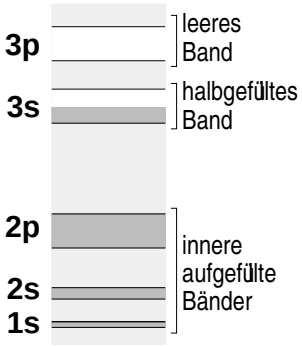


Abbildung 6.17: Eindimensionale Bandstruktur von Natrium, beziehungsweise Besetzung der Zustände.

Wegen des Pauli-Prinzips geht eine mögliche Anregung der Elektronen nur für freie Zustände, also z.B. innerhalb des 3s-Bandes. Argon hingegen hat 18 Elektronen in folgender Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Sämtliche Bänder sind vollständig aufgefüllt oder gänzlich leer. Damit kann kein Elektron ohne immens große Anregung in eine Leerstelle angeregt werden. Argon ist ein Isolator. Ein angelegtes Feld kann die Elektronen im Valenzband nicht beschleunigen, da es keine freien Plätze gibt. Die einzige Möglichkeit einen Strom fließen zu lassen besteht darin, ein Elektron auf das leere Leitungsband anzuheben. Im Fall von Argon sind dazu etwa $15eV$, im Fall von Diamant $6eV$ erforderlich. Beide sind gute Isolatoren. Bei Silizium und Germanium hat man ähnliche Bandschemata, die Abstände zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband sind jedoch vergleichsweise klein. (Si: $1,14ev$; Ge: $0,67eV$) Durch thermische Anregung ($\approx 1eV$) kann das oberste Elektron im Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Dort führt das Elektron zu metallischer Leitung. Mit zunehmender Temperatur ($\hat{=}$ steigender thermischer Anregung) nimmt auch die Leitfähigkeit zu. So steigt die Zahl der Elektronen um 10^6, wenn bei einen Halbleiter die Temperatur von T=$250K$ auf $450K$ erhöht wird. Die Leitfähigkeit von Halbleitern kann auch durch Dotieren der Halbleiter mit Elementen mit zusätzlichen Elektronen erhöht werden. Doch dies führt an dieser Stelle zu weit (vgl. Vorlesung über die Funktionswerkstoffe der Elektrotechnik).

ZUM NACHDENKEN:

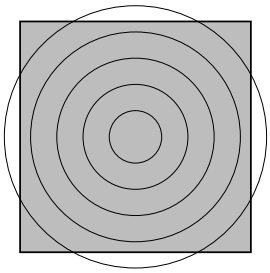
- Warum reicht die erste Brillouin-Zone aus, um die Eigenschaften eines Kristalls zu beschreiben?
- Welche Informationen sind in Bandstruktur-Bildern enthalten?

6.11 Fermiflächen

Im bisher betrachteten eindimensionalen Fall wird der Grundzustand von der Fermienergie und dem Fermi-Niveau bestimmt. Das Fermi-Niveau stellt den Zustand mit der höchsten Energie dar, wobei diese Energie als Fermienergie bezeichnet wird. Die Fermifläche ist nichts anderes als eine dreidimensionale Darstellung der Fermienergie im k-Raum. Das von der Fermifläche umschlossene Volumen beinhaltet sämtliche besetzten Zustände sofern sich das Material im Grundzustand befindet. Im einfachsten Fall, dem der freien Elektronen, ist die Fermifläche eine Kugel, da die Fermienergie eine Funktion der Quadrate der k-Vektoren in jede Richtung ist.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

In anderen Fällen insbesondere in Metallen ist die Fermifläche nicht exakt kreisförmig im k-Raum. Für solche Metalle, die quasi freie höher gelegene Elektronen besitzen, ist die Fermifläche jedoch nahezu kreisförmig. Nahezu, weil aufgrund von Bragg-Reflexionen an den Grenzen der Brillouin-Zonen Hälse entstehen. Solche Fermiflächen werden zum Beispiel für Kupfer, Silber und Gold beobachtet.



Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Betrachtung der Fermifläche auf zwei Dimensionen reduziert. Damit reduziert sich die Fermifläche freier Elektronen, die im Dreidimensionalen die Gestalt einer Kugel hatte, auf einen Kreis. Ist das Gitter leer - also nicht vorhanden - so kommt es auch nicht zu Bragg-Reflexionen. Sofern die Fermienergie innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt, ist auch im reduzierten Zonenschema die Fermienergie ein Kreis. Hat ein Metall jedoch mehrere Elektronen, so können diese nicht mehr alle in der ersten Brillouin-Zone untergebracht werden, dann liegt die Fermienergie außerhalb der ersten Brillouin-Zone. Im erweiterten Zonenschema ist die Fermienergie nach wie vor kreisförmig. Jedoch wird die Fermifläche im reduzierten Zonenschema zunächst merkwürdige Formen annehmen. Für diese Betrachtungen wird das erweiterte Zonenschema in die Brillouin-Zonen zerlegt und diese dann auf die erste Brillouin-Zone abgebildet, um das reduzierte Zonenschema zu erhalten.

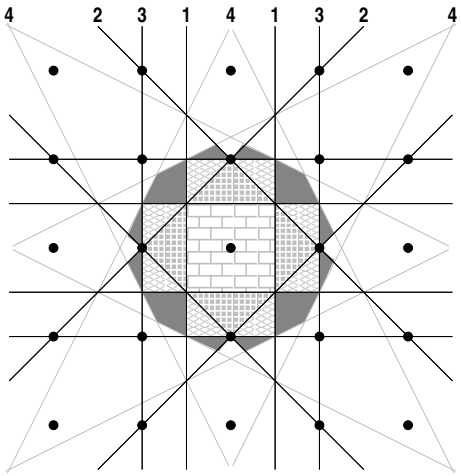


Abbildung 6.18: Konstruktion der ersten vier Brillouin-Zonen. Die schwarzen Linien sind die Mittelsenkrechten zu den jeweils nächsten Nachbarn, beziehungsweise denen höherer Ordnung, wie es die Zahlen angeben. Die Grauen Linien betreffen die Konstruktion der vierten Brillouin-Zone

Ausgehend von dem Mittelpunkt bildet man Vektoren zu benachbarten reziproken Gitterpunkten. Diese werden nach größer werdender Länge sortiert. Aufgrund der Symmetrie erhält man für jede Länge mehrere Vektoren. Danach erstellt man, ausgehend von den kürzesten Vektoren, Mittelsenkrechte bzw. im dreidimensionalen auf den Mittelpunkten eine Ebene, die den Vektor als Normalenvektor besitzt. Die

Ebenen, die von diesen Gebieten eingeschlossen werden, sind die 1., 2., ... Brillouin-Zonen. Das einfachste Beispiel ist der eindimensionale Fall:

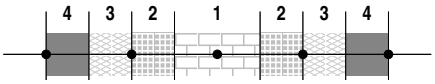


Abbildung 6.19: Konstruktion der ersten vier Brillouin-Zonen im eindimensionalen Fall.

Der zweidimensionale Fall ist ebenfalls anhand eines quadratischen Gitters im reziproken Raum dargestellt. Wird die Oberfläche der Fermikugel freier Elektronen in die erste Brillouin-Zone zurück transferiert, so verkompliziert sich die Gestalt der Fermifläche. Die Anteile der Elektronen in der 1., 2., 3., und vierten Brillouin-Zone haben in der ersten Brillouin-Zone die folgende Gestalt:

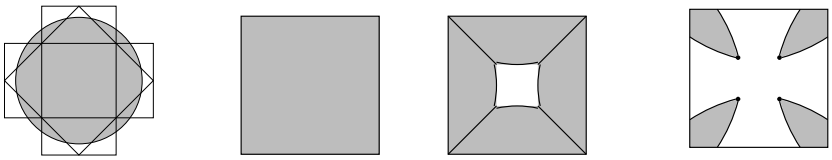
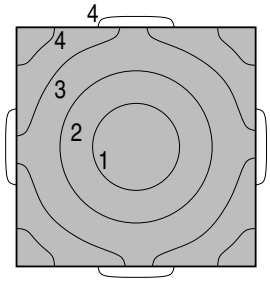


Abbildung 6.20: Elektronen innerhalb der Fermikugel. Darstellung anhand der ersten Brillouin-Zone.

In einem periodischen Potential verändert sich das Aussehen der Fermifläche aufgrund der Bragg-Reflexionen. Im vorausgegangenen zweidimensionalen Beispiel werden sich die Potentiallinien konstanter Energie so verändern, wie es nebenstehend angedeutet ist. An den Zonenrändern kommt es zur Bildung von Hälsen, wenn die Energie dicht genug am Zonenrand liegt. Die Stärke der Abweichung vom kreisförmigen Aussehen und das Ausmaß der Bildung der Hälse hängt maßgeblich davon ab, wie stark die Bragg Reflexion ist. Im Kupfer hat die Fermifläche nahezu ein kugelförmiges Aussehen, das nur durch Hälse an den Zonenrändern gestört wird. Diese Hälse sind Auswirkungen der Bragg-Reflexionen an den Zonengrenzen.



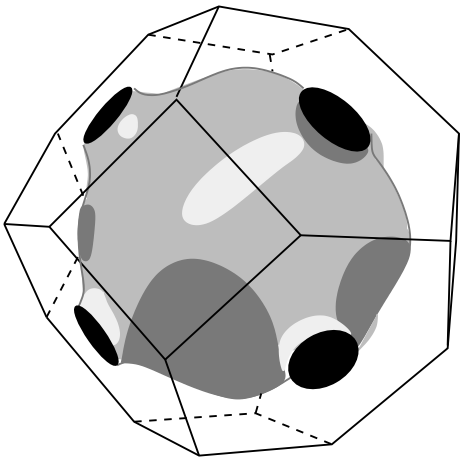


Abbildung 6.21: Fermifläche von Kupfer.

Nachdem nun erklärt wurde wie Fermiflächen aussehen, könnte man sich die Frage stellen, warum diese Flächen von so großer Bedeutung sind. Das **Drude-Modell** für Elektronen im Festkörper versagt z.B. bei der Beschreibung der spezifischen Wärme. Dies liegt darin begründet, daß nicht einmal die freien Elektronen im Leitungsband eines Metalls thermische Energie absorbieren können, wenn diese nicht

innerhalb eines Energiebereiches von $k_B T$ in der Nähe der Fermifläche sind. Dies bedeutet, daß die meisten elektronischen Eigenschaften der Metalle von Elektronen bestimmt werden, die sich auf oder knapp unterhalb der Fermifläche befinden. Demzufolge sind die Elektronen nahe der Fermifläche, die relevanten Elektronen, wenn es um die Beschreibung der Eigenschaften von Metallen geht. Es gibt eine Reihe von Messungen, mit deren Hilfe Informationen über die Fermifläche gewonnen werden können. Detaillierte Beschreibungen dieser Experimente finden sich in einschlägigen Festkörperphysikbänden :-) An dieser Stelle sei nur eine Liste der Experimente gegeben und welche Eigenschaften durch sie bestimmt werden können.

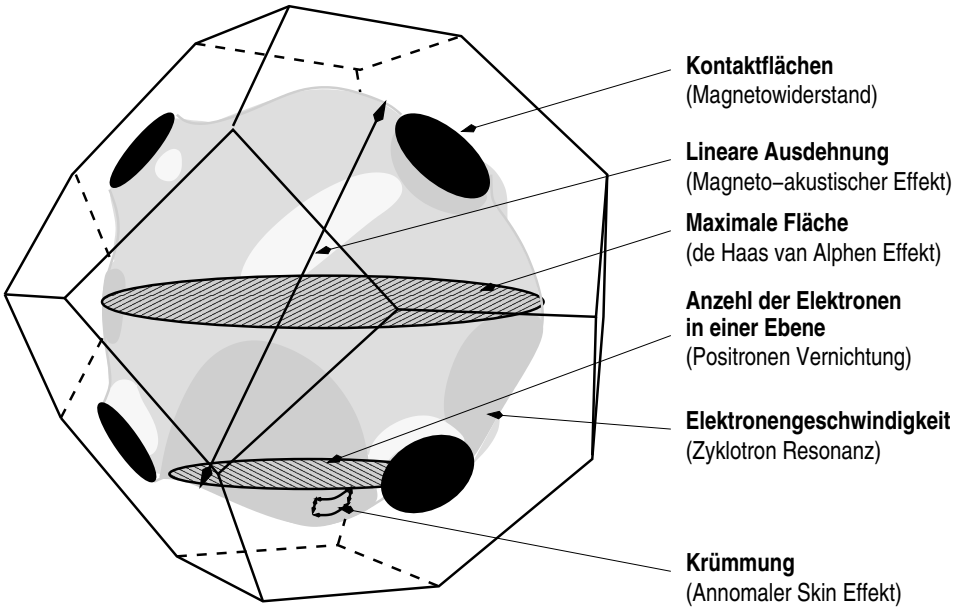


Abbildung 6.22: Eigenschaften der Fermifläche und mit welchen physikalischen Methoden diese untersucht werden können.

6.12 Leitfähigkeit von Elementen und Legierungen

Der Impuls eines freien Elektrons hängt mit seinem Wellenvektor über $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$ zusammen. Hierin wird das Elektron sowohl als Teilchen $(m \cdot \vec{v})$ als auch als Welle $(\hbar \cdot \vec{k})$ beschrieben, die den Kristall in alle Richtungen durchlaufen kann. In einem elektrischen Feld $\vec{E}$ und einem Magnetfeld $\vec{B}$ ist die Kraft $\vec{F}$ auf ein Elektron der Ladung $-e$ gleich

$$\vec{F} = -e\left[\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{B}\right]$$

mit dem Newtonschen Gesetz gilt

$$\vec{F} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -e\left[\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{B}\right]$$

Treten keine Stoßprozesse auf, so wird die Fermikugel im k-Raum durch ein äußeres elektrisches Feld gleichförmig verschoben. Eine Integration über k liefert mit $B = 0$:

$$k(t) - k(0) = -e\vec{E}\frac{t}{\hbar}$$

Wird das Feld zur Zeit $t = 0$ an ein Elektronengas angelegt, das die Fermikugel mit dem Mittelpunkt um Ursprung des k-Raumes ausfüllt, so verschiebt sich die Kugel. Diese Bewegung führt nach einer Zeit t zu einem neuen Mittelpunkt am Ort:

$$\delta k = -e\vec{E}\frac{t}{\hbar}$$

Die Fermikugel wird hierbei als Ganzes verschoben! Dies führt zu einem elektrischen Strom. δk kann jedoch nicht beliebig groß werden, da es Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Rumpfatomen bzw. Störungen des periodischen Gitterpotentials gibt. Dies führt unter anderem zur Streuung der Elektronenwellen oder zur Umbesetzung von Quantenzuständen. Infolge der Stöße zwischen den Elektronen und den Verunreinigungen, Gitterfehler, Phononen, etc., kann die Verschiebung der Fermikugel in einem elektrischen Feld als stationärer Zustand aufrecht erhalten werden. Bei einer mittleren Stoßzeit zwischen zwei Streuprozessen τ ist die Verschiebung der Fermikugel im stationären Zustand durch $\delta k = -e \cdot E \cdot \tau/\hbar$ gegeben. Der Gleichgewichtszustand ist $\vec{v} = -e \cdot \vec{E} \cdot \tau/m$.

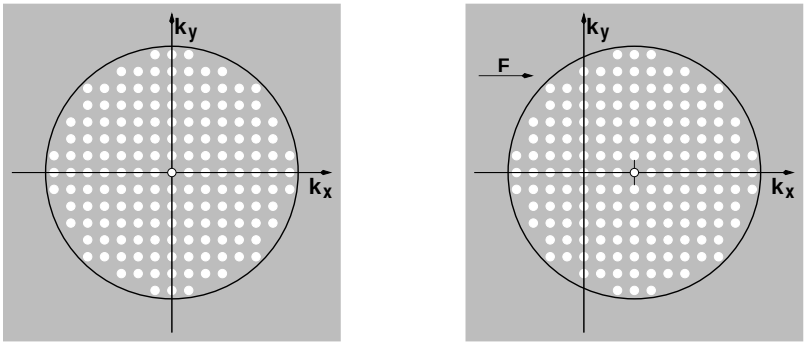


Abbildung 6.23: Die Fermikugel schließt im k-Raum die besetzten Zustände des Elektronengases ein. Unter einer äußeren Kraft (rechtes Teilbild) verschiebt sich die Fermikugel, da der k-Vektor aller Zustände zunimmt ($\delta k = F \cdot \tau/\hbar$).

Bei n Elektronen der Ladung $q = -e$ pro Volumeneinheit beträgt die elektrische Stromdichte in einem konstanten Feld $\vec{E}$

$$\vec{j} = nq\vec{v} = ne^2\tau\frac{\vec{E}}{m}$$

Diese Gleichung hat die Form des Ohmschen Gesetzes. Die elektrische Leitfähigkeit σ ist durch $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ gegeben, also gilt

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

Der elektrische Widerstand ρ ist per Definition der Kehrwert der Leitfähigkeit

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau}$$

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Bedeutung hat die Brillouin-Zone?
- Welche Informationen erhält man aus Untersuchungen der Brillouin-Zone?
- Welche Größen beeinflußen die elektrische Leitfähigkeit?
- Wie kann die Bewegung der besetzten Zustände innerhalb der Fermikugel bei angelegter Spannung beschrieben werden?

7

Strukturen metallischer Phasen

7.1 Hume-Rothery-Phasen

Es gibt eine ganze Reihe intermetallischer Phasen zwischen Partnern ungleicher Valenz, bei denen mit zunehmendem zweiten Legierungsanteil eine bestimmte Abfolge von Gitterstrukturen auftreten. Die im Folgenden beschriebenen Hume-Rothery-Phasen lassen die Faktoren erkennen, die zur Bildung bestimmter Kristallstrukturen führen, wobei der Konzentrationsbereich, in dem diese Kristallstruktur beobachtet wird von den beteiligten Elementen abhängig ist. Die auftretenden Phasen werden entsprechend ihrer ansteigenden Wertigkeit mit α, β, γ, δ, ϵ bezeichnet.

1. Atomgrößenfaktor $\delta = \frac{r_\mathrm{B} - r_\mathrm{A}}{r_\mathrm{A}}$
   Ist der Atomradius r_B von B um mehr als 15% verschieden, im Vergleich zum Atomradius r_A der Komponete A, so wird die α-Phase schon bei geringen B-Zusätzen instabil. Im Grunde genommen ist diese Aussage für die Entmischung von zwei Komponenten, die in der selben Kristallstruktur kristallisieren genauso zutreffend.

2. Elektronegativitätskriterium $\epsilon = -(E_\mathrm{FA} - E_\mathrm{FB})^2$
   Ist die Elektronegativität von B stärker als von A, was bedeutet, dass die Elektronen in einer Verbindung stärker von B angezogen werden, so kommt es zur Ausbildung von Bindungen, die ionischen Charakter aufweisen. In einer Verbindung würden sich die chemischen Potentiale der Elektronen, also ihre Fermienergien ausgleichen, bis die Fermienergien gleich sind. Dieser Ausgleich findet durch Ladungstransport zum elektronegativeren Metall hin statt. Die Bildungswärme ist proportional zu $\epsilon = -(E_{FA} - E_{FB})^2$.

3. Kriterium der Valenzelektronenkonzentration e/a
   Die Valenzelektronenkonzentration e/a bestimmt die Bildung so genannter Elektronenphasen. Hierbei treten bestimmte Strukturen bevorzugt in gewissen Intervallen der Valenzelektronenkonzentration auf. Unter der Valenzelektronenkonzentration versteht man die Anzahl aller Valenzelektronen der Legierung pro Zahl der Atome, also $e/a = Z_\mathrm{A}(1 - x_\mathrm{B}) + Z_\mathrm{B} \cdot x_\mathrm{B}$ mit Z_A, Z_B der Anzahl der Valenzelektronen von A und B, sowie x_B der atomaren Konzentration der B-Atome. z.B. ist Cu einwertig, also gilt $Z_\mathrm{Cu} = 1$ und $Z_\mathrm{Zn} = 2$ für das zweiwertige Zn.

7.2 Messing(Kupfer-Zink)

Das Phasendiagramm (Abbildung 7.1) von Messing weist eine Kaskade von fünf Peritektika auf, die von der Kupfer- zur Zinkseite fällt.

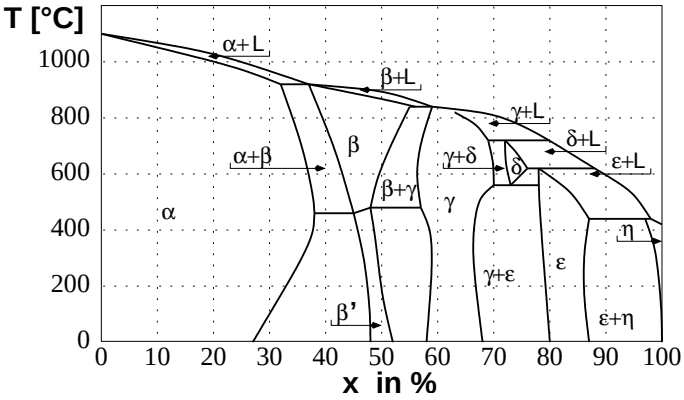


Abbildung 7.1: Phasendiagramm von Messing (Cu-Zn).

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Kriterien bestimmen das Auftreten bestimmter Phasen?
- Wie kann das Messing Phasendiagramm charakterisiert werden?

Die Phasen β, γ, δ, ϵ und η werden peritektisch gebildet. Die δ-Phase zerfällt unterhalb von $T = 558°$C eutektisch in die Phasen γ und ϵ. Das Cu-Zn-Phasendiagramm ist ein typisches Beispiel, in dem die Anzahl der Elektronen für die Bildung von intermetallischen Phasen und ihrer Kristallstrukturen ursächlich sind.

α: Diese Phase ist kubisch flächenzentriert und weist eine dichteste Packung auf.

β: Diese Phase ist kubisch raumzentriert. Unterhalb von 454°C bis 468°C kommt es zu einer Festkörperreaktion bei der sich folgende Ordnung einstellt: das Gitter ist nur einfach kubisch und die Basis besteht aus einem Zn-Atom auf der $(0, 0, 0)$-Position und einem Cu-Atom im Zentrum $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Auffällig ist, daß die β-Phase bei erhöhten Temperaturen einen weiteren Existenzbereich einnimmt.

γ: Diese Phase ist komplex-kubisch mit 52 Atomen pro Elementarzelle

δ: Diese Phase ist ebenfalls kubisch mit einer großen Elementarzelle

ϵ: Diese Phase ist hexagonal und nahezu dichtest gepackt, wobei des Achsenverhältnis mit $c/a = 1,58$ unterideal ist (ideales c/a Verhältnis: $\sqrt{8/3} = 1,633$)

η: Diese Phase ist ebenfalls hexagonal, aber mit $c/a = 1,76$ überideal. Die maximale Packungsdichte wird auch hier nur knapp verfehlt.

7.3 Elektronenphasen

Häufig ist in binären Legierungen die Löslichkeit von Elementen mit größerer Valenzelektronenzahl viel geringer, als umgekehrt. So ist die Löslichkeit eines zweiwertigen Elementes in einer Matrix mit Wertigkeit eins geringer, als umgekehrt. Die Elektronen genügen dem Pauli-Prinzip, demzufolge müssen Elektronen, die zu einer Legierung hinzukommen höherenergetische Zustände einnehmen. In Kristallen nimmt bei Erreichen gewisser kritischer Valenzelektronendichten die Energie zur Aufnahme weiterer Elektronen stark zu. Diese kritische Elektronendichte hängt von der Kristallstruktur ab und ist beispielsweise für das krz-Gitter größer als für das kfz-Gitter. Wird daher in einem kfz-Gitter (z.B. α-Mischkristall in Messing) die Valenzelektronenkonzentration höher (z.B. Zulegieren von von Zink in Kupfer im Fall von Messing) und erreicht einen kritischen Wert, so wird für noch größere Valenzelektronenkonzentrationen die krz-Struktur energetisch günstiger. Das ändern der Kristallstruktur bedeutet das Auftreten neuer Phasen.
Die Bedeutung der Valenzelektronenkonzentration erkennt man, wenn man den primären Löslichkeitsbereich von verschiedenen Legierungen eines Basismetalls betrachtet.

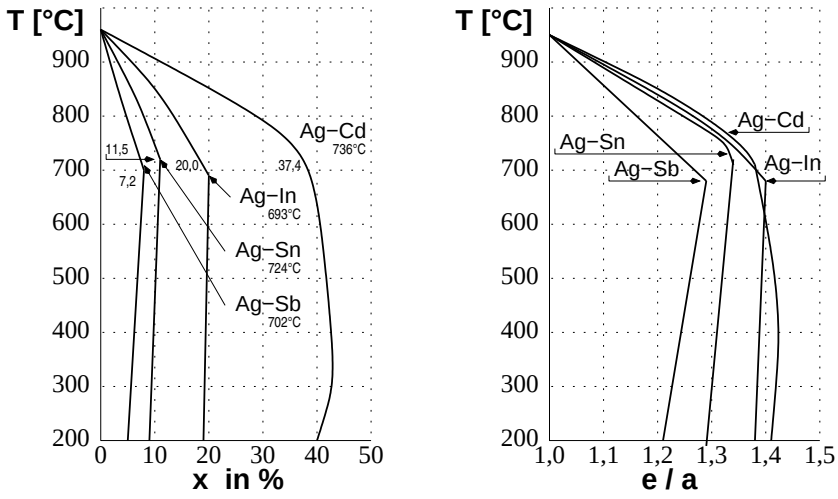


Abbildung 7.2: Primäre Löslichkeit von einigen Ag-Legierungen mit verschiedenen höherwertigen Elementen. Die unterschiedliche primäre Löslichkeit wird für alle Elemente sehr ähnlich, wenn diese anhand der Valenzelektronenkonzentration dargestellt wird.

Mit zunehmender Wertigkeit des Legierungspartners (z.B. Kupfer mit Zr, Ga, Ge, As) wird die Löslichkeit geringer. Trägt man das Phasendiagramm jedoch nicht als Funktion der Zusammensetzung, sondern als Funktion der Valenzelektronenkonzentration e/a auf, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung der maximalen Löslichkeit.
Die α-Phase der messingartigen Phasendiagramme sind, wie schon erwähnt kubisch flächenzentriert; wie die Grundmetalle. Die Ausdehnung des α-Bereiches wird, wie eben besprochen im wesentlichen durch das e/a-Verhältnis bestimmt. Die α-Phase ist etwa bis zu $e/a \approx 1{,}4$ energetisch günstig. Bei höheren B-Zusätzen entsprechend einer Valenzelektronenkonzentration von $(e/a)_\beta \approx 1,5$ folgt die kubisch raumzentrierte β-Phase und für weiter steigende Valenzelektronenkonzentrationen wird die Abfolge der Phasen wie folgt beobachtet: $(e/a)_x$-Werte für x=α, β, γ, ϵ sind $\alpha > 1,4$, $\beta > 1,5$, $\gamma > 1,62$ und $\epsilon > 1,75$

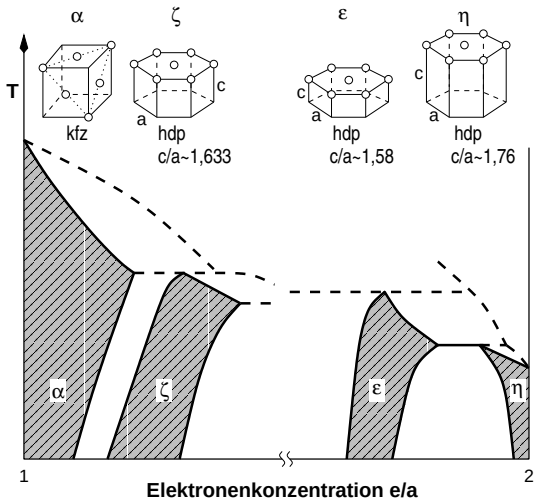


Abbildung 7.3: Existenzbereich verschiedener Phasen in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration.

Grob vereinfacht kann man sich die Auswirkung der Valenzelektronenkonzentration e/a auf die Phasenstabilität wie folgt vorstellen: Beim Zulegieren nehmen die Elektronen höhere Zustände ein; werden diese als freie Elektronen beschrieben so läßt sich die Energie schreiben als:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist die Valenzelektronenkonzentration und wie erkennt man ihre Bedeutung?
- Wo besteht der Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Valenzelektronendichte?

Liegt die Fermikugel innerhalb der ersten Brillouin-Zone, so können weitere Elektronen problemlos aufgenommen werden. Hierdurch wächst die Fermikugel bis sie an die Brillouin-Zone stößt. Ab diesem Punkt nimmt mit weiter hinzukommenden Elektronen die Anzahl der in der Brillouin-Zone noch besetzbaren Zustände schnell ab. Bei weiterer Zufuhr von Elektronen müssen diese dann irgendwann Zustände mit sehr viel größer Energie in der nächsten Brillouin-Zone einnehmen. Um Elektronen in der nächsten Brillouin-Zone unterbringen zu können, muß eine zusätzliche Energie ΔE_α aufgebracht werden. Die Größe der Brillouin-Zone hängt von der Kristallstruktur ab. Sie nimmt für jede der sukzessiv auftretenden Hume-Rothery-Phasen zu.
Wenn mehr Elektronen in einer niedrigen Brillouin-Zone untergebracht werden können, so ist die Gesamtenergie der Phase niedriger und diese somit stabiler. Die Dichte der freien Elektronen in einem Kristall wird durch die Valenzelektronenkonzentration beschrieben.

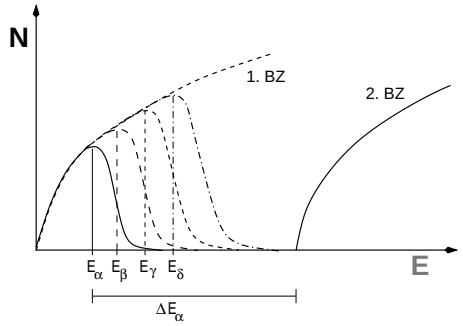


Abbildung 7.4: Zustandsdichte der Elektronenphasen in der ersten Brillouin-Zone.

Dadurch wird auch das Auftreten der Kristallstrukturen bei den spezifischen Werten für die Valenzelektronenkonzentration erklärt. Die obige Abbildung zeigt die Dichte der Elektronen in der ersten und zweiten Brillouin-Zone. Die erste Brillouin-Zone kann aufgrund ihrer Größe in den sukzessiv auftretenden Hume-Rothery-Phasen mit immer höheren Elektronendichten besetzt werden, wodurch der Punkt, an dem ein zusätzliches Elektron nicht mehr in der ersten, sondern in der zweiten Brillouin-Zone seinen Zustand einnimmt. Wie bereits erwähnt findet die erste Berührung der Fermikugel mit der Brillouin-Zone der kubisch flächenzentrierten Struktur bei einer Valenzelektronenkonzentration $e/a \approx 1{,}4$ statt. Bei der kubisch raumzentrierten Struktur ist diese Valenzelektronenkonzentration $e/a \approx 1,48$. Es ist also günstiger im Bereich kleinerer Zustandsdichte einer Struktur, die Elektronen in einer noch nicht aufgefüllten Brillouin-Zone einer anderen Struktur unterzubringen, das heißt die Struktur mit der Valenzelektronenkonzentration e/a systematisch zu wechseln. In ähnlicher Weise erfolgt die Argumentation beim Übergang zwischen den anderen Hume-Rothery-Phasen.

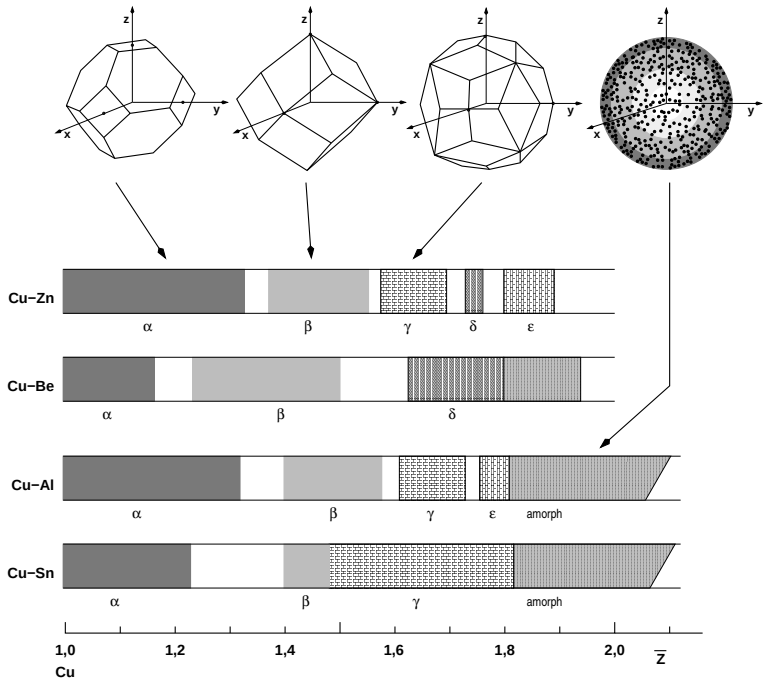


Abbildung 7.5: Phasenregion einiger Hume-Rothery-Verbindungen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration, sowie die zugehörigen Brillouin-Zonen.

7.4 Wertigkeitsbestimmente Phasen

Bei reinen Metallen wird davon ausgegangen, daß sie eine maximale Dichte anstreben, ihre Bindung räumlich isotrop ist sowie keine ausgezeichnete Strukturprinzipien vorherrschen. Dies ist bei Legierungen jedoch nicht der Fall. Zwei Elemente lassen sich nur in den seltensten Fällen ideal mischen. Hierbei gilt es zu beachten, daß auch bei Systemen mit vollständiger Mischbarkeit nicht zwangsläufig eine ideale Mischung ($\Delta H = 0$) vorliegt. Dies ist vor allem durch die Bindungen verursacht. Ihr Charakter ist von den Legierungspartnern abhängig. Reale Bindungen sind fast immer eine Mischung aus verschiedenen Bindungscharakteren, wobei der eine oder andere Bindungstyp je nach Wahl der Komponenten dominiert. Ein heteropolarer Charakter der Bindung wird natürlich verstärkt, wenn die Polarität der Atome, also die Gruppenzugehörigkeit der Atome im Periodensystem stark verschieden ist. Die Stärke der Polarität, das heißt des heteropolaren Bindungscharakters nimmt mit abnehmender Elektronegativität des Anions ab. Die Elektronegativität eines Atoms nimmt in der Regel innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl zu. Der Unterschied der Elektronegativitäten der Atome einer Phase bestimmt wesentlich die Stabilität der Phase.
Je nach Wertigkeit der beteiligten Atome kommt es zu unterschiedlich starkem Aufteilen der Bindungscharaktere, so kann auch, wie im Fall reiner Elemente der kovalente Bindungsanteil überwiegen. Bei reinen Elementen wird die kovalente Bindung im Diamantgitter realisiert.

7.5 Atomgrößen bedingte Phasen

Zunächst muß die Atomgröße definiert werden, um einen Einfluß der Atomgröße auf die Bindung oder vielmehr die Kristallstruktur untersuchen zu können. Die Atomgröße ist nämlich kein fester Wert. Je nachdem in welcher Umgebung sich ein Atom befindet wird auch seine Größe eine andere sein. Vereinfacht kann man sich das so vorstellen, daß in einem Fall bei einer Bindung Elektronen abgegeben werden und im anderen aufgenommen werden. Damit ist das Elektron das zu einen am weitesten von Atomen entfernt ist und zum anderen noch zu dem Atom gezählt wird in den beiden Fällen in einer unterschiedlichen Entfernung vom Atomkern. Die Atomgröße wird nur durch die so genannten Goldschmidt-Radien

r_i angegeben, sie geben die mittlere halbe Bindungslänge an, die dann noch durch die jeweilige Koordinationszahl korrigiert werden.

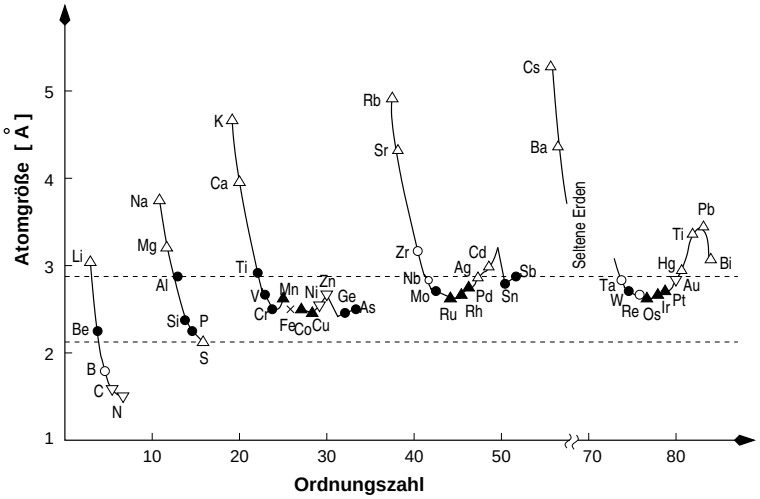


Abbildung 7.6: Atomgröße der Legierungselemente in Eisen und ihre Löslichkeit. Δ - unlöslich, ∇ - γ-Öffner, ●○ - γ-Schließer. Die gestrichelten Linien geben eine Abweichung von $\pm 15\%$ zur Atomgröße von Eisen an.

Die von Hume-Rothery festgelegte 15% Grenze für $\delta = \frac{\Delta d_i}{d}$ erweist sich als maßgeblich für ausgedehnte Löslichkeit in Grundmetallen. So zum Beispiel zeigt die nebenstehende Abbildung die Atomgrößen (d_i) verschiedener Elemente in Beziehung zu ihrer Löslichkeit in Eisen. Mit einem Fremdatom des Atomgrößenfaktors δ ist nach der linearen Elastizitätstheorie eine freie Verzerrungsenthalpie pro Atom verbunden

$$E_S = G \cdot \Omega \delta^2$$

G-Schermodul des Metalls, Ω-mittleres Volumen pro Atom. Diese Energie wird dann als maximale Mischungsenergie im Fall der regulären Lösung behandelt. Dies führt zu einer Mischungslücke mit einer kritischen Temperatur T_c, die sich aus $kT_c = 2E_S$ ergibt. Die Löslichkeit des Systems ist begrenzt, wenn T_c oberhalb der Solidustemperatur T_S liegt. Daraus ergibt sich die Hume-Rothery-Bedingung für die begrenzte Löslichkeit

$$\delta \geq \sqrt{\frac{kT_\mathrm{S}}{2G\Omega}}$$

Für die meisten Metalle ist $G\Omega \approx 30kT_\mathrm{S}$, womit ein Grenzwert von $\delta \approx 10\%$ verständlich wird. Ein sehr großer Atomgrößenfaktor kann zur Bildung intermetallischer Phasen führen.

7.6 Laves-Phasen

Der Begriff Laves-Phasen steht für die am häufigsten vorkommenden intermetallischen Phasen. Sie haben eine kubische Struktur vom C14 Typ, ein Beispiel ist $MgCu_2$, oder eine hexagonale Struktur vom C15 oder C36 Typ, Beispiele sind $MgZn_2$ und $MgNi_2$. Diese Struktuken sind in der nebenstehenden Abbildung dargestellt. Das Radienverhältnis dieser Phasen beträgt etwa $r_\mathrm{A}/r_\mathrm{B} = 1,225$, wodurch eine sehr dichte Packung erreicht wird.

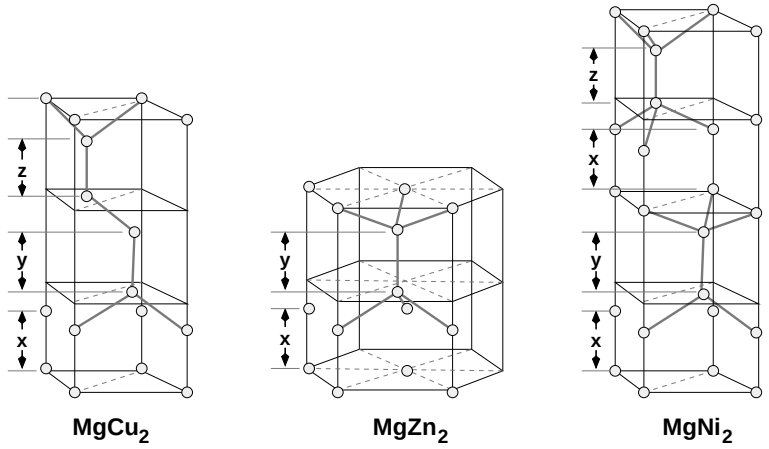


Abbildung 7.7: Anordnung der größeren A-Atome in den Laves-Phasen.

Dei Existenzgebiete dieser drei Phasen / Strukturen wird durch die Valenzelektronenkonzentration e/a bestimmt. In den AB_2-Typen sind die AA und die BB Abstände kleiner als dei AB-Abstände.

ZUM NACHDENKEN:

- Was wird als Goldschmidt-Radius bezeichnet?
- Welche Kriterien können das Auftreten von Phasen bestimmen?

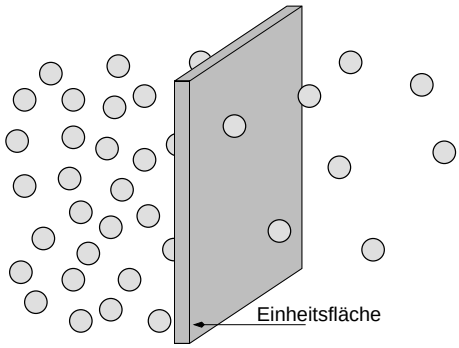
8

Diffusion

Die Diffusion ist die Bewegung von Atomen oder Molekülen. Zunächst ist jedoch klarzustellen, daß diese Bewegung nicht auf eine äußere Krafteinwirkung zurückzuführen ist. Vielmehr beruht die Diffusion auf der regellosen Bewegung der Teilchen. Ein Tropfen Tinte verteilt sich schnell in Wasser; auf Grundlage des selben Mechanismus können auch in einem Festkörper die Atome durch eine thermische Anregung durch den Festkörper wandern. Ein Konzentrationsunterschied von Atomen oder Molekülen führt zu einem Teilchenstrom, der den Konzentrationsunterschied ausgleicht. Der Diffusionsstrom $\vec{j}_{\mathrm{D}}$, also die Anzahl der Teilchen die pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche fließen, ist dem Konzentrationsgradienten proportional.
Dies ist das 1. Ficksche Gesetz

$$\vec{j}_{\mathrm{D}} = -D\frac{\partial x}{\partial \vec{r}} = -D\vec{\nabla}x \tag{8.1}$$

$\vec{j}_{\mathrm{D}}$ - Diffusionsstrom; D - Diffusionskonstante; $\frac{\partial x}{\partial \vec{r}}$ - örtliche Änderung der Konzentration. Die Diffussionskonstante hat die Dimension $[m^2/s]$; sie gibt an, wie viele Teilchen pro Zeiteinheit die Einheitsfläche passieren.



Diese Fläche ist zum Beispiel die Oberfläche des Tintentropfens im Wasser, oder die Kontaktfläche, die entsteht, wenn zwei Materialien mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Verbindung gebracht werden. Sie legt die ursprüngliche Lage fest, an der das Konzentrationsgefälle bei $t = 0$ einen Sprung aufgewiesen hat. Die Diffusionskonstante ist eigentlich ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe:

$$\vec{j}_{\mathrm{D}} = -\begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} \vec{\nabla}x \qquad \text{ausgeschrieben:} \qquad \begin{aligned} \vec{j}_{\mathrm{r}_1} &= -D_{11}\frac{\partial x}{\partial r_1} - D_{12}\frac{\partial x}{\partial r_2} - D_{13}\frac{\partial x}{\partial r_3} \\ \vec{j}_{\mathrm{r}_2} &= -D_{21}\frac{\partial x}{\partial r_1} - D_{22}\frac{\partial x}{\partial r_2} - D_{23}\frac{\partial x}{\partial r_3} \\ \vec{j}_{\mathrm{r}_3} &= -D_{31}\frac{\partial x}{\partial r_1} - D_{32}\frac{\partial x}{\partial r_2} - D_{33}\frac{\partial x}{\partial r_3} \end{aligned}$$

D_{ij} - Ströme in Richtung i bei einem Gradienten in Richtung j. Die meisten Metalle haben eine hochsymmetrische kubische Kristallstruktur. Der Diffusionstensor vereinfacht sich dadurch stark.

$$D(\text{kub.}) = -\begin{vmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{vmatrix}$$

Im Fall kubischer Materialien kann man also aufgrund des einfachen Tensors von einer Diffusionskonstanten ausgehen. Für andere Materialien ist der Tensor komplizierter und die Diffusionskonstante ist richtungsabhängig.
Ein Diffusionsstrom bleibt bei gegebener Temperatur nur dann konstant, wenn auch das Konzentrationsgefälle konstant bleibt. Dies ist in der Praxis aber oft nicht der Fall, da ja gerade die Diffusion den Konzentrationsunterschied ausgleicht. Damit ändert sich auch der Diffusionsstrom. Ein zunächst großer Strom verringert sich in dem Maße, in dem der Konzentrationsunterschied abgebaut wird.
Der Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig, da die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozeß ist. Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

$$D = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{H_{\text{LD}}}{kT}\right] \tag{8.2}$$

H_{LD} - Aktivierungsenthalpie; D_0 ist für die betrachteten Systeme eine Konstante. Typische Werte sind in Tabelle 8.1 angeführt, wobei auf die verschiedenen angeführten Mechanismen in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen wird.

Diffusionspaar	Q [kJ mol^{-1}]	H_{LD} [eV]	D_0 [cm^2 s^{-1}]
Zwischengitterdiffusion			
C in kfz-Fe	138	1,43	0,23
C in krz-Fe	87,6	0,91	0,011
Selbstdiffusion (Leerstellendiffusion)			
Cu in kfz-Cu	208	2,16	0,36
Fe in kfz-Fe	279	2,89	0.65
Fe in krz-Fe	247	2,56	4,1
Ag in kfz-Ag	187	1,94	0,4
Nb in krz-Nb	411	4,26	1,3
Heterogene Diffusion (Leerstellendiffusion)			
Ni in Cu	243	2,52	2,3
Cu in Ni	258	2,67	0,65
Au in Ag	191	1,98	0,26
Ag in Au	168	1,74	0,072
Cu in Ag	196	2,03	1,2
Ag in Cu	201	2,08	0,63
O in Al_2O_3	478	4,95	28,0
Al in Al_2O_3	637	6,60	1900,0

Tabelle 8.1: Aktivierunsenergie Q, Aktivierungsenthalie H_{LD} und die temperaturunabhängige Diffusionskonstante D_0 für verschiedene ausgewählte Systeme.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 8.1 für einige Systeme gezeigt.

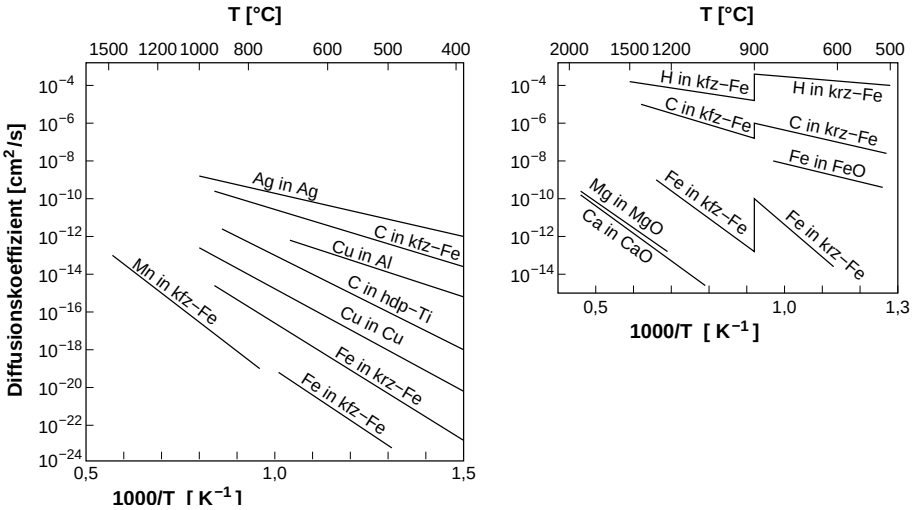


Abbildung 8.1: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Metallen (rechts) und für Selbstdiffusion sowie Fremdatomdiffusion ausgewählter Systeme (links).

Aus Abbildung 8.1 ist ersichtlich, daß kleine interstitielle Atome wesentlich schneller diffundieren als substitutionelle Legierungsatome. Die Zwischengitterdiffusion ist schneller als die Diffusion von Leerstellen oder Fremdatomen auf Gitterplätzen. Besonders langsam diffundieren Ionen in keramischen Werkstoffen, z.B. Mg in MgO.

In ionisch gebundenen Werkstoffen kann ein Ion nur auf einen Gitterplatz diffundieren, der die gleiche Ladung vorsieht. Um dorthin zu gelangen muß das Ion aber duch einen Bereich diffundieren, der von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist. Damit ist sofort ersichtlich, daß in diesen Materialien die Aktivierungsenthalpie höher ist als zum Beispiel in Metallen. Mit der Diffusion von Ionen ist auch ein Transport von Ladung verbunden. Da Diffusion und Ladungsträgertransport bei höheren Temperaturen schneller verlaufen, hängt in diesen Materialien die elektrische Leitfähigkeit in Folge des Verhaltens der Diffusion ebenfalls gemäß eines Arrhenius-Verhaltens von der Temperatur ab. Schmelzen von ionisch gebundenen Kristallen weisen eine hohe Leitfähigkeit auf, sodaß diese auch induktiv auf hoher Temperatur gehalten werden können. Auf dieser Grundlage können nichtleitende ZrO-Kristalle nach der Skull-Methode gezüchtet werden.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie kann die Einheitsfläche (1. Ficksches Gesetz) beschrieben werden, durch die der Diffusionsstrom geht?
- Von welchen Größen hängt der Diffusionsstrom ab?

Der Diffusionskoeffizient und der Diffusionsstrom wird für steigende Temperaturen größer. Bei hohen Temperaturen sind die Atome aufgrund ihrer größeren kinetischen Energie in der Lage, Energiebarrieren leichter zu überwinden und so zu anderen Gitterplätzen zu gelangen. Bei tiefen Temperaturen verliert die Diffusion an Bedeutung. Als grobe Abschätzung kann hierfür eine Grenze von $0,4\,T_S$ (T_S - Schmelztemperatur) angenommen werden. Damit ist auch eine untere Grenze für Wärmebehandlungen gegeben, deren Ergebnis auf Diffusionsprozessen beruht.

Die Aktivierungsenthalpie H_{LD} ist proportional zur Schmelztemperatur. In mischbaren Legierungen folgt der Verlauf der Aktivierungsenthalpie dem Verlauf der Soliduslinie. Bei Zustandsdiagrammen mit einem Minimum der Soliduskurven zeigt die Aktivierungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration ebenfalls ein Minimum an der Stelle mit dem geringsten Wert für die Solidustemperatur.

Im Allgemeinen sind die Aktivierungsenthalpien für die Diffusion in dichtest gepackten Kristallstrukturen größer als in Strukturen mit niedrigerer Packungsdichte. Da die Aktivierungsenthalpie mit der Stärke der atomaren Bindung ansteigt, weisen Materialien mit hoher Schmelztemperatur eine entsprechend höhere Aktivierungsenthalpie auf. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

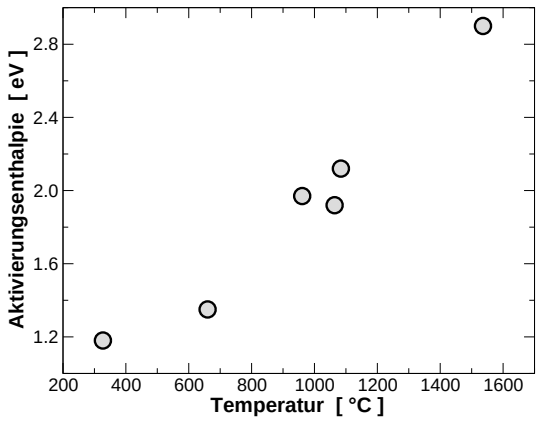


Abbildung 8.2: Die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion für verschiedene Elemente in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur.

Bei der kleinsten Aktivierungsenthalpie in einem System kann die Diffusion naturgemäß mit dem geringsten Aufwand gestartet werden. Im Gegensatz dazu bedeutet dies, daß der Diffusionskoeffizient in diesem Zustand den größten Wert annimmt. Bei fester Temperatur zeigt die Zusammensetzung die stärkste Diffusion, bei der die Diffusion mit dem geringsten Aufwand an Energie gestartet werden kann. Abbildung 8.3 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

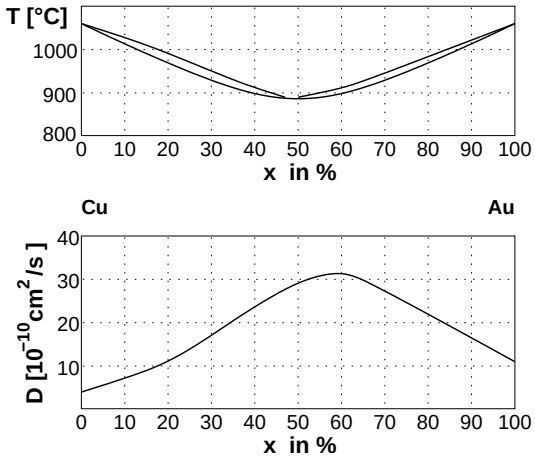


Abbildung 8.3: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zusammensetzung bei konstantere Temperatur ($T = 840\circ$C) im System Cu-Au. Großer D $\rightarrow$ kleine H_{LD} $\rightarrow$ großer j_{D}.

Beispiel: Ein Schichtaufbau besteht aus Nickel, Tantal und einer 50 μm dicken MgO-Trennschicht, die als Diffusionsbarriere dient. Während des Herstellungsprozesses muß dieser Teil des Schichtaufbaus kurze Zeit bei $T = 1400°$C behandelt werden. Bei dieser Temperatur entstehen Ni-Ionen, die durch die MgO-Schicht diffundieren können. Es soll abgeschätzt werden, wie viel Ni in die Ta-Schicht diffundieren kann. Der Diffusionskoeffizient von Ni in MgO bei $T = 1400°$C beträgt: $9 \cdot 10^{-12}$ cm^2 s^{-1} und die Gittrekonstante von Ni beträgt $3,6 \cdot 10^{-8}$ cm.
An der Ni/MgO Grenze beträgt die Ni-Konzentration 100%, an der Ta/MgO Grenze 0% im Ausgangszustand. Die Konzentration der Nickelatome an der Ni/MgO beträgt:

$$x_{\mathrm{Ni/MgO}} = \frac{\#\ \text{Ni-Atome pro EZ}}{\text{Volumen EZ}} = \frac{4}{(3,6 \cdot 10^{-8})^3} = 8,57 \cdot 10^{22}\ \text{Atome}\,\text{cm}^{-3}$$

Für den Konzentrationsgradienten gilt:

$$\frac{\Delta x}{\Delta r} = \frac{0 - 8,57 \cdot 10^{22}}{0,05} = -1,71 \cdot 10^{24} \text{ Atome/cm}^3\,\text{cm}$$

Damit ist der Diffusionsstrom:

$$\begin{aligned} j_\mathrm{D} = -D\frac{\Delta x}{\Delta r} &= \left(-9 \cdot 10^{-12}\ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)\left(-1,71 \cdot 10^{24}\ \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3\,\text{cm}}\right) \\ &= 1,54 \cdot 10^{13}\ \frac{\text{Ni-Atome}}{\text{cm}^2\,\text{s}} \end{aligned}$$

Durch eine 2 cm $\times$ 2 cm goße Fläche kommen pro Sekunde $6,16 \cdot 10^{13}$ Ni-Atome. Dieser Wert erscheint zunächst sehr groß, aber die Ni-Schicht nimmt pro Sekunde nur um folgendes Volumen ab:

$$\frac{6,16 \cdot 10^{13} \text{ Ni-Atome pro s}}{8,57 \cdot 10^{22} \text{ Ni-Atome pro cm}^3} = 0,72 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}^3\,\text{s}^{-1}$$

Dies entspricht einer Dickenabnahme von:

$$\frac{0,72 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}^3\,\text{s}^{-1}}{4\ \text{cm}^2} = 1,8 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}\,\text{s}^{-1}$$

Für die meisten Anwendungen ist weniger der Teilchenfluß, als vielmehr die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Zeit und Ort von Bedeutung. Dies erhält man aus dem 1. Fickschen Gesetz unter Einbeziehung der Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} + \mathrm{div}\vec{j}_\mathrm{D} &= 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{j}_\mathrm{D} &= 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} + \left[\frac{\partial j_1}{\partial r_1}\frac{\partial j_2}{\partial r_2}\frac{\partial j_3}{\partial r_3}\right] &= 0 \end{aligned} \tag{8.3}$$

Diese Gleichung besagt, daß die Differenz der Ströme, die in ein Volumenelement hinein / heraus fließen, der Konzentrationsänderung im Volumenelement entsprechen muß, das heißt die Gesamtzahl der Teilchen ändert sich nicht.
Damit erhält man das 2. Ficksche Gesetz

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &+ \vec{\nabla} \cdot \left(-D\frac{\partial x}{\partial r}\right) = 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} &- \vec{\nabla}(D\vec{\nabla}x) = 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} &= \vec{\nabla}(D\vec{\nabla}x) \\ &= D\vec{\nabla}\vec{\nabla}x = D\Delta x = D\left[\frac{\partial^2 x}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2 x}{\partial r_2^2} + \frac{\partial^2 x}{\partial r_3^2}\right] \end{aligned} \tag{8.4}$$

Die Lösung der Differentialgleichung, die das zweite Ficksche Gesetz beschreibt (Gl. 8.4), hängt von den Konzentrationswerten an den Grenzen des betrachteten Volumens ab. Der einfache Fall, daß die Konzentrationsänderung nur in eine Richtung läuft ist gegeben, wenn zwei sehr lange Stäbe an ihren Stirnflächen zusammengefügt werden. Diese beiden Stäbe sollen unterschiedliche Konzentrationen aufweisen, sodaß sich das Konzentrationsprofil bei $r = 0$ und $t = 0$ diskontinuierlich von $x = x_1$ für $r < 0$ auf $x = x_2$ für $x > 0$ ändert. Als Lösung erhält man:

$$x(r,t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\frac{2}{2\sqrt{Dt}}} \exp[-z^2]dz \tag{8.5}$$

Diese Gleichung kann weiter vereinfacht werden

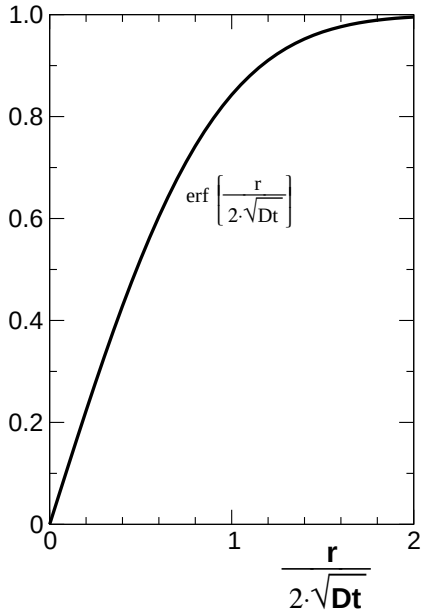
$$x(r,t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{2} \left[2 \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{0} \exp[-z^2]dz + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{\frac{r}{2\sqrt{Dt}}} \exp[-z^2]dz \right] \tag{8.6}$$

Hierin ist

$$\mathrm{erf}(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{\zeta} \exp[-z^2]dz \tag{8.7}$$

die Fehlerfunktion. Sie wird auch als Gaußsches Wahrscheinlichkeitsintegral bezeichnet und ist in folgender Tabelle angegeben. Die Funktion selbst ist symmetrisch, was für die Berechnung der Verteilung in negative Richtung wichtig ist.

$\frac{r}{2\sqrt{Dt}}$	$\mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0,00	0
0,10	0,1125
0,20	0,2227
0,30	0,3286
0,40	0,4284
0,50	0,5205
0,60	0,6039
0,70	0,6778
0,80	0,7421
0,90	0,7969
1,00	0,8427
1,10	0,8802
1,20	0,9103
1,30	0,9340
1,40	0,9523
1,50	0,9661
1,75	0,9867
2,00	0,9953



Doch zurück zur Rechnung. Für das zweite Integral in Gleichung 8.6 gilt: $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{0} \exp[-z^2]dz = \frac{1}{2}$. Damit vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$x(r,t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{2} \left[1 + \mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \tag{8.8}$$

Der Konzentrationsverlauf in den beiden Stäben bei $t = 0$ ist sprunghaft und wird anschließend durch Gleichung 8.8 beschrieben. Die Konzentration gleicht sich mit der Zeit aus und der Konzentrationsverlauf wird mit der Zeit immer flacher, wie es in Abbildung 8.4 dargestellt ist.

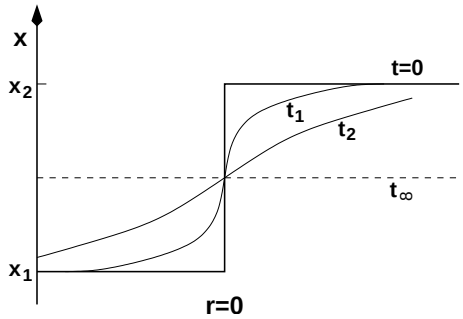
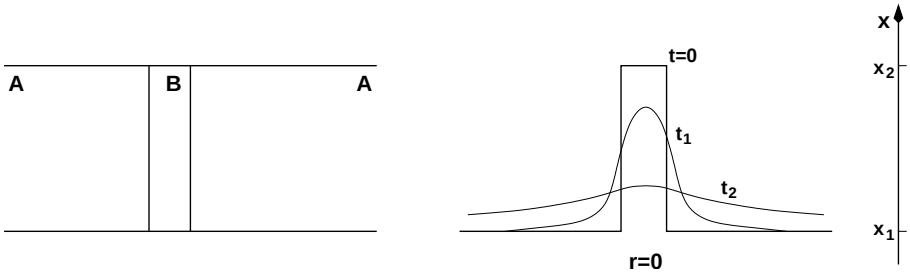


Abbildung 8.4: Konzentrationsprofil zwischen zwei Stäben mit ursprünglich unterschiedlicher Zusammensetzung für verschiedene Zeiten.

Nach unendlich großer Zeit hat sich die Konzentration ausgeglichen und auf beiden Seiten herrscht nun die Konzentration von $1/2(x_2 - x_1)$ vor.
Die Ermittlung des Konzentrationsverlaufes wird durch die Lösung der Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes gegeben. In der Praxis sind die Randbedingunen oft so kompliziert, daß es keine einfache Lösung wie Gleichung 8.8 gibt und die Lösung nur mittels numerischen Verfahren gefunden werden kann.
Hat man zwischen zwei Stäben gleicher Zusammensetzung eine Scheibe anderer Zusammensetzung, so wird das Problem symmetrisch. Die Konzentration ändert sich dann nicht nur in eine Richtung. Die Lösung der Differentialgleichung ist als sogenannte Quellenlösung bekannt.



Nachdem die drei Stäbe in Kontakt gebracht wurden, beginnt die Diffusion und der anfänglich δ-förmige Verlauf der Konzentration bekommt die Form einer Gauß-Verteilung.

$$f(r) = \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] \tag{8.9}$$

Die Halbwertsbreite dieser Glockenkurve beträgt $2\sqrt{Dt}$, dies entspricht der Breite, in der die Atome der mittleren Schicht vorgedrungen sind.
Betrachtet man nun noch einmal die ursprüngliche Situation der beiden unterschiedlichen Stäbe und denkt sich den einen Stab bestehend aus vielen kleinen dünnen Scheiben, so kann der globale Konzentrationsverlauf als Superposition der Konzentrationsprofile der einzelnen Scheiben angesehen werden. Abbildung 8.5 zeigt diese Situation.

ZUM NACHDENKEN:

- Was besagt die Kontinuitätsgleichung?
- Was besagen das erste und zweite Ficksche Gesetz?
- Was sind Divergenz und Gradient anschaulich ausgedrückt und worin besteht mathematisch der Unterschied?

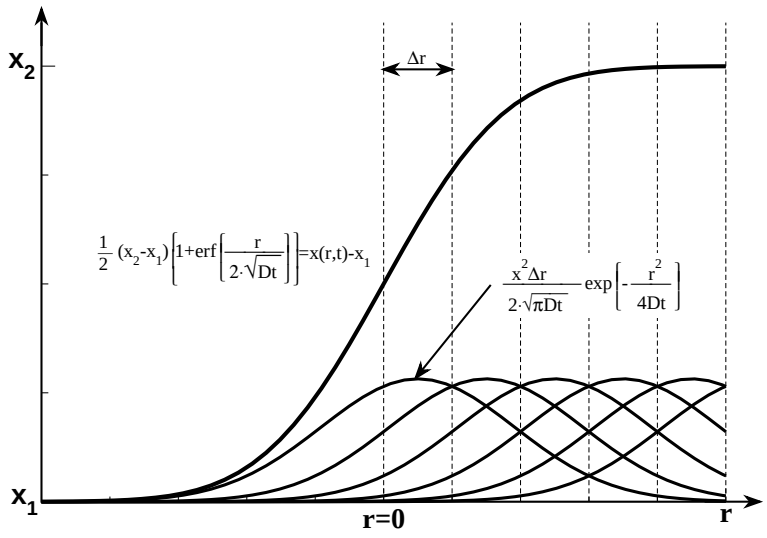


Abbildung 8.5: Konzentrationsprofil zwischen zwei Stäben mit ursprünglich unterschiedlicher Zusammensetzung als Superposition der Quellenlösungen von einzelnen Bereichen hoher Konzentration.

Beispiel: Ein Stahl mit einem Kohlenstoffanteil von 0,1% soll durch Aufkohlung gehärtet werden. Dazu wird der Stahl einer Atmosphäre ausgesetzt, die 1,2%C enthält. Der Stahl hat optimale Eigenschaften, wenn in einer Tiefe von $0,2$ cm ein Kohlenstoffgehalt von 0,45% vorherrscht.
Zu beachten ist, daß in dieser Anordnung das Profil gegenüber vorherigen Betrachtungen gespiegelt ist. Die hohe Konzentration sei nun bei negativen r-Werten zu finden. Für den Konzentrationsverlauf (s. Gl. 8.8) gilt nun:

$$x(r,t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \tag{B.1}$$

Bekannt sind nun die Werte: $x_1 = 0,1\%$, $x_2 = 1,2\%$, $x(r,t) = 0,45$ sowie $r = 0,2$ cm. Zunächst wird Gleichung B.1 nach erf() umgestellt und dann die Werte eingesetzt.

$$\begin{aligned}
\frac{2(x(r,t) - x_1)}{x_2 - x_1} &= 1 - \mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right) \\
1 - \frac{2(x(r,t) - x_1)}{x_2 - x_1} &= \mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right) \\
\frac{x_2 - x_1 - 2x(r,t) + 2x_1}{x_2 - x_1} &= \frac{x_2 + x_1 - 2x(r,t)}{x_2 - x_1} = \mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right) \\
\frac{1,2 + 0,1 - 2 \cdot 0,45}{1,2 - 0,1} &= \frac{0,4}{1,1} = \mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right)
\end{aligned}$$

Den Zahlenwert der Fehlerfunktion kann man numerisch bestimmen, oder aus Tabellen ablesen. Es gilt:

$$0,3636 = \mathrm{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \Rightarrow \qquad \frac{r}{2\sqrt{Dt}} = 0,334276$$

Mit $r = 0,2$ cm folgt nun

$$\frac{r}{2\sqrt{Dt}} = 0,334276 = \frac{0,2}{2\sqrt{Dt}} = \frac{0,1}{\sqrt{Dt}}$$
$$Dt = \left(\frac{0,1}{0,3343}\right)^2 = 0,08949$$

Jede Kombination von Dt, die $0,0895$ ergibt, ist eine Lösung der Aufgabe. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Kohlenstoff in Eisen ist gegeben durch (vlg. G. 8.2):

$$\begin{aligned} D &= 0,23 \cdot \exp\left[-\frac{138000}{8,314 \cdot T}\right] \\ &= 0,23 \cdot \exp\left[-\frac{16598}{T}\right] \end{aligned}$$

Hierin ist die Aktivierungsenergie in der Einheit $[\mathrm{J\,mol^{-1}}]$ und die Avogadro Zahl in $[\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}]$ anzugeben. Es gilt ja $Dt = 0.0895$ und damit

$$\begin{aligned} t &= \frac{0,0895}{D} = \frac{0,0895}{0,23 \cdot \exp\left[-\frac{16598}{T}\right]} \\ &= \frac{0,3891}{\exp\left[-16598/T\right]} \end{aligned} \tag{B.2}$$

Einige Möglichkeiten, die Gleichung B.2 erfüllen und damit Lösung der Aufgabe sind, sind in Tabelle 8.2 zusammengefaßt.

Temperatur	Zeit
$T = 900°\mathrm{C} = 1173$ K	$t = 543684$ s $= 151$ h
$T = 1000°\mathrm{C} = 1273$ K	$t = 178898$ s $= 49,7$ h
$T = 1200°\mathrm{C} = 1473$ K	$t = 30462$ s $= 8,5$ h

Tabelle 8.2: Verschiedene Möglichkeiten das geforderte Konzentrationsprofil einzustellen.

Ein bestimmtes Konzentrationsprofil ist auf verschiedene Wege erreichbar. Durch die Zeit- und Temperaturwahl kann das Ergebnis einer Wärmebehandlung, die sich die Diffusion zu Nutze macht auf ökonomische Randbedingungen angepasst werden. Ein Ofen, der eine hohe Temperatur erzielen kann ist teuer, aber ein langwieriger Prozeß auch.

8.1 Diffusion in einem Potentialgradienten

Bisher wurde der Diffusionsstrom $\vec{j}_\mathrm{D}$ lediglich auf die regellose thermische Bewegung der Atome zurückgeführt und die Auswirkung einer äußeren Kraft ausgeklammert. Findet die Diffusion jedoch in einem Potentialgradienten statt, so wird der Diffusionsstrom durch einen Konvektionsstrom überlagert. Ein Konvektionsstrom $\vec{j}_\mathrm{K}$ entsteht zum Beispiel unter Einwirkung der ortsabhängigen elastischen Spannung, durch eine lokale Änderung des chemischen Potentials oder durch die Einwirkung des Schwerefeldes der Erde. Die einwirkende Kraft ist mit dem Potential (-gradienten) verbunden.

$$\vec{K} = -\vec{\nabla}\Phi \tag{8.10}$$

Der entsprechende Konvektionsstrom ist eine Folge der homogenen Bewegung der Atome, die sich mit der Driftgeschwindigkeit $\vec{v}$ bewegen, somit gilt für den Konvektionsstrom

$$\vec{j}_\mathrm{K} = \vec{v}x \tag{8.11}$$

Die Driftgeschwindigkeit $\vec{v}$ ist proportional zur Kraft $\vec{v} = B\vec{K}$, wobei die Proportionalitätskonstante B die Beweglichkeit darstellt. Die Beweglichkeit ist über die sogenannte Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 8.12) mit der Diffusionskonstante verknüpft.

$$B = \frac{D}{kT} \tag{8.12}$$

Damit gilt

$$\vec{j}_{\mathrm{K}} = \frac{D}{kT}(-\vec{\nabla}\Phi)x \tag{8.13}$$

und für den Gesamtstrom:

$$\begin{aligned} \vec{j} = \vec{j}_{\mathrm{D}} + \vec{j}_{\mathrm{K}} &= -D\vec{\nabla}x + \frac{D}{kT}(-\vec{\nabla}\Phi)x \\ &= -D\left(\vec{\nabla}x + \frac{x\vec{\nabla}\Phi}{kT}\right) \end{aligned} \tag{8.14}$$

Dies ist die Erweiterung des ersten Fickschen Gesetzes unter Einfluß eines Potentialgradienten. Entsprechend wird auch das zweite Ficksche Gesetz erweitert und man erhält:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D\Delta x + \frac{D}{kT}\vec{\nabla}x\vec{\nabla}\Phi \tag{8.15}$$

Die Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes wird damit erheblich komplizierter und eine Lösung ist nur in Sonderfällen möglich.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie entsteht ein Konvektionsstrom?

8.2 Atomare Mechanismen

Nach dem bisher Gesagten ist die Diffusion die Voraussetzung für die Beschreibung der Kinetik von Festkörperreaktionen. Die Thermodynamik liefert Gleichgewichtszustände, sagt aber nichts darüber aus, ob diese auch erreicht werden können. Sämtliche Mechanismen müssen thermisch aktiviert sein, also muß ihre Häufigkeit proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp\left[-\frac{H_{\mathrm{LD}}}{kT}\right]$ sein, wobei sich die Aktivierungsenthalpie einer Leerstelle als Summe aus der Leerstellenbildungsenthalpie und der -wanderungsenthalpie $H_{\mathrm{LD}} = H_{\mathrm{L}} + H_{\mathrm{LW}}$ zusammensetzt.
In Anlehnung an die Brownsche Molekularbewegung entfernt sich ein B-Teilchen nach m Zufallsschritten der Länge a in r-Richtung im Mittel um

$$\sqrt{\overline{r_m^2}} = \sqrt{m}a$$

vom Ausgangspunkt ($m \gg 1$). $\overline{r_m^2}$ - mittleres Verschiebungsquadrat. Damit ist die mittlere quadratische Breite der Quellenlösung mit der Konzentration x_{B}:

$$\overline{x^2} = \frac{\int x_{\mathrm{B}}(r)r^2dx}{\int x_{\mathrm{B}}(r)dx} = 2D_{\mathrm{B}}t$$

$\Rightarrow$

$$2D_{\mathrm{B}}t = ma^2$$

mit der Sprungwahrscheinlichkeit pro Sekunde Γ_{B} gilt $m = t\Gamma_{\mathrm{B}}$ (t - makroskopische Zeit, τ - Zeit zwischen zwei Sprüngen, Γ - Sprungfrequenz)

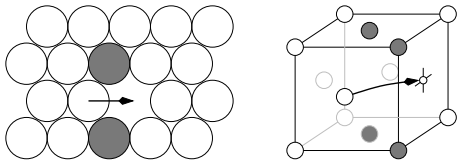
$$D_{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}a^2\Gamma_{\mathrm{B}}$$

oder die dreidimensionale Zufallsbewegung, wobei nur $\frac{1}{3}$ der Sprünge in $\overline{r^2}$ zu $\overline{x^2}$ beitragen:

$$D_{\mathrm{B}} = \frac{1}{6}a^2\Gamma_{\mathrm{B}}$$

8.2.1 Leerstellenmechanismus

Der Platzwechsel eines Atoms ist nur dann möglich, wenn der nächste Nachbarplatz leer ist. Dies ist der vorherrschende Mechanismus der Diffusion von Gitteratomen in dichtest gepackten Metallen. Dieser Mechanismus ist für interstitielle Diffusion leicht vorstellbar. Für Substitutionsmischkristalle müssen aber immer Leerstellen für den Sprung auf den nächsten Nachbarplatz vorhanden sein. Dies ist thermodynamisch gesehen für endliche Temperaturen immer der Fall.



Problematisch ist jedoch, daß bei einem Sprung eines Atomes in eine Leerstelle die benachbarten Atome (grau) ausweichen müssen. Leerstellen sind im thermodynamischen Gleichgewicht immer vorhanden, da die Gibbsche Freie Enthalpie es fordert. Im thermodynamischen Gleichgewicht setzt sich die Freie Enthalpie G eines Einkristalls mit Leerstellen zusammen aus:

$$G = (1 - x_\mathrm{L})G_\mathrm{g} + x_\mathrm{L}G_\mathrm{L} + G^\mathrm{Mix}$$

$$\begin{aligned} G^\mathrm{Mix} &=: \text{ Freie Mischungsenthalpie} \\ G_\mathrm{g} &=: \text{ Freie Gitterenthalpie} \\ G_\mathrm{L} &=: \text{ Freie Leerstellenenthalpie} \\ x_\mathrm{L} &=: \text{ molarer Anteil an Leerstellen} \end{aligned}$$

Nach dem Modell der idealen Lösung gilt:

$$G^\mathrm{Mix} = H^\mathrm{Mix} - TS^\mathrm{Mix} = 0 + kT\left[(1 - x_\mathrm{L})\ln(1 - x_\mathrm{L}) + x_\mathrm{L}\ln x_\mathrm{L}\right]$$

Thermisches Gleichgewicht fordert: $\partial G/\partial x_\mathrm{L} = 0$ (Um die Ableitung zu berechnen wird die Produktregel angewendet!)

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^\mathrm{Mix}}{\partial x_\mathrm{L}} &= kT\left[-\ln(1 - x_\mathrm{L}) + (1 - x_\mathrm{L})\frac{-1}{1 - x_\mathrm{L}} + \ln x_\mathrm{L} + x_\mathrm{L}\frac{1}{x_\mathrm{L}}\right] \\ &= kT\left[-\ln(1 - x_\mathrm{L}) - 1 + \ln x_\mathrm{L} + 1\right] \\ &= kT\left[\ln x_\mathrm{L} - \ln(1 - x_\mathrm{L})\right] \end{aligned}$$

Annahme, daß $x_\mathrm{L} \ll 1 \Rightarrow 1 - x_\mathrm{L} \simeq 1$ und damit:

$$\frac{\partial G^\mathrm{Mix}}{\partial x_\mathrm{L}} \simeq kT\ln x_\mathrm{L} \tag{8.16}$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_\mathrm{L}} = 0 + G_\mathrm{L} + kT\ln x_\mathrm{L} \tag{8.17}$$

$\Rightarrow$

$$x_\mathrm{L} = \exp\left[-\frac{G_\mathrm{L}}{kT}\right] = \exp\left[\frac{S_\mathrm{L}}{k}\right]\exp\left[-\frac{H_\mathrm{L}}{kT}\right] \tag{8.18}$$

Typische Werte für die Leerstellenkonzentration und die relevanten dazugehörigen thermodynamischen Größen sind in folgender Tabelle exemplarisch für einige Metalle angegeben.

	Au	Al	Cu	W	Cd
H_{L} [eV]	0,94	0,66	1,27	3,6	0,41
S_{L} [k]	0,7	0,77	2,4	2,0	0,4
x_{L} [10^{-4}]	7,2	9,4	2,0	1,0	5,0

Tabelle 8.3: Leerstellenbildungsenthalpie, Schwingungsentropie (in Einheiten der Boltzmann-Konstante k) und Gleichgewichtskonzentration am Schmelzpunkt für verschiedene Metalle.

Doch zurück zur Diffusion. Die Sprungwahrscheinlichkeit für ein Atom in eine benachbarte Leerstelle beträgt pro Sekunde:

$$\Gamma_{\mathrm{B}} = x_{\mathrm{L}}\nu_{\mathrm{L}}$$

ν_{L} - Sprungwahrscheinlichkeit des benachbarten Atoms in die Leerstelle hinein. Die thermische Schwingung eines Atoms um seine Ruhelage mit der Debyefrequenz $\nu_0 = 10^{13}$ Hz verursacht im Allgemeinen keinen Platzwechsel auf leere Gitterplätze, es ist nämlich $\nu_{\mathrm{L}} \ll \nu_0$.
Um einen Platzwechsel zu ermöglichen, wird ein Aufwand an Verzerrungsenthalpie $\mathrm{G_{LW}}$ benötigt. Diese kann thermisch aufgebracht werden.

$$\nu_{\mathrm{L}} = \nu_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{G_{LW}}}{kt}\right]$$

$$\mathrm{G_{LW}} = \mathrm{H_{LW}} - \mathrm{TS_{LW}}$$

$\mathrm{H_{LW}}$ - Leerstellen-Wanderungsenthalpie; $\mathrm{S_{LW}}$ - Leerstellen-Wanderungsentropie aufgrund der Änderung der Gitterschwingungen bei Durchtritt. Damit ist der Diffusionskoeffizient:

$$\begin{aligned}
D_{\mathrm{B}} &= \frac{1}{2}a^2\Gamma_{\mathrm{B}} = \frac{1}{6}a^2 x_{\mathrm{L}}\nu_{\mathrm{L}} \\
&= \frac{1}{6}a^2 x_{\mathrm{L}}\nu_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{G_{LW}}}{kT}\right] \\
&= \frac{1}{6}a^2 \exp\left[-\frac{\mathrm{G_L}}{kT}\right]\nu_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{G_{LW}}}{kT}\right] \\
&= \frac{1}{6}a^2\nu_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{G_L}+\mathrm{G_{LW}}}{kT}\right] \\
&= \frac{1}{6}a^2\nu_0 \exp\left[\frac{\mathrm{S_L}+\mathrm{S_{LW}}}{k}\right]\exp\left[-\frac{\mathrm{H_L}+\mathrm{H_{LW}}}{kT}\right]
\end{aligned}$$

Der zweite Teil ist mit $\mathrm{H_{LD}} = \mathrm{H_L} + \mathrm{H_{LW}}$ die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion. Ein Vergleich mit

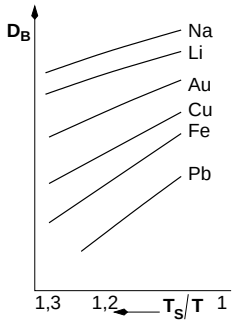
$$D_{\mathrm{B}} = D_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{H_{LD}}}{kT}\right]$$

liefert:

$$D_0 = \frac{1}{6}a^2 \exp\left[-\frac{\mathrm{S_{LD}}}{k}\right]$$

Anhand dieser Beziehung wird die Selbstdiffusion überprüft. Bleibt anzumerken, daß

$$\ln D_{\mathrm{B}} \propto \frac{1}{T}$$

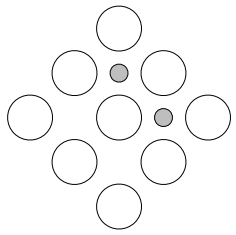


Bei Normierung auf die Schmelztemperatur T_S ergeben die Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur Geraden.
$\Rightarrow$

$$\mathrm{H_{LD}} = konst \cdot T_S = 16,5 L_S$$

L_S - atomare Schmelzwärme. Das heißt, es ist so viel Energie bei einem Platzwechsel nötig, wie bei der Überführung von 16,5 Atomen in die flüssige Struktur. Aber dennoch ist die Diffusion über den Leerstellenmechanismus möglich. Ein typischer Wert ist für Cu: $T_S = 1350$ K; $\mathrm{H_{LD}} \simeq 2$ eV. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist experimentell vielfach beobachtet.

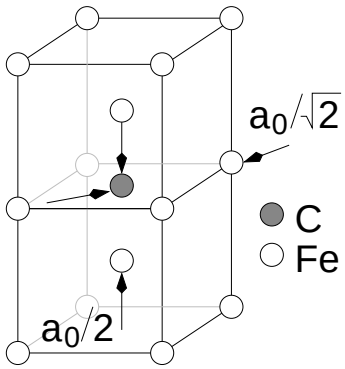
8.2.2 Zwischengittermechanismus



Kleine Fremdatome können in metallischen Gittern Zwischengitterplätze einnehmen (z. B. C in $\alpha - \mathrm{Fe}$ oder H in Metallen...). Die Diffusion erfolgt unkorreliert solange die Zwischengitteratome hinreichend verdünnt sind, da alle Zwischengitteratome gleichberechtigt sind. Zunächst muß jedoch auch in diesem Fall eine Wanderungsenergieschwelle überwunden werden.

Beispiel: Diffusion von C in $\alpha - \mathrm{Fe}$

Das C-Atom befindet sich in einer unsymmetrischen Oktaederlücke. Dadurch wird die Würfelkante des Fe-Gitters gedehnt.

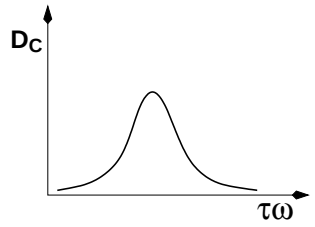


Wenn eine äußere Zugspannung in vertikaler Richtung aufgebracht wird, sind die eingezeichneten Zwischengitterplätze bevorzugt. Für die Zwischengitterplätze gilt weiterhin:

- Der Gitterverzerrung durch äußere Spannung entspricht die Gitterverzerrung durch das C-Atom.
- 1/3 der Zwischengitterplätze sind energetisch begünstigt.
- Die C-Atome ordnen sich auf diesen Plätzen an.
- Makroskopisch wird eine anelastische Relaxation, also eine Nachwirkung beobachtet.

Die Dämpfung bei zyklischer elastischer Beanspruchung des $\alpha - \mathrm{Fe}$ aufgrund der Umbesetzung der Zwischengitterplätze wird als **Snoek-Effekt** bezeichnet. Das Dämpfungsmaximum liegt bei $\omega = 1/\tau$, τ - Relaxationszeit, also die Zeit, die die C-Atome benötigen, um auf die anderen Plätze zu springen. Bei kleinen Anregungsfrequenzen kann sich das Gleichgewicht immer einstellen, bei zu hohen Frequenzen wird das nie der Fall sein . Bei der Frequenz, die am stärksten dämpft, stellt sich das Gleichgewicht gerade noch ein, bevor die Last weggenommen wird. Dadurch kommt das System nie zur Ruhe und der Energieverlust wird maximal. Die Anregungsfrequenz entspricht dann der Relaxationszeit, die die C-Atome

benötigen, um einen Platzwechsel vorzunehmen. Die Höhe des Dämpfungsmaximums wird durch den C-Gehalt bestimmt.



Die Diffusionskonstante von C in $\alpha - \mathrm{Fe}$

$$D_\mathrm{C} = \frac{a^2}{6}\Gamma_\mathrm{C}$$

mit Sprungweg $a = \frac{a^2}{2}\sqrt{2} = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$. Ferner gilt (s. vorherige Bemerkungen) $\Gamma_\mathrm{C} = x_\mathrm{L}\nu_\mathrm{L}$ und wenn alle Zwischengitterplätze frei sind: $x_\mathrm{L} = 1$, sowie $\nu_\mathrm{C} = \nu_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{H_W}}{kT}\right]$ mit der Wanderungsenthalpie $\mathrm{H_W}$.

$$D_\mathrm{C} = \frac{a^2}{6}\Gamma_\mathrm{C} = \frac{a_0^2}{12}\exp\left[-\frac{\mathrm{H_W}}{kT}\right] \equiv D_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{H_W}}{kT}\right] \tag{8.19}$$

Diese Exponentialfunktion ist für C in $\alpha - \mathrm{Fe}$ über 14 Größenordnungen erfüllt, was den großen Existenzbereich dieses Gesetzes unterstreicht.

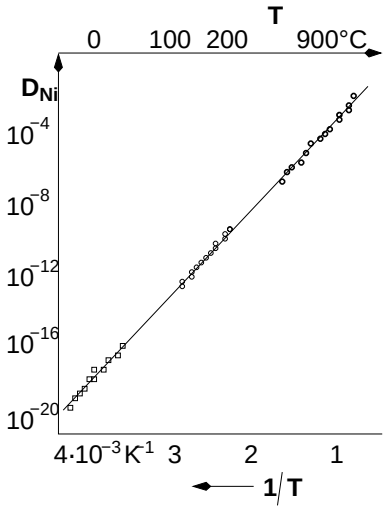


Abbildung 8.6: Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in $\alpha - \mathrm{Fe}$ in Abhängigkeit von der Temperatur nach verschiedenen Meßmethoden

$\mathrm{H_W} \simeq 1$ eV. Demzufolge können sich interstitiell gelöste Atome wesentlich besser bewegen, als die substitutionellen. Dies kann man verwenden, um spezielle Phasen zu erzeugen, wie z. B. $\mathrm{Sm_2Fe_{17}N_3}$.

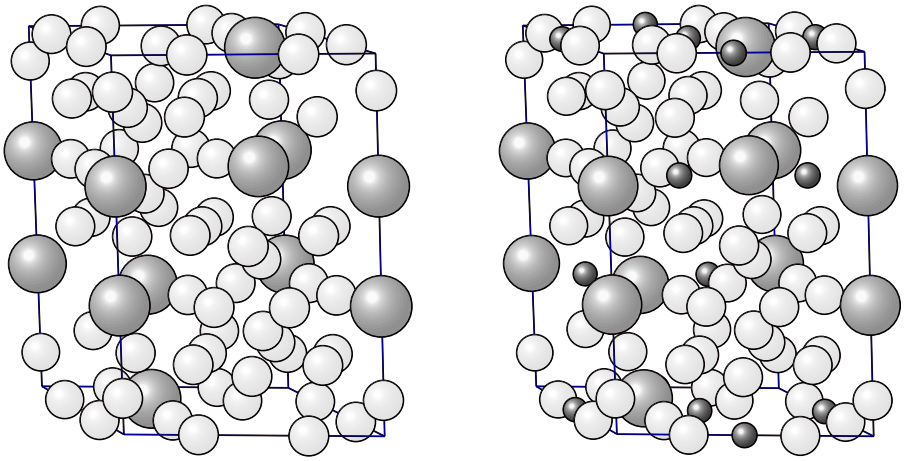
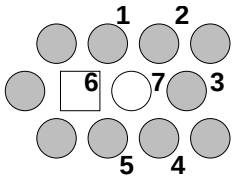


Abbildung 8.7: Kristallstruktur von Sm_2Fe_{17} und der interstitiellen Modifikation $Sm_2Fe_{17}N_3$. Die dunklen Atome im rechten Bild sind die interstitiellen N-Atome.

8.2.3 Korrelationseffekte

Hierzu wird die Diffusion eines Isotopes A* in A über Leerstellen L betrachtet. Das Isotop A* ist gerade von Platz 6 zu 7 gesprungen. Die Leerstelle hat die gleiche Wechselwirkung zu A oder A*. Dennoch ist der Wechsel von Atom A* zurück auf Platz 6 wahrscheinlicher, als auf Platz 1-5, da bei 6 nun die Leerstelle ist. Also kommt es bevorzugt zum Rücksprung, der zum vorherigen Sprung korreliert ist. Demzufolge ist die Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates vefälscht. Der Isotopendiffusionskoeffizient ist ungleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten bei Leerstellendiffusion.



$$D_{A^*} \neq D_A = \frac{a^2}{6} x_L \nu_L$$

Es macht sehr wohl einen Unterschied, ob ein beliebiges Atom in die Leerstelle springt oder das Isotop. Daher wird ein Korrelationsfaktor definiert:

$$f = \frac{D_{A^*}}{D_A}$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung ist $\frac{1}{6}$, wohingegen allgemein die Wahrscheinlichkeit für irgend einen Sprung $\frac{1}{n}$ ist. n - Koordinationszahl (Zahl der NN). Darüberhinaus tragen die beiden Sprünge von A^* nicht zu $\overline{r_m^2}(A^*)$ bei, also gilt:

$$f = 1 - \frac{2}{n}$$

Typische Werte für f sind kfz: 0,78; krz: 0,73 und hdp: 0.78. Rücksprünge sind für $f \ll 1$ die Regel. Eine starke Diffusion wird vor allem beim interstitiellen Mechanismus beobachtet ($f \gg 1$).

$\boldsymbol{f = 1 - \frac{2}{n}}$
Es gilt:$\overline{r_m^2} = ma^2$ und für Sprünge im Raum

$$\overline{r_m^2} = ma^2 \underbrace{\left(1 + \frac{2}{m} \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{i=1}^{m-1} \cos\Theta_{i,i+j}\right)}_{\lim_{m\to\infty}\left(1+\frac{2}{m}\ldots\right)=\frac{1+\overline{\cos\Theta}}{1-\overline{\cos\Theta}}}$$

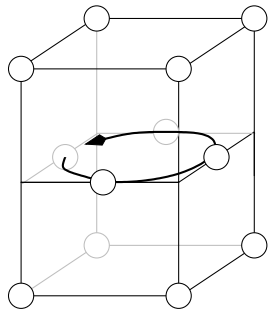
In erster Näherung gilt für den Limes $1 + 2\overline{\cos\Theta} + 2(\overline{\cos\Theta})^2 + \ldots \simeq 1 - \frac{2}{n}$

Bei der Fremddiffusion von B in A wird die Korrelation sehr wichtig, da die Wechselwirkung der Atomsorten mit der Leerstelle unterschiedlich ist. Zum Beispiel ist die Leerstelle fest an B gebunden, wenn B übergroß ist oder eine größere Valenz hat. Wenn das Fremdatom sehr viel öfter mit der Leerstelle den Platz tauscht als ein Matrixatom, so kann sich dieses schneller durch den Festkörper bewegen und die Diffusion ist dementsprechend schnell. Unter Einbeziehung des Korrelationsfaktors lautet der Diffusionskoeffizient dann:

$$D_{\mathrm{B}} = f \cdot \frac{1}{6} a^2 \Gamma_{\mathrm{B}} \tag{8.20}$$

8.2.4 Ringtauschmechanismus

Das Vorkommen des Ringtausches ist bisher nicht bewiesen und dennoch gibt es starke Hinweise auf die Existenz des Ringtauschmechanismus, da der Verlauf von $\ln D$ gegen $1/T$ gekrümmt sein kann. Der Ringtauschmechanismus ist eher in offenen Strukturen möglich. In dichtesten Packungen ist die Aktivierungsenergie zu groß, als daß es zur Diffusion kommen könnte.



8.3 Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

Bisher war der Diffusionskoeffizient weder von der Konzentration x noch vom Ort $\vec{r}$ abhängig.

$$D_{\mathrm{B}} \neq f(x_{\mathrm{B}}); \qquad D_{\mathrm{B}} \neq f(\vec{r})$$

Im Allgemeinen ist D sehr wohl von der Konzentration abhängig, also

$$D_{\mathrm{B}} = f(x_{\mathrm{B}}) \qquad \rightarrow \text{wird als } \tilde{D} \text{ symbolisiert}$$

Damit wird die Diffusionsgleichung im Eindimensionalen zu:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r}\left(\tilde{D}\frac{\partial x}{\partial r}\right) \tag{8.21}$$

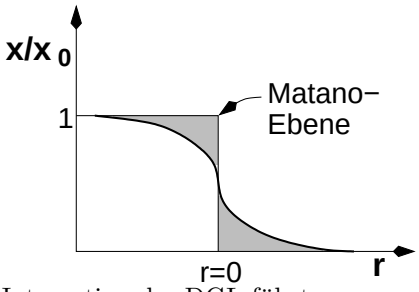
Zur Bestimmung von $\tilde{D}$ muß diese Differentialgleichung in eine gewöhnliche Differentialgleichung überführt werden. Hierzu wird eine Variable so gewählt, daß sie von beiden Größen abhängig ist, nach denen differenziert wird. Geschickterweise führen wir die Variable $\eta := \frac{r}{\sqrt{t}}$ ein. Wir hätten auch eine andere wählen können, aber dann sieht die gewöhnliche Differentialgleichung komplizierter aus. Man kann diese Wahl nur mit Glück beim ersten Anlauf richtig wählen, oder man hat die Rechnung schon einmal mit einer schlechten durchgeführt und weiß daher, wie man η zu wählen hat.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial x}{\partial t} &= \frac{\partial \eta}{\partial r}\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\tilde{D}\frac{\partial \eta}{\partial r}\frac{\partial x}{\partial \eta}\right) = \frac{1}{\sqrt{t}}\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\tilde{D}\frac{1}{\sqrt{t}}\frac{\partial x}{\partial \eta}\right) \\
&= \frac{1}{t}\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\tilde{D}\frac{\partial x}{\partial \eta}\right) \\
\frac{\partial x}{\partial t} &= \frac{\partial \eta}{\partial t}\frac{\partial x}{\partial \eta} = -\frac{r}{2t^{3/2}}\frac{\partial x}{\partial \eta}
\end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}
-\frac{r}{2\sqrt{t}}\frac{\partial x}{\partial \eta} &= \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\tilde{D}\frac{\partial x}{\partial \eta}\right) \\
-\frac{\eta}{2}\frac{\partial x}{\partial \eta} &= \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\tilde{D}\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)
\end{aligned} \tag{8.22}$$

Und dies ist nun die gesuchte gewöhnliche Differentialgleichung, die man einfach lösen kann.



$$\begin{aligned} x &= x_0 \text{ für } r < 0;\ t = 0 \\ x &= 0 \quad \text{für } r > 0;\ t = 0 \\ x &= x_0 \text{ für } \eta \to -\infty \\ x &= 0 \quad \text{für } \eta \to \infty \end{aligned}$$

Integration der DGL führt zu:

$$-\frac{1}{2}\int_0^x \eta dx = \tilde{D}\left.\frac{\partial x}{\partial \eta}\right|_x$$

$\Rightarrow$

$$\tilde{D}(x) = -\frac{1}{2}\left.\frac{\partial x}{\partial \eta}\right|_x \cdot \int_0^x \eta dx \tag{8.23}$$

mit $\eta = \frac{r}{\sqrt{t}}$ folgt

$$\tilde{D}(x) = -\frac{1}{2t}\left.\frac{\partial r}{\partial x}\right|_x \cdot \int_0^x r dx \tag{8.24}$$

was nur im Fall der stationären Lösung gilt.
Betrachten wir nun das Diffusionsprofil bei fester Zeit t, also wenn die eben durchgeführte Substitution $\eta = \frac{r}{\sqrt{t}}$ erlaubt ist. Dann wird $\tilde{D}$ aus dem Diffusionsprofil bei t ermittelt. Diese Analyse, bei der für jeden Punkt die Diffusionskonstante ermittelt wird, nennt man auch **Matano-Analyse**.

ZUM NACHDENKEN:
- Was ist die Matano Ebene?

Der Schnitt bei $r = 0$ wird als Matano-Ebene bezeichnet. Die Erhaltungsbedingung fordert auch für $t \neq 0$, daß sich die grauen Flächen gleichen, also:

$$\int_0^{x_0} r dx := 0$$

Anders herum kennzeichnet das Gleichgewicht der grauen Flächen die Ebene $r = 0$. Hieraus läßt sich die Darken'sche Gleichung ableiten:

$$\tilde{D} = x_\mathrm{A}\tilde{D}_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\tilde{D}_\mathrm{B} \tag{8.25}$$

Kirkendall-Effekt

Der Kirkendall-Effekt wird verwendet, um den Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ zu bestimmen. Er wird zum Beispiel an einer Schweißnaht oder an einer markierten Grenzfläche beobachtet.

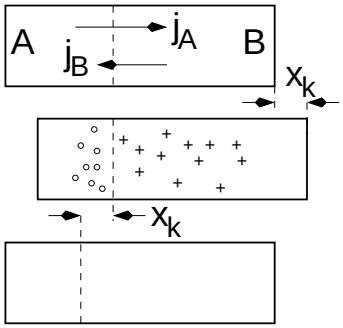


Abbildung 8.8: Kirkendall-Verschiebung x_K einer Schweißnaht aufgrund der schnelleren Diffusion von A in B als umgekehrt. Auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente entstehen Poren (∘), auf der anderen Seite quillt das Material (+).

Die Komponenten A und B diffundieren unterschiedlich schnell,

$$\tilde{D}_\mathrm{A} \neq \tilde{D}_\mathrm{B} \qquad \text{und demnach:} \qquad \vec{j}_\mathrm{A} \neq \vec{j}_\mathrm{B}$$

Die Diffusion findet über den Leerstellenmechanismus statt. Für die Komponente A gilt dann: $\vec{j}_\mathrm{A} = \vec{j}_\mathrm{L}^\mathrm{A}$, $\vec{j}_\mathrm{A}$ - Stromdichte von A-Atomen, $\vec{j}_\mathrm{L}^\mathrm{A}$ - Stromdichte der Leerstellen bei A-Diffusion; Analog gilt für die Komponente B: $\vec{j}_\mathrm{B} = \vec{j}_\mathrm{L}^\mathrm{B}$. Der Materialtransport durch die Grenzfläche wird erzwungen, wenn die Stromdichten unterschiedlich sind. Die Stromdichte der Löcher berechnet sich nach

$$\vec{j}_\mathrm{L} = -(\vec{j}_\mathrm{B} - \vec{j}_\mathrm{A})$$

Annahme: $\vec{j}_\mathrm{A} > \vec{j}_\mathrm{B}$. Das Material quillt, da $\frac{\partial \vec{j}_\mathrm{L}}{\partial \vec{r}} > 0$. Es kommt zu einer Leerstellen-Anhäufung in B aufgrund der Wegdiffusion. Die Leerstellen koagulieren zu Poren, die als Kirkendall-Löcher bezeichnet werden.
Oft wird der Kirkendall-Effekt falsch interpretiert. Beachte daher, daß die Poren nicht an der Grenzfläche deponiert werden, sondern dahinter. Demzufolge markieren die Poren nicht die Grenzfläche.
Für die Geschwindigkeit der markierten Grenzfläche gilt:

$$\vec{v} = \left(\tilde{D}_\mathrm{A} - \tilde{D}_\mathrm{B}\right) i \frac{\partial x_\mathrm{A}}{\partial \vec{r}}$$

Aus Messungen von $\tilde{D}$ (Matano-Analyse) und $\vec{v}$ (Kirkendall-Effekt) können $\tilde{D}_\mathrm{A}$ und $\tilde{D}_\mathrm{B}$ getrennt berechnet werden.
Beispiel: Interdiffusion von Ni- und Zr-Schichtsystemen. Da $\tilde{D}_\mathrm{Ni} \gg \tilde{D}_\mathrm{Zr}$ gilt, werden die Kirkendall-Löcher in der Ni-Schicht gebildet. Diese Kirkendall-Löcher sind in Abbildung 8.9 wiedergegeben.

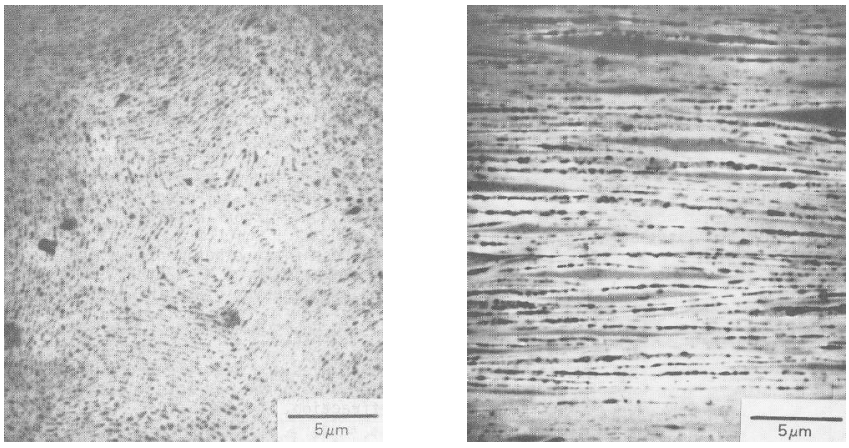


Abbildung 8.9: REM Bilder eines Ni-Zr Verbundwerkstoffes. Die schwarzen Punkte sind Kirkendall-Löcher

8.4 Diffusionssystem mit mehreren Phasen

Die Diffusion erzeugt niemals Zweiphasengebiete, sondern einen Konzentrationssprung von einer zur anderen Löslichkeitslinie. Wenn ein A-Atom einen Bereich verläßt, kommt es im Anderen mit der gleichen Rate an. Gradienten existieren nur in einphasigen Bereichen, nicht aber in mehrphasigen Bereichen.

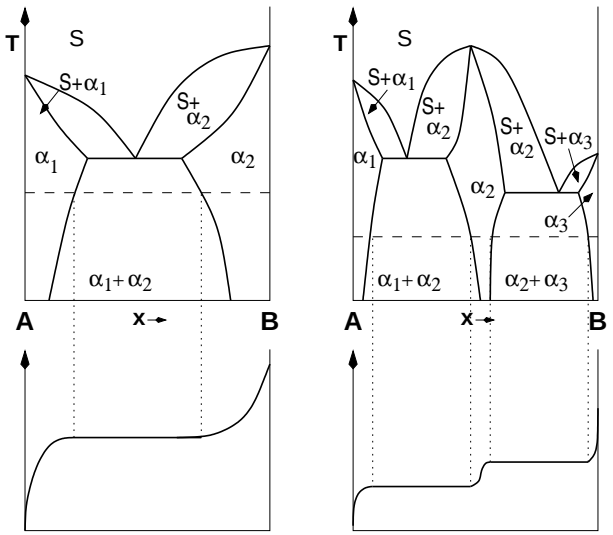


Abbildung 8.10: Zwei Zustandsdiagramme und schematische Diffusionsprofile für die Interdiffusion einer Atomsorte.

ZUM NACHDENKEN:

- Wo entstehen die Kirkendall Löcher?
- Warum gibt es in mehrphasigen Gebieten keine Diffusionsgradienten?

9

Ausscheidungsvorgänge

Die Kristallstruktur von Metallen kann sich auch im festen Zustand ändern. Sie muß nicht notwendigerweise unterhalb der Schmelztemperatur bei allen Temperaturen stabil sein. Diejenige Kristallstruktur liegt im thermodynamischen Gleichgewicht vor, die mit der geringsten Freien Enthalpie verbunden ist. Welche dies ist wird in erster Linie durch die Elektronenstruktur bestimmt. Diese, für die Bindung verantwortliche Struktur, kann durch Kristallfelder beeinflußt werden. Dies führt dann zu einer Änderung der Kristallstruktur. Ein bekanntes Beipiel hierfür ist Eisen, bei dem durch die magnetische Ordnung der Momente die kubisch raumzentrierte Struktur bei niedrigen Temperaturen erzwungen wird. Die verschiedenen Kristallstrukturen eines Elements im festen Zustand nennt man übrigens allotrope Modifikationen. Wird eine bestimmte Temperatur über- oder unterschritten, so geht eine allotrope Modifikation in eine Andere über. Dieser Übergang ist allerdings nicht sprunghaft und instantan abgeschlossen, sondern findet über Keimbildung statt. Der Vorgang kann daher analog zur Erstarrung reiner Metalle verstanden werden, nur daß es sich in diesem Fall um eine reine Festkörperreaktion handelt.
Im Fall der Legierungen kann es neben den bisher erklärten Phasenübergängen flüssig-fest auch zu Festkörperreaktionen kommen, also zu Reaktionen, bei denen ein Festkörper in einen anderen umgewandelt wird, ohne daß dabei ein flüssiger Zustand beteiligt wäre. Für Legierungen hat man dabei, im Gegensatz zu reinen Metallen, einen weiteren Freiheitsgrad, die Konzentration, zu berücksichtigen. So ist die Beschreibung auf mehrere Phasen zu erweitern.

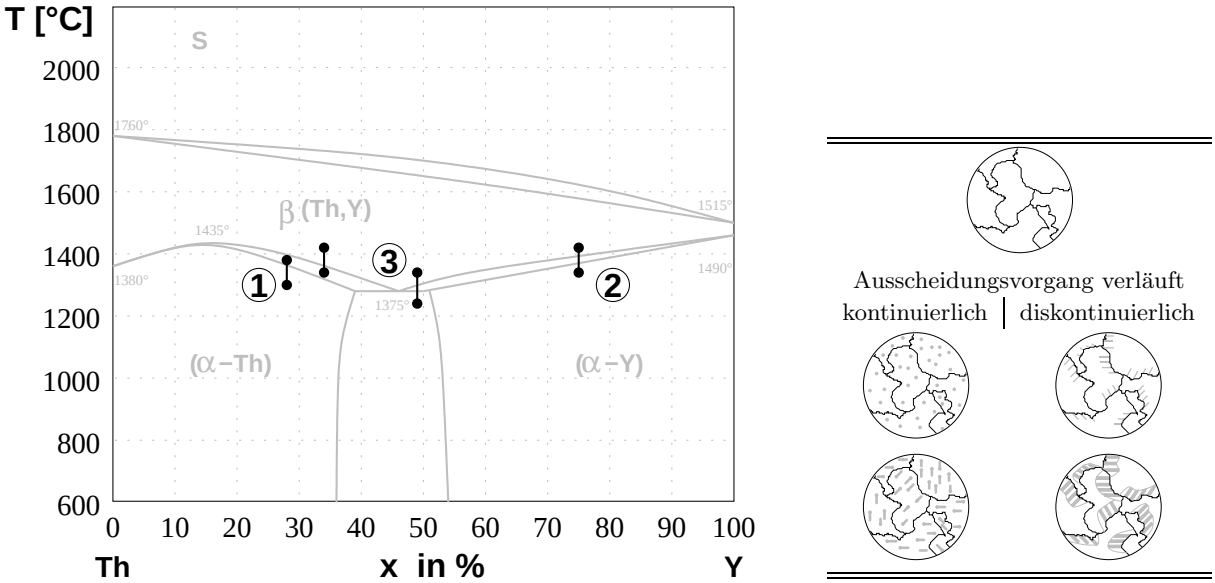


Abbildung 9.1: Th-Y-Phasendiagramm: Verschiedene Festkörperreaktionen und zwei prinzipiell mögliche Gefügeentwicklungen.

Im Grunde genommen sind hierbei drei Fälle zu unterscheiden, nämlich ① die Auflösung oder Ausschei-

dung einer zweiten Phase bei Überschreitung nur einer Phasengrenze, z. B. $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ oder $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ ($\beta(\mathrm{Th,Y}) \rightarrow \beta(\mathrm{Th,Y}) + (\alpha - \mathrm{Th})$ oder $\beta(\mathrm{Th,Y}) + (\alpha - \mathrm{Th}) \rightarrow (\alpha - \mathrm{Th})$), ② der Umwandlung einer Phase in eine andere Phase gleicher Zusammensetzung, jedoch bei Überschreitung von zwei Phasengrenzen, z. B. $\alpha \rightarrow \gamma$ ($\beta(\mathrm{Th,Y}) \rightarrow (\alpha - \mathrm{Y})$) und schließlich ③ der Zerfall einer Phase in zwei neue Phasen bei der Überschreitung von drei Phasengrenzlinien, z. B. $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ ($\beta(\mathrm{Th,Y}) \rightarrow (\alpha - \mathrm{Th}) + (\alpha - \mathrm{Y})$), wobei ein Sonderfall dieser Umwandlung der eutektoide Zerfall ist. Mit Ausnahme des zweiten Falles sind mit der Umwandlung auch Konzentrationsänderungen verbunden. Um die Konzentration zu verschieben, sind jedoch Diffusionsvorgänge erforderlich.

Wird aus einer homogenen Phase eine neue Phase gebildet, so kann diese entweder die gleiche Kristallstruktur aufweisen, in diesem Fall spricht man von **Entmischung**, oder sie kann eine andere Kristallstruktur aufweisen, was als **Ausscheidung** bezeichnet wird. In beiden Fällen ändert sich die Zusammensetzung der neuen Phase im Vergleich zur Ursprünglichen. Der Fall der Entmischung kann analog zum Modell der regulären Lösung behandelt werden. Dieses Modell wurde bereits besprochen.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen Entmischung und Ausscheidung?

Nach dem bisher Gesagten kommt es zu Ausscheidungsvorgängen, wenn die Gleichgewichtskonzentration nicht mehr erreicht werden kann. Je nach Lage der betrachteten Legierung im Zustandsdiagramm, müssen sich nun Bestandteile ausscheiden, um für alle Phasen wieder eine Gleichgewichtskonzentration herzustellen. Genau wie bei der eutektischen Phasenbildung/Erstarrung befindet sich nun eine Legierung in einem Zustand, der keine Einphasigkeit in der Gleichgewichtskonzentration zuläßt. Die Legierung wird gezwungen, eine weitere Phase zu bilden, um weiterhin im thermodynamischen Gleichgewicht bestehen zu können. Bei der Bildung dieser neuen Phase sind, wie im Fall der regulären Lösung, die Freien Enthalpien der beteiligten Phasen zu berücksichtigen, um zu verstehen, bei welcher Temperatur welche Gleichgewichtskonzentration und maximale Löslichkeit der Phasen ineinander vorliegt. Genauso verläuft die Keimbildung und die spinodale Entmischung im festen Zustand in gleicher Weise, wie es bereits für flüssig-fest Phasenreaktionen gezeigt wurde.

9.1 Keimbildung

Der Vorgang der Entmischung kann entweder durch einen Keimbildungsprozeß ablaufen, indem sich ein Keim mit der Gleichgewichtszusammensetzung bildet. Alternativ kann die Entmischung auch durch spontane Entmischung (spinodale Entmischung) stattfinden, bei der sich die Gleichgewichtszusammensetzung im Laufe der Zeit einstellt.

Der Unterschied zwischen spinodaler Entmischung und regulärer Keimbildung ist in Abbildung 9.2 verdeutlicht. Bei der Keimbildung (rechter Teil) entsteht ein Keim der festen Phase mit der Zusammensetzung x_0' durch thermische Fluktuationen.

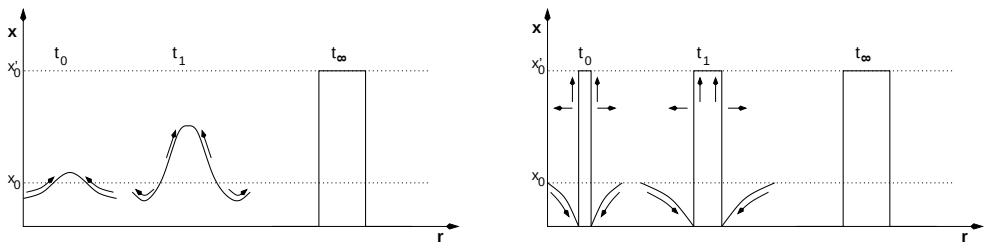


Abbildung 9.2: Entmischungsvorgänge durch Spinodale Entmischung / Bergauf-Diffusion (links) und Keimbildung / Bergab-Diffusion (rechts). x_0' - Zusammensetzung Keim, X_0 - Zusammensetzung Matrix.

Im Laufe der Zeit wird er durch Diffusion größer. Wie bei der Keimbildung aus der Schmelze, so ist auch bei Festkörperumwandlungen eine kritische Größe zu überwinden, damit der Keim stabil wachsen kann. Deshalb geht der Umwandlungskeimbildung stets eine Inkubationszeit voraus, wobei aber nicht sofort die Gleichgewichtskonzentration in der Matrix eingestellt wird, sondern die Entmischung sich so

lange verstärkt, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Der Keim hat hingegen sobald er sich gebildet hat seine Gleichgewichtskonzentration. Da die Zusammensetzung des Keimes von der der Matrix abweicht, kommt es in der Nähe des Keimes zu einer Verarmung der Matrix an den Atomen, oder Bausteinen, aus denen der Keim besteht. Die Atome dieses Elementes wandern durch die Verarmungszone entlang des Konzentrationsgradienten, daher spricht man auch von **Bergab-Diffusion**.

Bei der spinodalen Entmischung hat man kleine Konzentrationsschwankungen überall in der Probe. Um zum Zentrum des entmischten Zustandes zu kommen müssen die Atome gegen den Konzentrationsgradienten diffundieren, man spricht von **Bergauf-Diffusion**. Der Endzustand ist in beiden Fällen, rein physikalisch gesehen, der Gleiche, jedoch ist die Morphologie des Phasengemisches völlig verschieden.

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Bedingungen kommt es zur spinodalen Entmischung?
- Warum diffundieren Atome zu einem Keim mit höherer Konzentration entlang eines Konzentrationsgefälles?

9.2 Verzerrungsenergie

Mit der Grenzfläche, die die entmischten Phasen beziehungsweise Ausscheidungen begrenzt, ist gleichzeitig eine elastische Verzerrungsenergie verbunden. Ausscheidungen haben eine andere Kristallstruktur als die Matrix. Ihre Phasengrenzfläche ist daher inkohärent. Prinzipiell können drei Typen von Grenzflächen unterschieden werden, nämlich kohärente, teil- oder semikohärente sowie inkohärente Grenzflächen. Diese sind in Abbildung 9.3 dargestellt.

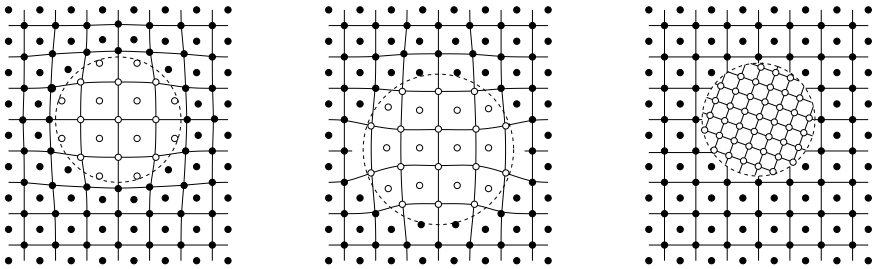


Abbildung 9.3: Drei prinzipielle Typen von Grenzflächen: kohärent, teil- oder semikohärent sowie inkohärent (von links nach rechts).

Es ist nun egal, ob die Phasengrenzfläche kohärent, semikohärent oder inkohärent ist; die Grenzfläche ist stets mit Verzerrungsenergie verbunden. Bei der Keimbildung ändert sich das Molvolumen des ausgeschiedenen Keims im Vergleich zur Matrix. Dies ist auch bei der Keimbildung in der Schmelze der Fall, spielt dort aber keine Rolle, da die Schmelze einem veränderten Volumen ausweichen kann. Ein Festkörper kann dies nicht und so führt die Volumendifferenz zwischen Keim und Matrix zu einer elastischen Verzerrung. Die damit verbundene elastische Energie nimmt mit steigendem Keimvolumen zu.

$$E_{\mathrm{el}} = \varepsilon_{\mathrm{el}} \cdot V$$

$\varepsilon_{\mathrm{el}}$ - spezifische elastische Verzerrungsenergie. Damit erweitert sich die Enthalpieerhöhung eines kugelförmigen Keims um die Verzerrungsenergie. Für einen Keim in einem Festkörper gilt dann:

$$\Delta \mathrm{G} = (-\Delta g_{\mathrm{U}} + \varepsilon_{\mathrm{el}})\frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma \tag{9.1}$$

γ - spezifische Oberflächenergie, also die spezifische Energie der Phasengrenzfläche, Δg_{U} - spezifische Freie Umwandlungsenthalpie. Damit berechnet sich der kritische Keimradius auch entsprechend der Erweiterung um die spezifische elastische Verzerrungsenergie zu

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_{\mathrm{U}} - \varepsilon_{\mathrm{el}}} \tag{9.2}$$

Die Energie der Grenzfläche (Oberflächenenergie) und die elastische Verzerrungsenergie spielen für die Keimbildung eine entscheidende Rolle. Beide müssen für die Bildung eines Keims aufgebracht werden. Die spezifische Verzerrungsenergie $\varepsilon_{\mathrm{el}}$ kann für eine harte Ausscheidung β in einer weichen Matrix α berechnet werden:

$$\varepsilon_{\mathrm{el}} = \frac{E_\alpha}{1-\nu}\left(\frac{\partial \ln a}{\partial x}\right)^2 (x_\beta - x_\alpha)^2 \cdot \varphi \tag{9.3}$$

E_α - Elastizitätsmodul der Matrix, ν - Querkontraktionszahl, a - Gitterkonstante, x_β,x_α - Konzentration von Ausscheidung/Matrix, φ - Formfaktor. Der Formfaktor ist als Funktion des Achsenverhältnisses eines Rotationsellipsoides in Abbildung 9.4 dargestellt. Er nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.

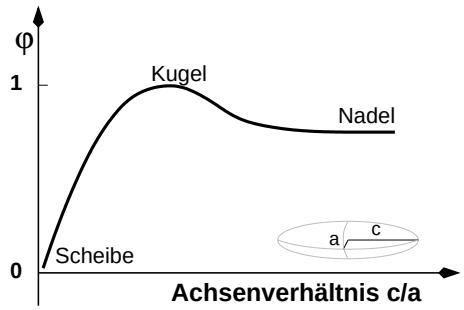


Abbildung 9.4: Formfaktor in Abhängigkeit des Achsenverhältnis eines Rotationsellipsoides.

Die Oberfläche und damit auch die Form der Ausscheidung wird von zwei Mechanismen bestimmt, da sowohl die Oberflächenenergie, als auch die Verzerrungsenergie aufgebracht werden müssen. Damit ist die Form der Ausscheidung eine Konsequenz aus der Verteilung der aufzubringenden Energie. Haben zum Beispiel Ausscheidung und Matrix die gleiche Kristallstruktur und in etwa den gleichen Gitterparameter, so spielt die Verzerrungsenergie nur eine vernachlässigbare Rolle. In diesem Fall werden vor allem kugelförmige Ausscheidungen beobachtet (z. B. Al-Ag). Ist der Unterschied der Gitterparameter jedoch groß ($\varphi \ll 0$), sind plattenförmige Ausscheidungen bevorzugt (z. B. Al-Cu). In diesem Fall ist das Oberflächen zu Volumen Verhältnis größer, da die Ausscheidungen ihren energetisch günstigsten Zustand erreichen, indem eine höhere Oberflächenenergie mit einer geringeren Verzerrungsenergie verknüpft ist. Die Verzerrungsenergie kann darüberhinaus auch noch anisotrop sein, wodurch auch im Fall ähnlicher Gitterparameter plattenförmige Ausscheidungen energetisch begünstigt sind.
Die Keimbildungsgeschwindigkeit $\dot{N}$ ist gegeben durch:

$$\dot{N} \propto \exp\left[-\frac{\Delta \mathrm{G}}{kT}\right] \tag{9.4}$$

Hierin ist

$$\begin{aligned}
\Delta \mathrm{G} &= (-\Delta g_{\mathrm{U}} + \varepsilon_{\mathrm{el}})\frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma 4\pi r^2 \\
\text{mit } r &= \frac{2\gamma}{\Delta g_{\mathrm{U}} - \varepsilon_{\mathrm{el}}} \\
\Delta \mathrm{G} &= (-\Delta g_{\mathrm{U}} + \varepsilon_{\mathrm{el}})\frac{4}{3}\pi \frac{8\gamma^3}{(\Delta g_{\mathrm{U}} - \varepsilon_{\mathrm{el}})^3} + \gamma 4\pi \frac{4\gamma^2}{(\Delta g_{\mathrm{U}} - \varepsilon_{\mathrm{el}})^2} \\
&= \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{(\Delta g_{\mathrm{U}} - \varepsilon_{\mathrm{el}})^2}
\end{aligned}$$

Damit hängt die Keimbildungsgeschwindigkeit stark von der spezifischen Grenzflächenenergie γ ab. Die Energie einer Grenzfläche wird ganz entscheidend von ihrer Struktur bestimmt. Die Energie einer kohärenten Grenzfläche ist meistens sehr klein, wohingegen inkohärente Grenzflächen vergleichbar große Energien erfordern.

Das Wachstum verläuft nun diffusionsgesteuert. In einer binären Legierung mit der Ausgangskonzentration x_0 ändert sich die mittlere Konzentration der Matrix mit der Zeit, weil ein ständiger Strom von Atomen in die Ausscheidung hinein fließt. Damit verarmt die Matrix an einer Atomsorte, mit der die Ausscheidung angereichert wird. Das Keimwachstum kann für kugelförmige Keime angenähert berechnet werden. Es wird von der Diffusionsgleichung ausgegangen und man erhält:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\partial x_\mathrm{B}}{\partial t} = \vec{j}_\mathrm{B}(r) 4\pi r^2$$

x_B - Konzentration der Matrix, $\vec{j}_\mathrm{B}$ - Strom an B-Atome in die Ausscheidung hinein r - Radius der Ausscheidung, R - Radius einer Kugel, die das mittlere Matrixvolumen pro Ausscheidung darstellt. Die Lösung dieser Gleichung liefert, daß die Ausscheidungen proportional zu $\sqrt{D_\mathrm{B} t}$ wachsen.
Man könnte nun erwarten, daß das Wachstum der Ausscheidungen zum Stillstand kommt, wenn sich die Gleichgewichtskonzentration eingestellt hat. Es wird jedoch beobachtet, daß sich kleine Ausscheidungen zu Gunsten von größeren wieder auflösen. Dieser Vorgang wird als **Ostwald-Reifung** bezeichnet (Teilchenvergröberung). Die treibende Kraft für diesen Vorgang ist die Minimierung der Energie, die in der Grenzfläche steckt. Die Gesamtenergie wäre viel kleiner, wenn es nur ein einziges, großes ausgeschiedenes Teilchen, anstelle von vielen kleinen Ausscheidungen, gäbe.
Ob sich nun ein Teilchen auflöst oder wächst, hängt maßgeblich vom chemischen Potential eines Atoms in der Nähe der Ausscheidung ab. Ist dies kleiner als das mittlere chemische Potential, wird es sich nicht zu einem anderen ausgeschiedenen Teilchen hin bewegen, sondern wird sich wohl eher auflösen. Bei kugelförmigen Teilchen spiegelt sich das chemische Potential in der Krümmung der Oberfläche wieder. Damit gibt es zwischen zwei Teilchen eine chemische Potentialdifferenz. Diese ist über die Gibbs-Thomson-Gleichung

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = kT\frac{\Delta x_\mathrm{B}}{\hat{x}} \tag{9.5}$$

mit dem Konzentrationsgradienten verbunden. Ω - Atomvolumen. Der Konzentrationsgradient verursacht nun einen Diffusionsstrom in Richtung des größeren Teilchens. In der Konsequenz wachsen große Ausscheidungen und kleine Ausscheidungen lösen sich auf.
Für nicht kugelförmige Ausscheidungen verändert sich die Geometrie, was aber nichts am Ergebnis ändert.

ZUM NACHDENKEN:

- Warum haben größere Ausscheidungen eine geringere freie Enthalpie als kleine?

9.3 Kontinuierliche Ausscheidungen

Werden überall in einer Phase Keime gebildet, die zur Bildung einer neuen Phase führen, so spricht man von kontinuierlicher Ausscheidung. Zunächst werden aus einem übersättigten Mischkristall einzelne Atome ausgeschieden, wie es im mittleren Teil von Abbildung 9.5 gezeigt ist. Die Atome bilden Keime, die dann aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration wachsen müssen.

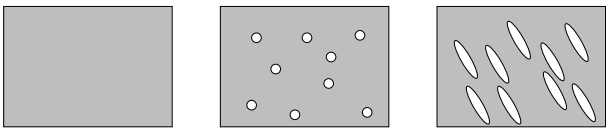


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung des Verlaufes der kontinuierlichen Ausscheidung. Von links nach rechts: homogener Mischkristall - Bildung von Keimen - Wachstum der Ausscheidungen.

Die Ausscheidungen sind in der Regel stabförmig, da die Grenzflächenenergie in den seltensten Fällen isotrop ist. Diese stabförmigen Gebilde sind in Bändern angeordnet, was wiederum energetisch bedingt ist. Die elastische Wechselwirkung mit dem Spannungsfeld wird so minimiert.

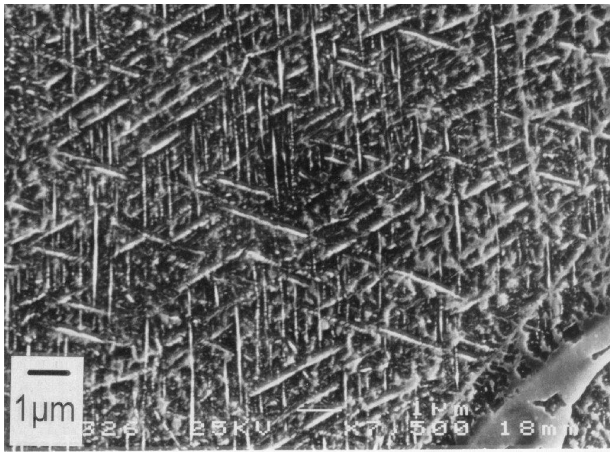


Abbildung 9.6: REM-Aufnahme von kontinuierlichen Ausscheidungen im Cu-Ag System. Die Ausscheidungen (hell) sind silberreich, die Matrix ist kupferreich.

In rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen sind nicht die einzelnen Ausscheidungen sichtbar, sondern ganze Bänder von Ausscheidungen. In Abbildung 9.6 sind kontinuierliche (Ag)-Ausscheidungen in einer kupfer-reichen Matrix zu sehen. Die einzelnen stabförmigen Ausscheidungen können mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sichtbar gemacht werden. In Abbildung 9.7 ist dieser Fall gezeigt, wobei auch hier einige Ausscheidungen übereinander abgebildet werden.

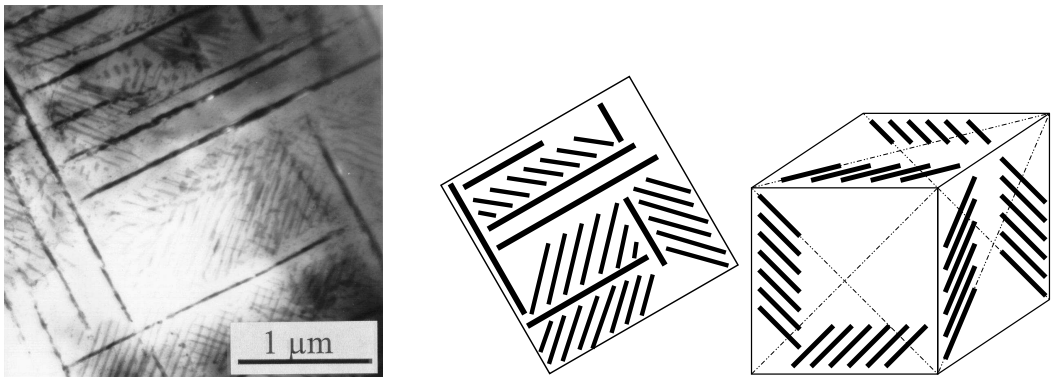


Abbildung 9.7: TEM-Aufnahme (links) von kontinuierlichen Ausscheidungen im Cu-Ag System. Die (Ag) Ausscheidungen liegen in $< 1\ 1\ 0 >$-Richtung in $\{1\ 1\ 1\}$-Ebenen.

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Voraussetzungen sind kugelförmige Ausscheidungen zu erwarten?
- Wodurch wird die Orientierungsbeziehung von Ausscheidungen und Matrix bestimmt?

Die in Abbildung 9.7 rechts dargestellten Skizzen dienen zur Erklärung der TEM-Abbildung (Abb. 9.7 links). Durch TEM-Abbildungen kann der Verlauf der Ausscheidungen nachgewiesen werden. Die (Ag)-Ausscheidungen im Cu-Ag-System liegen in $< 1\ 1\ 0 >$-Richtung in $\{1\ 1\ 1\}$-Ebenen. Durch die Projektion aller möglichen Orientierungen dieser Familie entsteht das gezeigte Bild für den Fall von (Ag)-Ausscheidungen aus einer übersättigten (Cu)-Matrix. Durch die Geometrie bei der Projektion kommt es zu einer Anordnung, bei der die Ausscheidungen in einer Ebene senkrecht zur Projektion stehen. Diese Ausscheidungen werden übereinanderliegend projiziert, wodurch die in der Abbildung zu sehenden, dickeren Bänder entstehen.

9.4 Eutektoide Entmischung

Als eutektoide Entmischung wird der Zerfall einer festen Phase in zwei andere feste Phasen bezeichnet ($\alpha \rightarrow \beta + \gamma$). Da β und γ verschiedene Konzentrationen aufweisen wird in der Regel eine lamellenförmige Struktur beobachtet. Dies liegt daran, daß die Diffusion in Festkörpern kurzreichweitig ist. Die resultierenen Konzentrationsunterschiede sind am einfachsten zu erreichen, wenn beide Phasen im Wechsel nebeneinander liegen. Meistens geht die Umwandlung von der Korngrenze aus, da dort die Keimbildung begünstig ist.

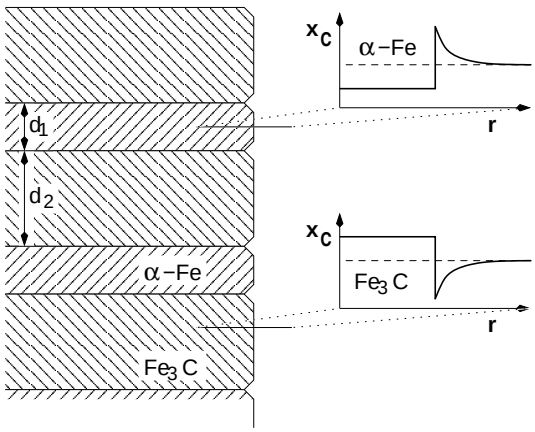


Abbildung 9.8: Schema der Lamellenanordnung von Perlit, sowie der Konzentrationsverlauf über die Grenzfläche der Phasenumwandlung hinweg für $\alpha - \mathrm{Fe}$ und $\mathrm{Fe_3C}$.

Bildet zum Beispiel die α-Phase zuerst einen Keim, so bezieht sie die Anreicherung an einer Atomsorte aus ihrer unmittelbaren Umgebung. Hierdurch wird die Nachbarschaft an dieser Atomsorte abgereichert. Die verarmte Nachbarschaft reichert sich ihrerseits dann an der anderen Atomsorte an, wodurch ein β-Keim entsteht. Das Ergebnis ist ein lamellenförmiges Gefüge, wobei die Lamellendicke durch die Reichweite der Diffusion gegeben ist. Aus diesem Grund nimmt auch der Lamellenabstand mit steigender Umwandlungsgeschwindigkeit ab.

9.5 Diskontinuierliche Ausscheidungen

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Ausscheidungen?

An Korngrenzen ist die Keimbildung meistens begünstigt und daher starten Ausscheidungsvorgänge oft an diesen Grenzen. Hinzu kommt, daß entlang von Korngrenzen die Diffusion erhöht ist und Konzentrationsänderungen schneller und mit weniger Energieaufwand vollzogen werden können. Da die Ausscheidungen nicht homogen im Korn verteilt sind, spricht man von diskontinuierlicher Ausscheidung. Für diskontinuierliche Ausscheidungen gilt weiterhin, daß mit der Reaktionsfront die Korngrenze verschoben wird. Aus diesem Grund wird sie oft auch als Rekristallisationsprozeß angesehen.

In Abbildung 9.9 ist der Fall von diskontinuierlich ausgeschiedenen (Ag)-Ausscheidungen aus einer (Cu)-Matrix gezeigt. Zu beachten ist hier der rechte Bildrand, an dem der nicht ausgeschiedene (Cu-Ag)-Mischkristall zu erkennen ist. Dieser Bereich dominiert das Korninnere. Die diskontinuierlichen (Ag)-Ausscheidungen starten von der Grenze.

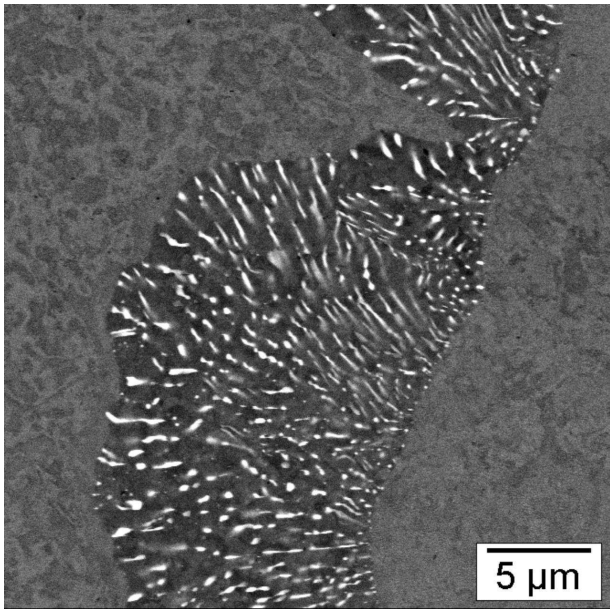


Abbildung 9.9: REM-Aufnahme von diskontinuierlichen Ausscheidungen (hell) im Cu-Ag System. Der Ausscheidungsvorgang startet an der Phasengrenze unten im Bild. Am rechten Bildrand ist nicht ausgeschiedener Bereich ersichtlich; dieser setzt sich bis ins Korninnere fort.

Das folgende Schema (Abb. 9.10) zeigt die Bildung von diskontinuierlich ausgeschiedenen Zellen, die einem eutektischen Gefüge ähneln, da hier ebenfalls Lamellen nebeneinander liegen. (s. auch Abschnitt 9.5.1).

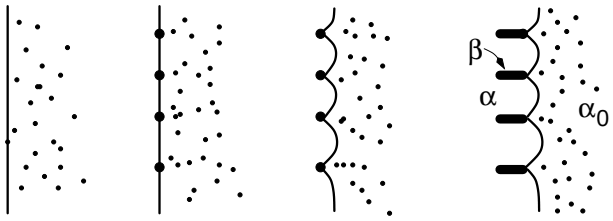


Abbildung 9.10: Ablauf der diskontinuierlichen Entmischung: An einer bewegten Korngrenze sammeln sich überschüssige B-Atome, die sich auf der Korngrenze als β-Phase ausscheiden. Die Ausscheidungen reduzieren die Bewegung der Korngrenze, sodaß sich ein lamellares Gefüge bildet.

Bilden sich aber auf einer Korngrenze Ausscheidungen, so können sie durch Korngrenzendiffusion nur weiterwachsen, wenn die Korngrenze wandert und damit wie ein Rechen die B-Atome aus der Matrix aufsammelt und zu den Ausscheidungen transportiert. Die Korngrenze wandert, wodurch gelöste Atome zu ihr segregieren und die Ausscheidungen (β) bilden. Diese Ausscheidungs-Keime fixieren lokal die Korngrenze. Das weitere Wandern der Korngrenze führt zu einem Ausbauchen, da sie an den Haltepunkten zurück bleibt. Die fortlaufende Migration von gelösten Atomen auf und in der Korngrenze hin zu den Ausscheidungen führt zum Wachstum derselben. Diese wachsen als stabförmige Gebilde. An der Reaktionsfront - oder viel mehr dahinter - bildet sich die lammelare Struktur aus. Ist die Grenzflächenenergie zwischen α und β hoch, so führt dies zu einer groben lammelaren Struktur.Das Selbe gilt im Fall einer großen Übersättigung. Der sich einstellende Abstand wird ein Kompromiß sein aus der Zeit, die für den Antransport von B-Atomen durch die Korngrenze benötigt wird (führt auf möglichst kleine Lamellenabstände) und der zusätzlichen Grenzflächenenergie zwischen α- und β-Bereichen (führt auf möglichst große Lamellenabstände). Meistens entsteht die grobe lamellare Struktur aus einer Feinen durch eine zweite Reaktion, die als diskontinuierliche Vergröberung bezeichnet wird und der diskontinuierlichen Ausscheidung nachgestellt ist.

9.5.1 Diskontinuierliche Vorgänge

Neben der diskontinuierlichen Ausscheidung gibt es weitere diskontinuierliche Prozesse, die ebenfalls an einer Korn- oder Phasengrenze starten und durch die Bewegung einer Reaktionsfront gekennzeichnet sind. Zu diesen Vorgängen gehören die im Folgenden genannten Prozesse:

1. Eutektoider Zerfall
2. Diskontinuierliche Ausscheidung
3. Diskontinuierliche Auflösung
4. Diskontinuierliche Vergröberung

Eutektoider Zerfall und diskontinuierliche Ausscheidung führen zu einer zellen- oder lamellenartigen Anordnung der Gleichgewichtsphasen hinter der Reaktionsfront. Diese Prozesse wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten behandelt. Diskontinuierliche Prozesse sind mit einem abrupten Wechsel von Orientierung und Zusammensetzung zwischen der Matrix und der umgewandelten Phase gekennzeichnet. Weitere diskontinuierliche Festkörperreaktionen sind die diskontinuierliche Vergröberung, bei der eine feinlammelare Struktur in eine gröbere überführt wird und der umgekehrte Prozeß, die diskontinuierliche Auflösung.

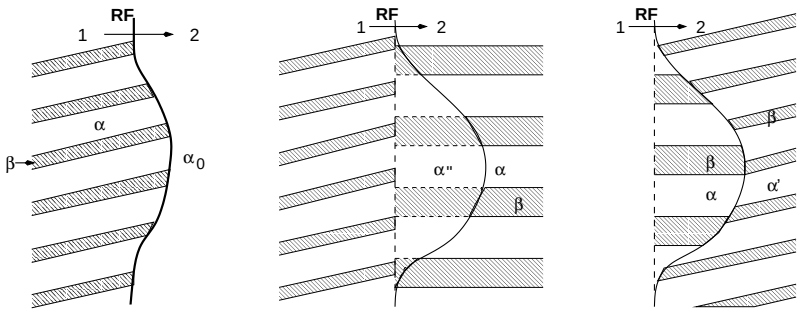


Abbildung 9.11: Von links nach rechts: diskontinuierliche Ausscheidung; diskontinuierliche Auflösung und diskontinuierliche Vergröberung.

Eine Korngrenze beeinflußt den Entmischungsprozeß auf zwei Arten: zum einen erleichtert sie die Keimbildung, indem sie den Grenzflächenbeitrag zur Keimbildungsarbeit stark reduziert, zum anderen können durch die Korngrenze rasch B-Atome herandiffundieren. Daher finden diskontinuierliche Prozesse vor allem bei tiefen Temperaturen statt, wenn die Volumendiffusion schon stark verlangsamt ist.

9.6 ZTU-Diagramme

In reinen Metallen geht die eine allotrope Modifikation am Umwandlungspunkt in die Neue über. Dies läßt sich auch durch eine hohe Abkühlgeschwindigkeit nicht unterdrücken. Bei Legierungen ist die Ausbildung neuer Phasen aber immer mit Konzentrationsänderungen verbunden. Letzteres ist von der Diffusion abhängig und kann daher unterdrückt werden, wenn die Diffusion nur hinreichend unterdrückt wird. Es ist also möglich einen Zustand (=Phase) einzufrieren, obwohl dieser bei tieferen Temperaturen nicht mehr stabil ist, sich also nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.
Bei Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit wird einerseits die Zeit immer geringer, in der durch Diffusion eine Änderung der Konzentration herbeigeführt werden kann. Andererseits ist die Diffusion mit sinkender Temperatur zusätzlich erschwert. Die erreichbaren Diffusionswege sind dann immer kürzer bis die Diffusionsgeschwindigkeit zu langsam und die Diffusionswege zu kurz werden um noch Konzentrationsänderungen zu bewirken. In diesem Fall wird die Phasenumwandlung unterdrückt.
Mit sinkender Temperatur wird jedoch die treibende Kraft für eine Phasenumwandlung immer größer. Eine Besonderheit ist die martensitische Umwandlung. Ist die treibende Kraft sehr groß, so kann sich die

Kristallstruktur ändern, ohne daß eine Konzentrationsänderung stattfindet. Es handelt sich hier um eine spontane Phasenumwandlung ohne Konzentrationsänderung.

Gezielt herbeigeführte und kontrollierte Phasenumwandlungen gehören zu den wichtigsten Vorgängen um bei der Herstellung von Werkstoffen die Art und Verteilung der ausgeschiedenen Teilchen zu bestimmen und damit auch die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe, wie Festigkeit, Duktilität und Bruchverhalten zu steuern. Mit sogenannten thermomechanischen Behandlungen wird dabei die gewünschte Mikrostruktur eingestellt. Für diese Behandlungen ist vor allem der Bruchteil der ausgeschiedenen Phase entscheidend, der über die Auslagerungstemperatur und -zeit gesteuert werden kann. Während der Phasenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht nach der Hebelbeziehung bestimmt wird, steht bei thermomechanischen Behandlungen der zeitliche Fortschritt der Umwandlung im Vordergrund.

Sogenannte Zeit-Temperatur-Umwandlungs (ZTU) -Diagramme enthalten Informationen über die bei bestimmten Zeiten und Auslagerungstemperaturen zu erwartenden Anteile der Phasenumwandlung. In diesen Diagrammen sind in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -zeit diejenigen Linien eingezeichnet, die dem gleichen Anteil umgewandelter Phasen entsprechen. In Abbildung 9.12 ist ein solches ZTU-Diagramm am Beispiel von Stahl skizziert.

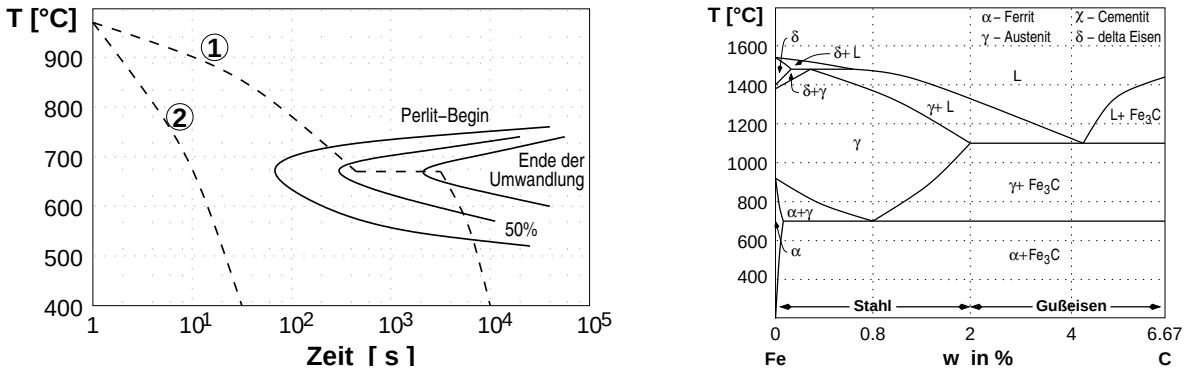


Abbildung 9.12: Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm von Stahl mit zwei eingezeichneten Abkühlkurven, die zur Unterdrückung der perlitischen Phasenumwandlung beziehungsweise gerade zur Perlitbildung führen (links). Das Fe-C-Phasendiagramm (rechts). Die eutektoide Phasenreaktion bei 0.8 wt.% unterhalb von 723°C führt zur Bildung des Perlit.

Die Keimbildung unterhalb der Umwandlungstemperatur ist erheblich von der Diffusion abhängig. Damit gibt es für die Phasen nur enge Temperaturbereiche in denen sie auftreten können. Aus dem Phasendiagramm von Fe-C (s. Abb. 4.24) kann entnommen werden, daß die eutektoide Reaktion, bei der Perlit gebildet wird, unterhalb von 723°C stattfindet. Damit liegt die obere Grenze für die Umwandlung von Perlit im ZTU-Diagramm fest.

Da sich auch bei Festkörperreaktionen zuerst Keime bilden müssen und die Keimbildungsrate von der thermodynamischen Überschreitung - also Unterkühlung - abhängt, kommt es nicht bei dieser Temperatur zu der schnellsten Bildung von Perlit. Eine schnellere perlitbildende Reaktion findet bei etwas niedrigeren Temperaturen statt, bei denen die thermodynamische Überschreitung und damit die treibende Kraft größer ist. Bei weiter sinkender Temperatur ist die Diffusion eingeschränkt und es kommt zu einer verzögerten Perlitbildung. In Abbildung 9.12 sind sowohl der Begin der Perlitbildung, als auch das Ende, sowie eine 50-prozentige Teilumwandlung eingezeichnet. All diese Kurven haben qualitativ den gleichen Verlauf. Es ist leicht einzusehen, daß die vollständige Umwandlung bei längeren Zeiten zu finden ist, als das Einsetzen der Umwandlung. Bleibt anzumerken, daß der Beginn der Umwandlung in diesen ZTU-Diagrammen als der Punkt definiert ist, bei dem 1% der Phase umgewandelt ist.

10

Grundbegriffe der mechanischen Eigenschaften

Prinzipiell interessieren wir uns für Festigkeiten und Verformungswiderstände, wenn wir von mechanischen Eigenschaften sprechen. Dennoch gibt es sehr viel mehr Größen, die unter dem Oberbegriff „Mechanische Eigenschaften“ zusammengefaßt werden, auf die im nun Folgenden das Augenmerk gelenkt wird.

10.1 Elastizität

Zunächst einmal stellt ein Festkörper einer von außen erzwungenen Verformung einen Widerstand entgegen, sei es im Zug-, Druck- oder Biegeversuch. Die Reaktion eines Festkörpers auf eine äußere Kraft ist jedoch unterschiedlich. Aus Erfahrung weiß man, daß die Formänderung bei kleinen Kräften der äußeren Kraft proportional ist. Dieser Zusammenhang wird als elastische Formänderung bezeichnet. Elastizität ist dadurch gekennzeichnet, daß die von äußeren Kräften geleistete Arbeit reversibel als Formänderungsenergie gespeichert wird. Idealerweise (bei unverzögerter Wechselwirkung) liegt ein linear elastisches Werkstoffverhalten vor. Den Zusammenhang zwischen Spannung σ und Verformung (Dehnung) ε beschreibt das Hooke'sche Gesetz:

$$\begin{aligned} \sigma &= \varepsilon E \\ (\tau &= \gamma G) \end{aligned} \tag{10.1}$$

σ - (Normal-)Spannung; ε - Dehnung; E - Elastizitätsmodul; (τ - Schubspannung; γ - Schiebung; G - Gleit- oder Schubmodul).

10.1.1 Die elastischen Moduli

Elastizitätsmodul

Wird die Stirnfläche A eines zylindrischen Probenkörpers der Länge l durch eine Kraft F belastet, so steht diese Fläche unter der Normalspannung

$$-\sigma = \frac{F}{A} \tag{10.2}$$

Dies bewirkt eine Verkürzung $\frac{\Delta l}{l} = -\varepsilon$ des Körpers.

$$E\varepsilon = \sigma \tag{10.3}$$

wobei der Elastizitätsmodul ein Maß für den Widerstand des Materials gegen elastische Verformung oder für seine Steife ist.

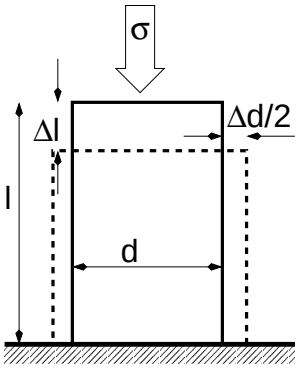


Abbildung 10.1: Geometrische Veranschaulichung der Formänderung eines zylindrischen Körpers unter Normalspannung.

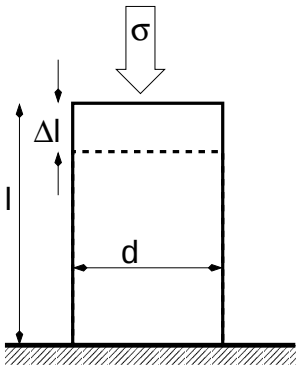
Gleichzeitig mit der axialen Verkürzung vergrößert sich der Probendurchmesser d um Δd. Das Verhältnis von elastischer Längs- zu Querdehnung einer längsgestreckten Probe wird als Poisson'sche Konstante oder Querdehnungsverhältnis bezeichnet. Das Querdehnungsverhältnis lautet:

$$\nu = -\frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta l}{l}} \tag{10.4}$$

und ist ebenfalls eine Materialkonstante. Typische Werte sind in folgender Tabelle angeführt:

Material	Querdehnungsverhältnis ν
Gestein	$0,2 \ldots 0,4$
Metalle	$0,25 \ldots 0,35$
Diamant	$0,2$ (kleinster experimenteller Wert)
theoretische Grenzen	$0 \ldots 0,5$

Modul M



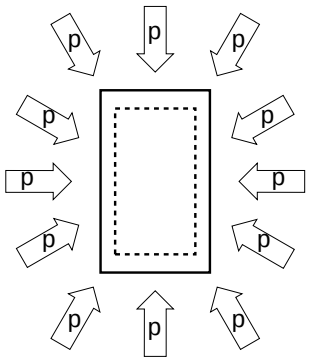
Wird die Probe von einem starren Mantel umgeben, sodaß bei axialer Belastung keine Querdehnung auftreten kann, so gilt:

$$\sigma = \varepsilon M \tag{10.5}$$

wobei der Modul M für diesen Fall immer größer ist, als der Elastizitätsmodul bei vergleichbaren Bedingungen wäre.

Abbildung 10.2: Geometrische Veranschaulichung der Formänderung eines zylindrischen Körpers unter Normalspannung und ohne Querdehnung.

Kompressionsmodul



Wenn der Probenkörper unter allseitigem Druck steht, so verringert sich sein Volumen V ohne Gestaltsänderung. K wird als Kompressionsmodul bezeichnet.

$$\frac{\Delta V}{V} K = -p \tag{10.6}$$

Abbildung 10.3: Geometrische Veranschaulichung der Formänderung eines zylindrischen Körpers unter allseitigem Druck.

Schubmodul

Schließlich kann auch an der Stirnfläche des Probenzylinders eine Kraft F_t tangential angreifen, wobei $\frac{F_\mathrm{t}}{A} = \tau$ als Schubspannung bezeichnet wird. In diesem Fall ändert der Körper bei konstantem Volumen durch Scherung seine Gestalt. Zwischen Scherungswinkel $\gamma \simeq \tan\gamma = \frac{\Delta x}{x}$ und der Schubspannung τ besteht wiederum eine lineare Beziehung der Form (mit G - Schubmodul)

$$\tau = \gamma G \tag{10.7}$$

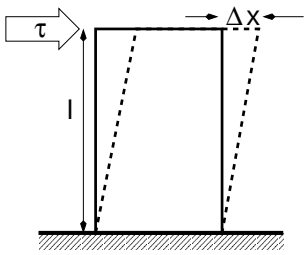


Abbildung 10.4: Geometrische Veranschaulichung der Formänderung eines zylindrischen Körpers unter Schubspannung.

Von den fünf genannten elastischen Parametern K, M, G, E und ν sind in einem isotropen elastischen Medium nur zwei voneinander unabhängig, daher kommt es zu folgenden Interdependenzen:

$$\begin{aligned} K &= E\frac{1}{3(1-2\nu)} \\ M &= E\frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = K + \frac{4}{3}G \\ G &= E\frac{1}{2(1+\nu)} \end{aligned}$$

E ist immer größer als G bei vergleichbaren Kräften, mehr noch, aus $0 < \nu < 0,5$ folgt nämlich

$$\frac{E}{3} < G < \frac{E}{2}$$

Material	E [GPa $= \frac{\text{kN}}{\text{mm}^2}$]	K [GPa]	G [GPa]	M [GPa]	ν
Al	67	75	25	108	0,34
Cu	125	139	46	200	0,35
Fe	173	315	84	185	0,28
Baustahl	alle Werte gleich wie bei Fe, aber R_{M} von				180 ... 250MPa
Federstahl					360 ... 610MPa
Quarzglas	76	38	33	128	
Messing	70 ... 110	50 ... 190	25 ... 40	80 ... 240	0,3 ... 0,4
Kalk	65	50	25	83	0,3
Granit	80	50	30	90	0,26

Tabelle 10.1: Übersicht über die Werte der elastischen Parameter ausgewählter Materialien

Doch Vorsicht, diese Werte sind für isotrope Idealfälle, in der Regel sind die Werte richtungsabhängig. Für nicht einachsige Fälle hat der c-Tensor $6 \times 6 = 36$ Komponenten.

$$\varepsilon_{\text{ij}} c_{\text{ijmn}} = \sigma_{\text{mn}}$$
$$\varepsilon_{\text{ij}} = s_{\text{ijmn}} \sigma_{\text{mn}}$$

Hieraus folgt $c = s^{-1}$. Berücksichtigt man, daß der Tensor symmetrisch sein muß, um reale Werte zu erhalten und berücksichtigt man die Diagonale, so macht dies $36 - 30/2 = 21$ unabhängige Werte im allgemeinen Fall. Diese Zahl kann durch die Kristallsymmetrie weiter reduziert werden (Für einen Würfel z. B. spielt es keine Rolle, auf welcher der Seiten gedrückt wird). In einem kubischen System existieren gerade einmal drei unabhängige c_{ij}-Werte. Wie sich die c_{ijmn}-Matrizen durch höhere Symmetrie vereinfachen ist im Folgenden skizziert.

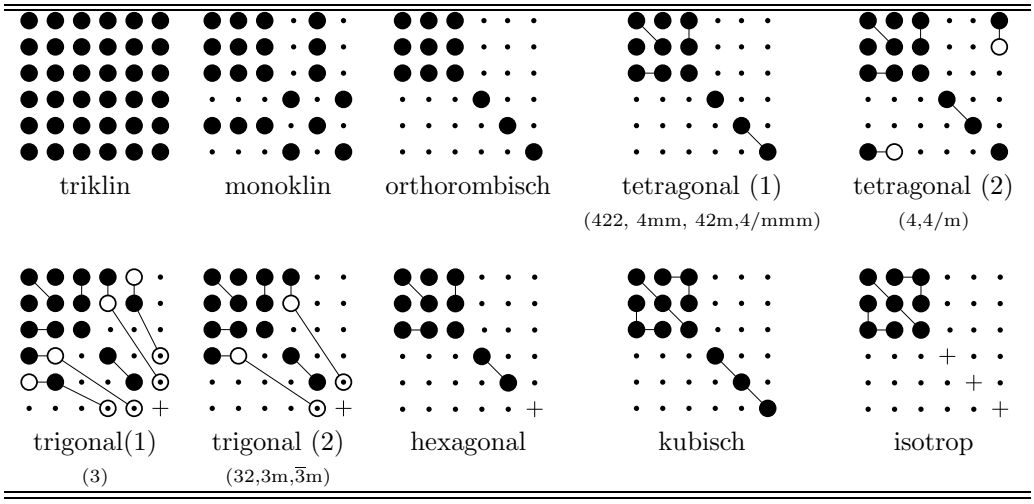


Tabelle 10.2: s_{ij}-Matrizen der verschiedenen Kristallklassen.
• : $s_{\text{ij}} = 0$; ○ : $s_{\text{ij}} \neq 0$; ○—○ : gleiche Werte; ○—● : ○ $= -$ ●; ○—⊙ : ⊙ $= 2$○; + : $+ = 2(s_{11} - s_{22})$.

In einem kubischen System gilt:

	c_{11}	c_{22}	c_{44}
Fe	231,4	134,7	116,4
Ag	122,2	90,7	45,4
Al	107,3	60,9	28,3
Cu	166,1	199,0	75,6
Ni	248,1	154,9	124,2

und der E-Modul ist richtungsabhängig:

	$E_{[111]}$	$E_{[110]}$
Al	75,6	63,3
Cu	191,7	66,9
Fe	283,3	132,2

10.2 Viskoelastizität

Viskoelastisch bedeutet, daß die elastische Verformung verzögert auftritt. Die Verformung verschwindet auch nicht gleich mit der Belastungswegnahme, sondern erst nach einer gewissen Zeit.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = E \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \tag{10.8}$$

Dies ist der Zusammenhang zwischen zeitlicher Änderung von Spannung und Dehnung. Die Dämpfung ist:

$$\sigma = \eta \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

η - Viskosität. Für die Änderung der Spannung bei konstanter Dehnung gilt:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{t}{t_{\mathrm{rel}}}\right] \tag{10.9}$$

Und für die Änderung der Dehnung bei konstanter Spannung:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left[-\frac{t}{t_{\mathrm{ret}}}\right] \tag{10.10}$$

t_{rel} und t_{ret} werden als Relaxationszeit beziehungsweise Retardationszeit bezeichnet.

10.3 Plastizität

Nach dem Überschreiten einer Belastungsgrenze kommt es zu einer bleibenden Verformung. Die Plastizität ist damit eine wichtige Größe bei der Verformung. Ihr wichtigster Mechanismus ist das von der Schubspannung hervorgerufene Abgleiten von Atomschichten auf kristallographischen Ebenen längs ausgezeichneter Richtungen (d. h. Gleitebene und -richtung). Das Abgleiten wird durch linienhafte Defekte erleichtert (→ Versetzungen). Aus diesen Gründen ist die Behandlung der Mikrostruktur von besonderer Bedeutung.

Was wird beobachtet?

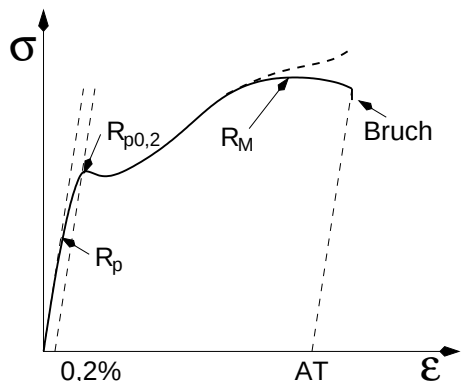


Abbildung 10.5: Typische Spannungs-Dehnungs-Verformungskurve unter Angabe charakteristischer Größen (s. Text).

① Linear elastischer Bereich bis R_P erreicht ist. Der Elastizitätsmodul spiegelt sich in der Steigung wieder.

R_{P} Streckgrenze, ab hier wird das Material nicht mehr ausschließlich elastisch verformt.

$R_{\mathrm{P0,2}}$ technische Streckgrenze, wird definiert, da man (i) R_P experimentell nicht exakt bestimmen kann und (ii) man mit einer Dehnung von 0,2% in der Regel 'leben kann'.

R_M maximale Festigkeit (oft auch σ_{UTS} UTS=(engl.) Ultimate Tensile Strength).
AT Bruchdehnung (interessant ist nur der plastisch verformte Bereich, daher wird die elastische Gerade am Bruch abgetragen).

Sowohl die Streckgrenze, als auch die maximale Festigkeit können zum Beispiel durch die Mikrostruktur beeinflußt werden, wohingegen der E-Modul eine Materialkonstante ist. Für die Berechnung von Werkstoffbeanspruchungen ist die Kenntnis der mechanischen Spannungen in den Werkstücken erforderlich. Diese lassen sich jedoch nicht direkt messen, sondern nur auf Umwegen über andere Größen, wie zum Beispiel der Dehnung.
Wie gesagt, ab der Streckgrenze beginnt das Material sich plastisch zu verformen, also zu fließen. Man spricht auch von der Fließspannung. Wird mit noch höheren Kräften der Körper belastet, so nimmt die Dehnung weiter zu, bis die Querkontraktion des Körpers nicht mehr gleichmäßig verläuft. Der Körper beginnt sich an einer Stelle einzuschnüren und reißt mit weiter zunehmender Belastung.
Die Wegnahme einer Belastung erfolgt immer entlang der elastischen Geraden, unabhängig davon, wie der Körper bis dato verformt wurde (insbesondere wenn er bereits plastisch verformt wurde). So kommt es, daß nach plastische Verformung und Lastwegnahme eine Dehnung im Material verbleibt, was anschaulich klar ist.

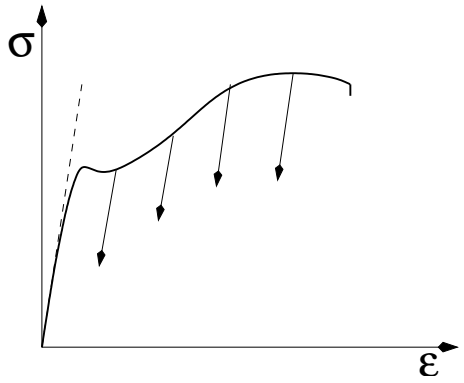


Abbildung 10.6: Spannungs-Dehnungs-Verformungskurve und Andeutungen des Kurvenverlaufes bei Lastwegnahme (Pfeile).

Will man nun die maximale Festigkeit eines Materials steigern, muß man zum Beispiel die Streckgrenze 'nach oben' verschieben. Hierzu wird die Mikrostruktur beobachtet, da mit der äußeren Gestaltsänderung auch eine Änderung der Position der Atome im Kristallverbund einhergeht. Das Problem, ein Material zu verformen, besteht also darin, die Atome im Kristallverbund zu bewegen. Die Kunst der Festigkeitssteigerung liegt ihrerseits darin begründet, genau diese Bewegungen (und damit plastische Verformung) zu verhindern.

11

Kristallbaufehler

Im Rahmen dieser Vorlesung wurde der perfekte atomare Aufbau und die daraus resultierenden Kristallstrukturen bereits behandelt. Dennoch sind es gerade die Abweichungen und Störungen von diesen perfekten Anordnungen, die ein reales Material ausmachen und zu vielen Eigenschaften führen, die für die Anwendung von Bedeutung sind, wie zum Beispiel:

- mechanische Eigenschaften
- elektrische Eigenschaften
- kritische Ströme in Supraleitern
- Härtung magnetischer Materialien

Generell werden die verschiedenen Störungen der Kristallbaufehler, die zu einer Änderung der genannten und weiterer Eigenschaften führen, anhand ihrer Dimensionalität unterschieden.

11.1 Punktdefekte (nulldimensional)

Ein Überblick über die verschiedenen Arten von Punktdefekten ist in Abbildung 11.1 gegeben.

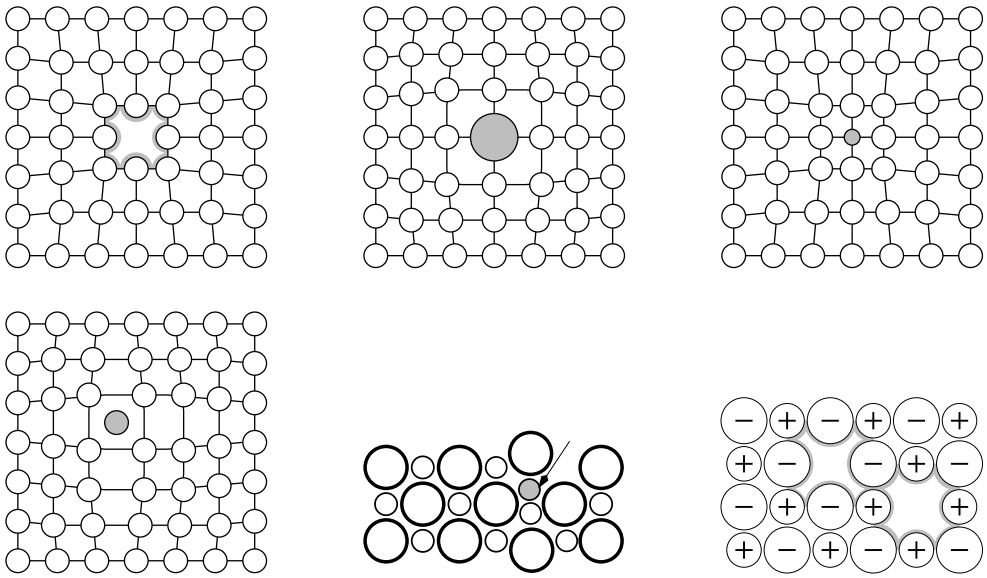


Abbildung 11.1: Überblick über die verschiedenen Typen von Punktdefekten. Leerstelle, kleines Fremdatom, größeres Fremdatom (obere Reihe), Zwischengitteratom, Frenkel-Defekt, Shottky-Defekt (Anionen-Kationen-Leerstellenpaar) (untere Reihe).

Prinzipiell gibt es zwei Arten von Punktdefekten, nämlich das Fehlen eines Atomes im Kristallverbund,

	Au	Al	Cu	W	Cd
H_L [eV]	0,94	0,66	1,27	3,6	0,41
S_L [k]	0,7	0,77	2,4	2,0	0,4
x_L [10^{-4}]	7,2	9,4	2,0	1,0	5,0

Tabelle 11.1: Leerstellenbildungsenthalpie; Schwingungsentropie (in Einheiten der Boltzmann-Konstante k) und Gleichgewichtskonzentration am Schmelzpunkt für verschiedene Metalle. (Quelle: Gottstein S.61))

beziehungsweise die Besetzung mit einem besonderen Atom (wobei hier zwischen besonderem Ort oder Größe des Atoms unterschieden werden kann). Diese Arten können auch in Kombination oder in speziellen Anordnungen auftreten (z. B. Frenkel- oder Schottky-Defekt).
Der wohl bedeutenste Punktdefekt ist die Leerstelle, die besonders für die Diffusion wichtig ist. Die Entstehung von Leerstellen kann man sich so vorstellen, daß ein oberflächennahes Atom an die Oberfläche springt und einen leeren Gitterplatz zurück läßt, der sich aufgrund von anschließenden Platzwechselvorgängen ins Innere des Gitters bewegt.

11.1.1 Konzentration von Leerstellen

Im Folgenden soll die Thermodynamik von Leerstellen betrachtet werden, die uns die Konzentration derselben im thermodynamischen Gleichgewicht liefert. Im thermischen Gleichgewicht ist die Freie Enthalpie G eines Einkristalls, der Leerstellen enthält, gegeben durch:

$$G = (1 - x_L)G_g + x_L G_L + G^{Mix} \tag{11.1}$$

Hierin sind: G^{Mix} - freie Mischungsenthalpie; G_g - freie Gitterenthalpie; G_L - freie Leerstellenenthalpie; x_L - molarer Anteil an Leerstellen. Nach dem Modell der idealen Lösung gilt:

$$\begin{aligned} G^{Mix} &= H^{Mix} - TS^{Mix} && (11.2)\\ &= 0 + kT\left[(1 - x_L)\ln(1 - x_L) + x_L \ln x_L\right] && (11.3) \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^{Mix}}{\partial x_L} &= 0(\text{Produktregel anwenden!})\\ &= kT[-\ln(1 - x_L) + (1 - x_L)\frac{-1}{1 - x_L} + \ln x_L + x_L \frac{1}{x_L}\\ &= kT[-\ln(1 - x_L) - 1 + \ln x_L + 1]\\ &= kT[\ln x_L - \ln(1 - x_L)] \end{aligned}$$

Unter der Annahme, daß $x_L \ll 1 \Rightarrow 1 - x_L \simeq 1 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial G^{Mix}}{\partial x_L} \simeq kT \ln x_L\\ &\Rightarrow \frac{\partial G}{\partial x_L} = 0 = 0 + G_L + kT \ln x_L\\ &x_L = \exp\left[-\frac{G_L}{kT}\right] = \exp\left[\frac{S_L}{k}\right]\exp\left[-\frac{H_L}{kT}\right] && (11.4) \end{aligned}$$

Die freie Enthalpie der Leerstellenbildung, sowie die Entropie und die daraus ermittelte Konzentration der Leerstellen am Schmelzpunkt ist in Tabelle 11.1 für verschiedene ausgewählte Metalle zusammengefasst. Leerstellen sind immer im Material vorhanden und zwar in der Größenordnung $10^{-4} \ll 1$ Für $T \to 0$ geht zwar auch $x_L \to 0$, aber dort ist die Beweglichkeit so gering, daß sich die Leerstellen nicht mehr ausheilen.

11.1.2 Leerstellen-Parameter

ZUM NACHDENKEN:
- Welche Arten von Kristallbaufehlern gibt es?
- Wie wird die Anzahl der Defekte bestimmt?

Punktdefekte stören den idealen Kristallaufbau und verursachen eine Änderung physikalischer Eigenschaften. Am einfachsten ist ihr Einfluß auf den elektrischen Widerstand zu messen. Aus Gleichung 11.4 kann entnommen werden, daß die Leerstellenkonzentration temperaturabhängig ist. Diese Temperaturabhängigkeit kann gemessen werden, indem ein Material bei verschiedenen Temperaturen geglüht und anschließend so schnell abgeschreckt wird, daß die gebildeten Leerstellen nicht mehr ausheilen können. Aufgrund der eingefrorenen Gitterfehler kann nun die Widerstandsüberhöhung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden:

$$\Delta\rho = N c_{\mathrm{L}} \rho_{\mathrm{p}} = N \rho_{\mathrm{p}} \exp\left[-\frac{G_{\mathrm{L}}}{kT}\right] \tag{11.5}$$

$$= N \rho_{\mathrm{p}} \exp\left[\frac{S_{\mathrm{L}}}{K}\right] \underbrace{\exp\left[-\frac{H_{\mathrm{L}}}{kT}\right]}_{\text{nur dieser Teil hängt von } T \text{ ab}} \tag{11.6}$$

N - Anzahl der Gitterstellen, S_{p} - Anstieg des elektrischen Widerstandes pro Punktdefekt. Auf diese Weise kann die Leerstellenbildungsenthalpie H_{L} bestimmt werden, wenn die Widerstandsüberhöhung für verschiedene Temperaturen bekannt ist. Allerdings gibt diese Messung keine Aussage über die Art des Defektes, da sowohl eine Leerstelle, als auch ein Zwischengitteratom zu einer Erhöhung des Widerstandes führen. Demzufolge ist eine Messung der Dichte erforderlich.

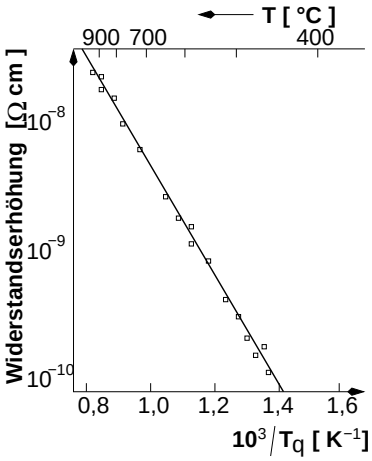


Abbildung 11.2: Widerstandsänderung durch eingeschreckte Leerstellen in Au. Aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung erhält man die Bindungsenthalpie der Leerstelle $H_B{}^B$ (Quelle: Gottstein S. 62).

Eine erste Näherung über die vorliegende Art der Störstellen kann aus folgendem Gedankenexperiment gezogen werden:
Werden Leerstellen erzeugt, indem ein Atom aus dem Inneren an die Oberfläche gebracht wird, so kann man die Volumenänderung des Defektes V_{D} beschreiben als:

$$\Delta V_{\mathrm{D}} = \Omega + \Delta V_{\mathrm{LSr}} \tag{11.7}$$

Ω - Atomvolumen; ΔV_{LSr} - relatives Volumen der Leerstelle. Am Ort der Leerstelle relaxieren die Atome in das frei gewordene Volumen hinein und verringern das Volumen pro Defekt um ΔV_{LSr}. Der Gitterparameter - man kann ihn zum Beispiel aus Röntgendiffraktionsexperimenten bestimmen - wird nur durch das relaxierte Volumen beeinflußt, da er das Volumen der Elementarzelle mißt und nicht durch Atome

beeinflußt wird, die an die Oberfläche gesetzt werden. Für die Änderung ΔV des äußeren Volumens V_0 durch eine Zahl n Leerstellen gilt (lineare Approximation):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{n(\Omega + \Delta V_{\mathrm{LSr}})}{V_0} = \underbrace{\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{(L_0 + \Delta L)^3 - L_0^3}{L_0^3}}_{\text{Betrachte einen Kubus mit der Länge } L_0} \simeq 3\frac{\Delta L}{L_0} \tag{11.8}$$

Besteht V_0 aus m Elementarzellen ($V_0 = mV_{\mathrm{EZ}}$), so ist n/m die Anzahl der Leerstellen pro Elementarzelle. Die mittlere Volumenänderung pro Elementarzelle ist dann:

$$\Delta V_{\mathrm{EZ}} = \frac{n}{m}\Delta V_{\mathrm{LSr}}$$

und man erhält:

$$\frac{n\Delta V_{\mathrm{LSr}}}{V_0} = \frac{m\Delta V_{\mathrm{EZ}}}{V_0} = \frac{m\Delta V_{\mathrm{EZ}}}{mV_{\mathrm{EZ}}} = \frac{\Delta V_{\mathrm{EZ}}}{V_{\mathrm{EZ}}} = \frac{(a_0 + \Delta a)^3 - a_0^3}{a_0^3} \simeq 3\Delta a/a_0 \tag{11.9}$$

und für die Konzentration der Leerstellen $x_{\mathrm{L}} = n/N$ gilt

$$\frac{m\Omega}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{n\Delta V_{\mathrm{LSr}}}{V_0} = 3\left(\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0}\right) = x_{\mathrm{L}} \tag{11.10}$$

$N = V_0/\Omega$ - Anzahl der Gitterplätze. Bei Leerstellen muß also $\frac{\Delta L}{L_0} > \frac{\Delta a}{a_0}$ gelten, für ein Zwischengitteratom hingegen: $\frac{\Delta L}{L_0} < \frac{\Delta a}{a_0}$ da ein Atom von der Oberfläche weg in die Elementarzelle gebracht wird. $\Delta V = n(V_{\mathrm{LSr}} - \Omega) < 0$

11.2 Versetzungen (eindimensional)

Es ist verwunderlich, wie einfach Einkristalle verformt werden können und das lediglich aufgrund ihrer intrinsischen mechanischen Weichheit. Auch für eindimensionale Kristallbaufehler gilt, daß sie aus thermodynamischen Gründen praktisch nicht komplett aus dem Kristall entfernt werden können. Ist der perfekte Kristallbau entlang von Linien gestört, so spricht man von Versetzungen. Das Verhalten und die Auswirkungen dieser eindimensionalen Kristallbaufehler auf die mechanischen Eigenschaften soll im Folgenden erklärt werden.

11.2.1 Theoretische Scherfestigkeit von Einkristallen

Hierzu wird zunächst ein einfaches Modell von zwei aufeinander liegenden Atomlagen (-reihen) betrachtet, die gegeneinander verschoben werden. Im elastischen Ansatz lautet das Hooke'sche Gesetz:

$$\tau = G\gamma = \frac{Gx}{d} \tag{11.11}$$

τ - Scherspannung; G - Schubmodul, d - Abstand zwischen den Ebenen x - Versatz des Atoms.

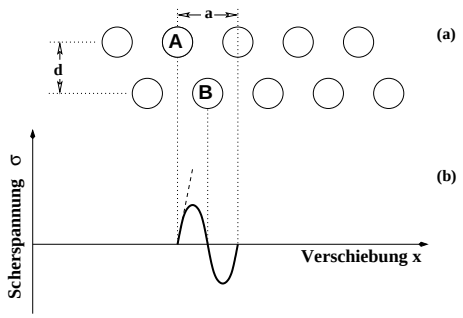


Abbildung 11.3: Relative Verschiebung zweier Gitterebenen (oben) sowie die Scherspannung in Abhängigkeit von der Verschiebung der Ebenen um die Gleichgewichtslage. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Anfangssteigung der Kurve und definiert so den Schermodul G.

Bei einem größeren Versatz liegt das Atom A irgendwann über dem Atom B. Der Versatz beträgt dann die Hälfte der Gitterkonstanten, was einem instabilen Gleichgewicht entspricht ($\tau = 0$). Dieses Szenario wiederholt sich mit der Periode des Gitters und demzufolge gilt für die Spannung:

$$\tau = \Xi \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$

a- Gitterkonstante, Ξ - Vorfaktor, der für kleinen Versatz und kleine Argumente $x \ll a$ genähert werden kann. Dann gilt:

$$\tau = \frac{Gx}{d}$$

Mit $\sin\frac{2\pi x}{a} \approx \frac{2\pi x}{a}$ folgt $\tau = \Xi\frac{2\pi x}{a} = \frac{Gx}{d} \rightarrow \Xi = \frac{Ga}{2\pi d}$ und schließlich:

$$\tau = \frac{Ga}{2\pi d}\sin\frac{2\pi x}{a} \tag{11.12}$$

Demzufolge gibt es eine kritische Schubspannung, die benötigt wird, um den Kristall abzuscheren. Zur Erinnerung: Hier wird ein Idealfall ohne Versetzungen betrachtet. Der Ebenenabstand d ist ungefähr gleich dem Gitterabstand a und es gilt:

$$\tau_c = \frac{Ga}{2\pi d} \simeq \frac{G}{2\pi} \simeq \frac{G}{6} \tag{11.13}$$

Dies ist die theoretische Scherfestigkeit. Dieser Wert von $G/6$ ist eine obere Grenze. In Tabelle 11.2 sind die theoretischen Scherfestigkeiten für verschiedene reine Metalle mit den experimentellen Werten der Streckgrenze (Einsetzen der plastischen Verformung) verglichen.

Material	$\tau_{\mathrm{th}}(10^9\mathrm{N/m^2})$	$\tau_{\mathrm{exp}}(10^6\mathrm{N/m^2})$	$\tau_{\mathrm{exp}}/\tau_{\mathrm{th}}$	$\sigma_{\mathrm{B}}(10^6\mathrm{N/m^2})$
Ag	1.0	0.37	0.00037	20
Al	0.9	0.78	0.00087	30
Cu	1.4	0.49	0.00035	51
Ni	2.6	3.2	0.0070	121
α-Fe	2.6	27.5	0.011	150

Tabelle 11.2: Theoretische Scherfestigkeit τ_{th}, experimentelle kritische Schubspannung τ_{exp} und Bruchspannung σ_{B} verschiedener Metalle. (Quelle: Gottstein)

Typischerweise gilt: $\tau_{\mathrm{exp}} \simeq 10^{-4} \ldots 10^{-2}\tau_{\mathrm{th}}$
Daraus kann man schließen, daß plastische Verformung wohl eher nicht aufgrund des gleichzeitigen Abgleitens von zwei benachbarten Gitterebenene erfolgt, sondern vielmehr aufgrund der Bewegung spezieller Gitterfehler, den Versetzungen.

11.2.2 Das Peierls Potential

Die Atomkonfiguration des kristallinen Gitters verursacht ein Periodisches Potential, das Peierls Potential genannt wird. Während ein Kristall geschert wird, muß für jede Bewegung um die Länge eines Gitterabstandes eine Potentialbarriere überwunden werden. Für dieses periodische Potential U_{P} gilt:

$$U_{\mathrm{P}} = E_{\mathrm{P}} \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \tag{11.14}$$

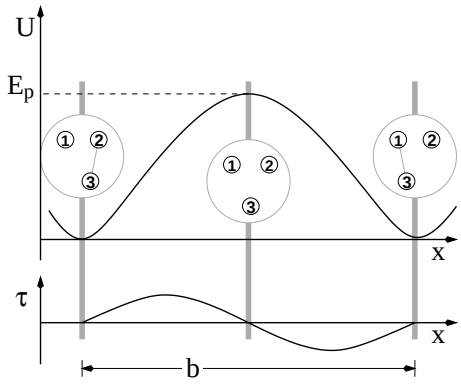


Abbildung 11.4: Das periodische Peierls Potential als Funktion des Ortes.

Die zur Überwindung der Barriere nötige Kraft errechnet sich dann gemäß: $F_\mathrm{P} = \frac{dU_\mathrm{P}}{dx} = \tau_\mathrm{P} b$

$$\begin{aligned}\tau_\mathrm{P} &= \frac{1}{b}\left.\frac{dU_\mathrm{P}}{dx}\right|_{\max} = \frac{2\pi}{b^2}E_\mathrm{P} \\ &= \frac{2G}{1-\nu}\exp\left[-\frac{2\pi d}{b}\right]\end{aligned}$$

Hieraus ergeben sich einige wichtige Abhängigkeiten:

- $\boldsymbol{\tau_\mathrm{P} \propto G}$ - hoch für elastisch feste Materialien (man kann eine Versetzung leichter durch Aluminium als durch Wolfram bewegen.
- $\boldsymbol{\tau_\mathrm{P} \propto \exp\left[|\vec{b}|\right]}$ - Keramiken haben praktisch keine Versetzungen und sind spröde.
- $\boldsymbol{\tau_\mathrm{P} \propto 1/\exp[d]}$ - Gleitebenen sind in der Regel dichtest gepackt und demzufolge weit voneinander entfernt.

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Größen bestimmen die kritische Schubspannung?
- Wie verhält sich die Scherspannung als Funktion der relativen Verschiebung von zwei Kristallagen?

11.2.3 Versetzungstypen

Stellt man sich die Frage, wie ein Material plastisch verformt wird, so wissen wir nur, daß nicht eine ganze Ebene gleichzeitig abgeschert wird, sondern 'Reihe für Reihe'. Die dabei entstehenden Gitterfehler nennt man Versetzungen. Von einem ungestörten Ausgangszustand zu einem Endzustand, dessen Gestalt derart ist, daß ein Teil um eine atomare Stufe (Gitterlänge) abgeschert ist, kann man auf zwei unterschiedlichen Wegen gelangen. Hierbei wird angenommen, daß eine ganze Reihe von Atomen verschoben werden kann, aber nicht die ganze Ebene. Theoretisch kann man also eine Reihe abscheren, die in Richtung der Schubspannung liegt, oder eine, die senkrecht dazu liegt. Diese beiden Möglichkeiten sind in Abbildung 11.5 zusammen mit Ausgangs- und Endzustand gezeigt.

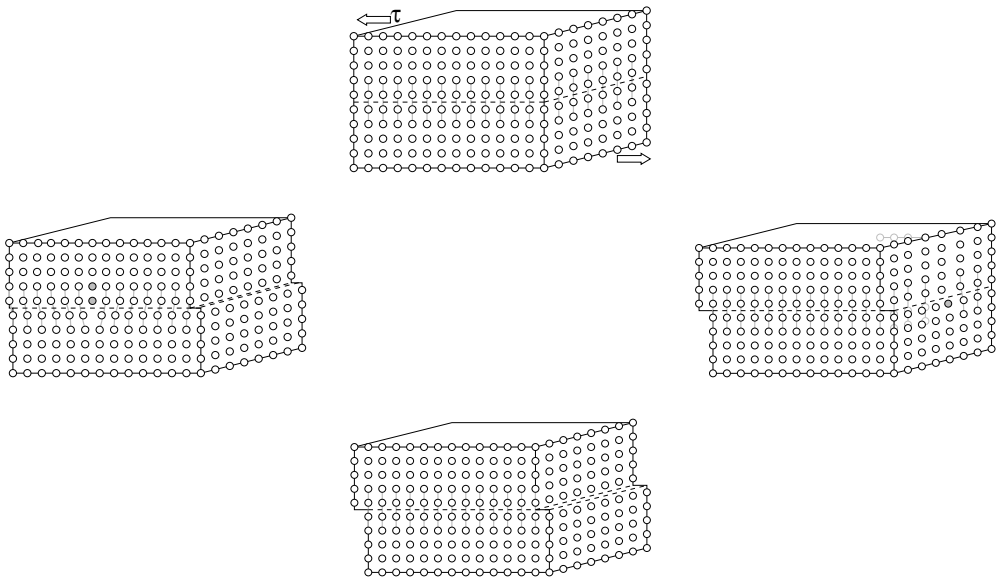


Abbildung 11.5: Möglichkeiten einen Kristall anhand einzelner Reihen abzuscheren. Abgescherte Reihe senkrecht zur anliegenden Spannung (links) und parallel (rechts) zu ihr.

Im linken Fall (Abscherung einer Reihe senkrecht zur Kraft) wird von einer **Stufenversetzung** gesprochen, im anderen (rechts; Abscherung einer Reihe parallel zur anliegenden Kraft) von einer **Schraubenversetzung**. Letztere Begriffsbildung wird deutlich, wenn man sich die atomare Anordnung an der Grenze von ursprünglichem und bereits abgeschertem Bereich ansieht. Dieses ist in Abbildung 11.6 dargestellt.

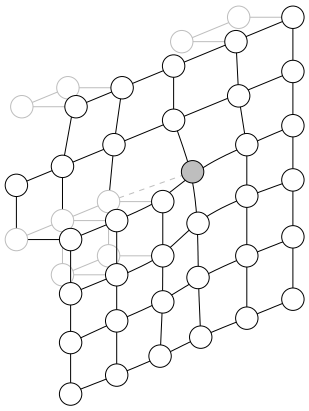


Abbildung 11.6: Detailansicht auf atomarer Ebene einer Schraubenversetzung.

In Abbildung 11.5 (rechts) beginnt das Gleiten an der Stirnfläche und zieht sich Schritt für Schritt nach hinten durch den Kristall durch. Verfolgt man den Weg auf der Oberfläche um die Versetzungslinie (markiert durch das graue Atom in Abb. 11.6) herum, so wechselt man bei einem kompletten Umlauf die Etage im atomaren Netzwerk. Bei Wiederholung dieses Verlaufes entsteht eine Schraubenlinie als Trajektorie.
Die Gestalt der Stufenversetzung ist leichter zu erkennen. Blickt man in Richtung der Atomreihe, die bewegt wird, so sieht man am Ort der Störung eine zusätzliche Reihe von Atomen, die auf der gegenüberliegenden Seite des Kristalls keine Fortsetzung findet.

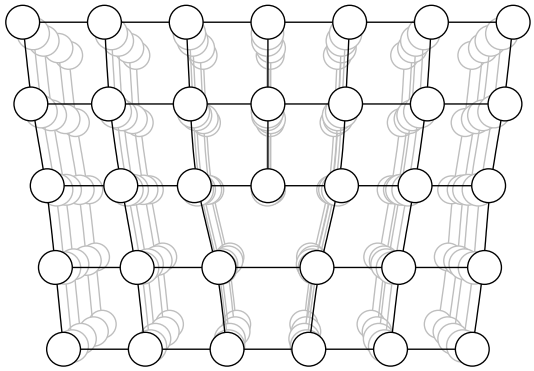


Abbildung 11.7: Detailansicht auf atomarer Ebene einer Stufenversetzung.

11.2.4 Der Burgers Vektor

Der Burgers Vektor charakterisiert eine Versetzungslinie. Hierzu wird das gestörte mit dem ungestörten Gitter verglichen, indem die elementaren Schritte beim Umlauf um die Versetzung in jede Richtung gezählt werden (von einem Atom zum nächsten). Anschließend werden genau dieselben Schritte in einem ungestörten Gitter wiederholt, jedoch wird in diesem Fall der Ring nicht mehr geschlossen; es fehlt ein elementarer Schritt. Dieser wird als Burgers Vektor definiert.

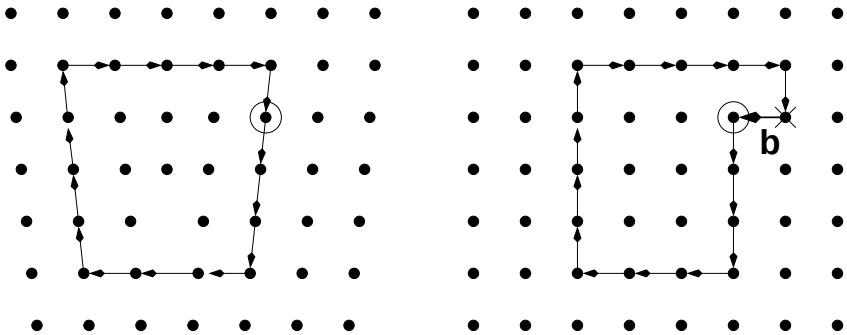


Abbildung 11.8: Zur Definition des Burgers Vektors: Umlauf um eine Stufenversetzung (links) und die selben Schritte plus Burgers Vektor im ungestörten Gitter (rechts).

Zur Veranschaulichung dieser Definition sind die elementaren Schritte um eine Stufenversetzung in Abbildung 11.8 gezeigt. Zu beachten ist, daß der Burgers Vektor im ungestörten Bereich definiert ist.
Für eine Schraubenversetzung ist der Umlauf in Abbildung 11.9 dargestellt. Da der Burgers Vektor im ungestörten Gitter definiert ist, zeigt er in dieser Abbildung, die eine gestörte Kristallstruktur zeigt, in die dem Umlauf entgegengesetzte Richtung.

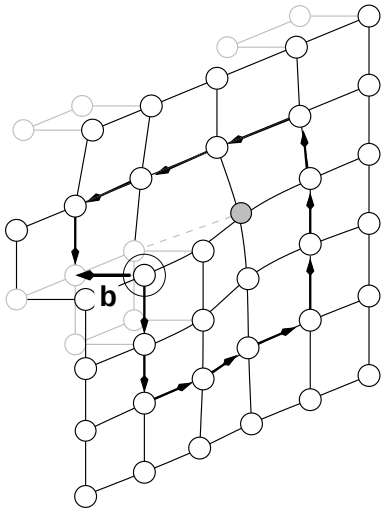


Abbildung 11.9: Zur Definition des Burgers Vektors: Umlauf um eine Schraubenversetzung und Angabe des Burgers Vektors.

Anhand des Burgers Vektors werden die beiden eben vorgestellten Typen von Versetzungen klassifiziert. Wie man aus den Umlauf-Bildern entnehmen kann, gilt für eine Stufenversetzung:

$$\left.\begin{array}{rl} \text{Burgers Vektor} & \vec{b} \\ \text{Versetzungslinie} & \vec{ds} \end{array}\right\} \quad \vec{b} \perp \vec{ds}$$

und für eine Schraubenversetzung:

$$\left.\begin{array}{rl} \text{Burgers Vektor} & \vec{b} \\ \text{Versetzungslinie} & \vec{ds} \end{array}\right\} \quad \vec{b} \parallel \vec{ds}$$

Dies sind zugleich die elementaren Definitionen von Schrauben- und Stufenversetzungen.
Versetzungen können nicht innerhalb eines Kristalls enden, sie gehen immer durch den Kristall hindurch bis zu seiner Oberfläche (oder Korngrenze) oder bilden einen Versetzungsring. Versetzungen können auch aufspalten, aber dazu später.
Versetzungen können durch eine Anhäufung von Leerstellen entstehen, wie das nachstehende Bild verdeutlicht.

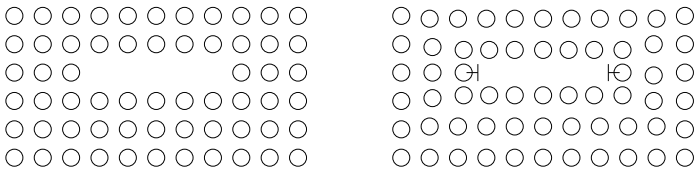


Abbildung 11.10: Anhäufung von Leerstellen bilden Versetzungen

Generell gilt, daß der Burgers Vektor einer Versetzung immer gleich bleibt. Da aber die Versetzungslinie nicht immer eine Gerade ist, sondern ihre Richtung ändern kann (was sie auch tut!!), findet man in der Praxis immer eine Kombination beider Typen, also den Wechsel von Stufen- zu Schraubenkonfiguration.

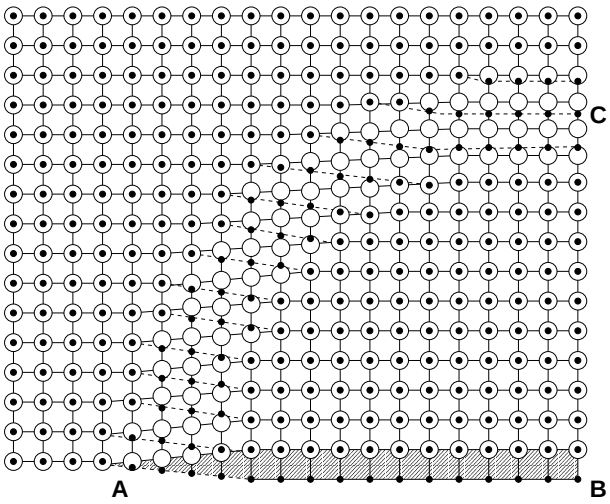


Abbildung 11.11: Draufsicht eines teilweise abgescherten Kristalls ($\overline{\mathrm{AB}}$=Gleitebene). Bei A hat die Versetzung Schrauben- und bei C Stufencharakter. (• - Atome unterhalb der Gleitebene; ○ - Atome oberhalb der Gleitebene)

11.2.5 Experimenteller Nachweis von Versetzungen

Der experimentelle Nachweis von Versetzungen ist mit lichtmikroskopischen Methoden möglich. Da Versetzungen an der Oberfläche von Kristallen enden, ist das Gitter an der Oberfläche lokal gestört, was mit einer lokalen Aufweitung des Gitters einhergeht. Durch Ätzen der Oberfläche wird genau an diesen Stellen mehr Material abgetragen, als an den ungestörten Bereichen. Hierdurch werden die durch die lokalen Spannungsfelder der Versetzungen erzeugten Grübchen noch vergrößert. Diese Grübchen sind dann lichtmikroskopisch sichtbar. Natürlich muß die Probe für diese Untersuchungen speziell präpariert werden.

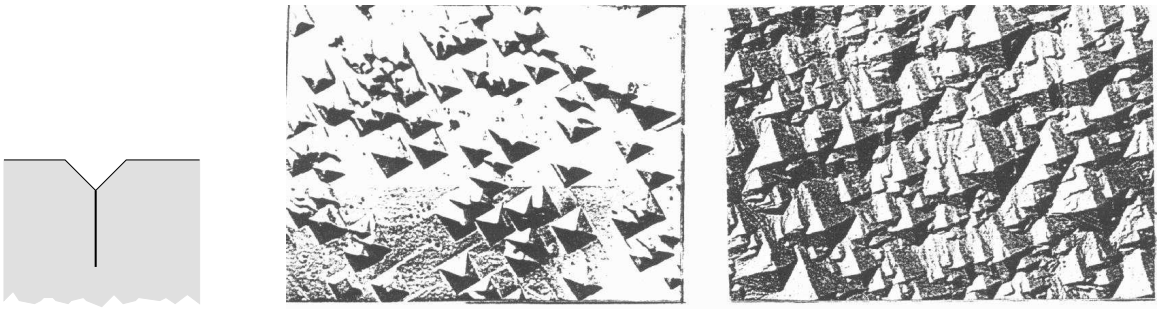


Abbildung 11.12: Seitenansicht eines Ätzgrübchens (links, schematisch) und lichtmikroskopische Aufnahmen von LiF in unverformtem (Mitte) und verformtem Zustand (rechts) (Quelle: Reppich, 1969).

Die Versetzungsdichte ist dann definiert als:

$$\rho = \frac{\#V}{A} = \frac{\text{Anzahl der durch die Oberfläche stoßenden Versetzungen}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Länge der Versetzungen}}{\text{Volumen}}$$

Typische Werte sind: $\rho = 10^8$ m^{-2} für nicht verformte Materialien und $\rho = 10^{12}$ m^{-2} für verformtes Material. Daraus lassen sich die Abstände bestimmen: verformt ~ 1 μm; nicht verformt ~ 100 μm.
Alternativ kann man Versetzungen mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) nachweisen. Dies Verfahren stellt hohe Anforderungen an die Probenpräparation, das Mikroskopieren selbst und an die Auswertung. Ohne in die Details zu gehen, soll an dieser Stelle nur die prinzipielle Machbarkeit erwähnt

werden. Versetzungen sind z. B. nur sichtbar, wenn die Braggbedingung erfüllt ist ($\vec{g}\vec{b}$-Kriterium), das heißt man sieht nie alle gleichzeitig.

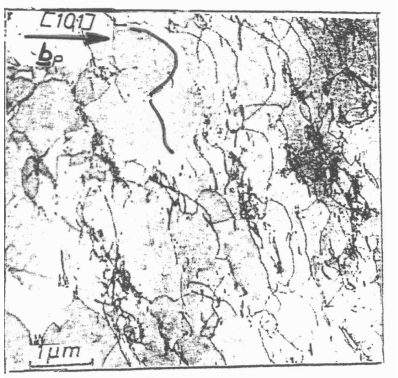


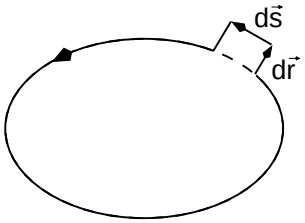
Abbildung 11.13: TEM Aufnahme von Versetzungen in Kupfer (Quelle: Mughrabi, 1971).

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Versetzungstypen gibt es?
- Wie werden Versetzungen klassifiziert?
- Wie werden Versetzungen experimentell nachgewiesen?

11.2.6 Versetzungsbewegung

Erweitert man einen Versetzungsring um das Element $[d\vec{s} \times d\vec{r}]$, so werden zwei Punkte auf diesem Ring um $\vec{b}$ in Richtung $d\vec{r}$ verschoben.
Nun werden zwei Fälle unterschieden:



1. $d\vec{r}$ liegt in der Gleitebene $\Rightarrow d\vec{r} \parallel \vec{b}$ mit $\vec{b} \perp d\vec{s}$

2. $d\vec{r}$ liegt senkrecht zur Gleitebene $\Rightarrow d\vec{r} \perp \vec{b}$ mit $\vec{b} \perp d\vec{s}$

Wenn $d\vec{r}$ nicht in der Gleitebene liegt, dann öffnet die Erweiterung des Versetzungsrings ein Volumenelement

$$dV = b\,[d\vec{s} \times d\vec{r}] = d\vec{r}\left[\vec{b} \times d\vec{s}\right] \tag{11.15}$$

Dies bedeutet, daß entweder dV/Ω Leerstellen erzeugt werden, oder dV wird doppelt besetzt, es entstehen Zwischengitteratome.
Man bezeichnet nun die Versetzungsbewegung als **konservativ**, wenn kein Volumenelement geöffnet wird ($dV = 0$). Die Versetzung gleitet. Wird hingegen ein Volumenelement geöffnet ($dV \neq 0$), so wird die Bewegung als **nicht konservativ** bezeichnet, die Versetzung klettert.
Gleitet ein Teil einer Versetzung ab, so entsteht in ihr ein Knick, wobei die Versetzung nach wie vor komplett in der Gleitebene liegt. Wird ein Volumenelement geöffnet, so klettert die Versetzung in die nächste Gleitebene. Die Versetzung hat nun einen Sprung. Dieser Teil liegt nicht in der Gleitebene und kann sich nicht mehr durch Gleiten fortbewegen, sondern muß über den energieaufwendigeren Klettermechanismus bewegt werden.

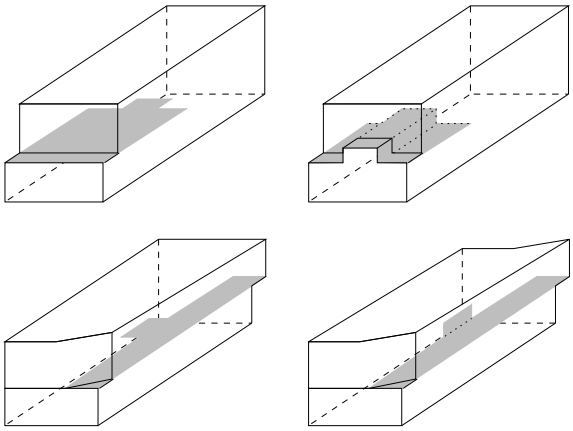
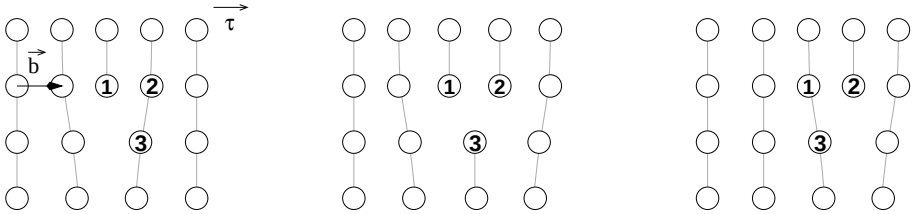


Abbildung 11.14: Knicke (links) und Sprünge (rechts) von Stufen- (oben) und Schraubenversetzungen (unten).

Gleitet nun zum Beispiel eine Stufenversetzung ab, so passiert auf atomarer Ebene Folgendes: Am Anfang ist die Versetzung beim Atom ①. Durch das Scheren wird der Abstand zwischen ① und ③ kleiner und Atom ③ entfernt sich zunehmend von ②. Irgendwann ist der Zustand erreicht, wo sich die Abstände zwischen ① und ③ sowie zwischen ② und ③ gleichen.



Eine weitere Scherung führt dazu, daß sich der Kristall neu konfiguriert und nun eine atomare Verbindung zwischen Atom ② und ③ eingeht. Die Versetzung liegt dann bei Atom ② und ist um einen atomaren Schritt nach rechts geglitten.
Legt man beide Bilder übereinander, so entsteht folgendes Bild, wobei die grauen Atome die zeitlich späteren darstellen.

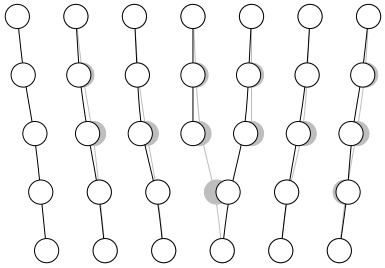


Abbildung 11.15: Schematische Darstellung eines Gleitprozesses einer Stufenversetzung nach rechts zu zwei Zeiten (grau = zeitlich später).

Die Versetzung ist auch in diesem Fall nach rechts gewandert. Man erkennt, daß die atomare Anordnung kaum durch das Gleiten einer Versetzung verändert wird (lediglich in der Gleitebene an der Versetzung selber). Klettert eine Versetzung hingegen wie in Abbildung 11.16 dargestellt, nach oben, so hinterläßt sie eine Leerstelle ($dV \neq 0$) und stört damit den Kristallverbund in mehreren Gleitebenen.

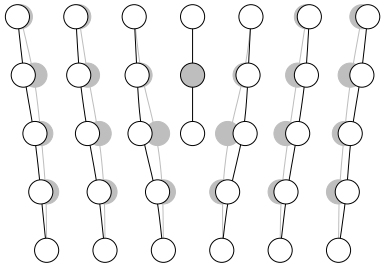


Abbildung 11.16: Schematische Darstellung eines Kletterprozesses einer Stufenversetzung nach oben zu zwei Zeiten (grau = zeitlich später).

Entscheidend für die Volumenänderung ist das fehlende Atom, wie hier beim Klettern nach oben gezeigt oder das zusätzliche Atom im Fall des Kletterns nach unten.
Die Volumenänderung wird am einfachsten makroskopisch verdeutlicht. Ein Abscheren durch Gleiten verändert das Kristallvolumen nicht, da $\vec{r}_1 \parallel \vec{b}$. Dies ist im linken Bild von Abbildung 11.17 gezeigt ($\zeta = \zeta'$). Klettern mit $\vec{r}_2 \perp \vec{b}$ verändert sehr wohl das Volumen, was im rechten Teil durch das gestrichelt gezeichnete Volumenelement angedeutet ist.

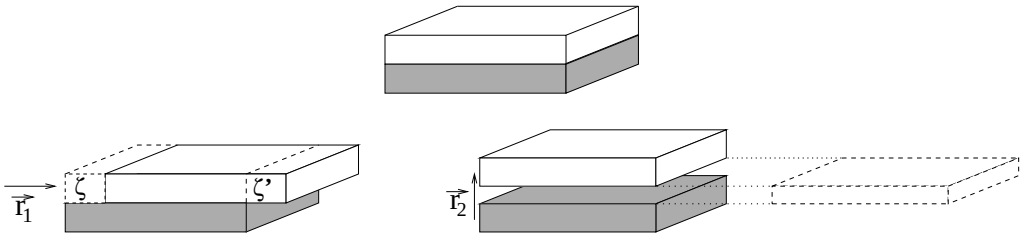


Abbildung 11.17: Veranschaulichung der Volumenänderung beim Versetzungsklettern.

Während es für Stufenversetzungen Klettern und Gleiten gibt, gilt für Schraubenversetzungen $\vec{b} \parallel \vec{s}$ und damit auch $dV = 0$, da $d\vec{s} \times \vec{r} \perp \vec{b}$. Damit wird bei der Bewegung von Schraubenversetzungen durch den Kristall nie Volumen verändert. Das Selbe gilt für das Gleiten von Versetzungen. Lediglich das Klettern von Stufenversetzungen führt zu einer Änderung des Volumens.
Das Klettern einer Versetzung ist eng mit Leerstellen und Diffusion verbunden. Der Mechanismus läuft wie folgt ab: Ein Atom in der Nähe der Versetzung springt von dort weg in eine Leerstelle. Danach springt das Atom an der Versetzung in die erzeugte Leerstelle, wodurch die Versetzung an dieser Stelle um eine Stufe nach oben gewandert ist. Dieses Szenario ist in der Abbildung 11.18 zweidimensional abgebildet.

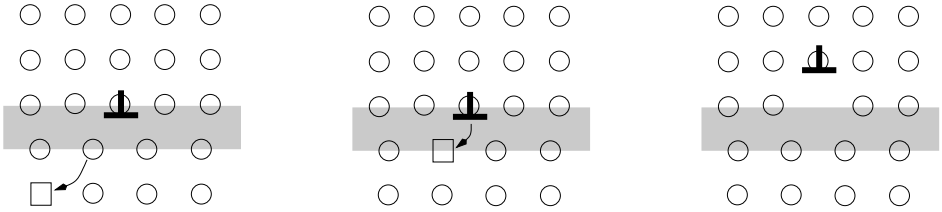


Abbildung 11.18: Schematische Darstellung eines Kletterprozesses über den Mechanismus der Diffusion.

Bisher hat sich lediglich ein einzelnes Atom bewegt, die ganze Atomreihe muß nun noch folgen. Dies läuft durch einen Schritt-für-Schritt-Prozeß ab, wie er in Abbildung 11.19 skizziert ist.

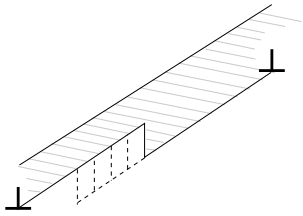


Abbildung 11.19: Schritt-für-Schritt Klettern einer Atomreihe in eine Versetzung.

Durch das fehlende Atom an der Versetzung rücken andere Atome in das freie Volumen und begünstigen so die Bewegung der Atomreihe. Der Prozeß des Versetzungskletterns unterliegt damit einigen Bedingungen, nämlich: Dem Vorhandensein von Leerstellen, hinreichende Diffusion, hohe Temperaturen ($> 0,5T_S$). Die Leerstellenbeweglichkeit und Konzentration ist nach dem Arrhenius Gesetz am $0,5T_S$ hinreichend hoch.

11.2.7 Versetzungswechselwirkungen

Ein Sprung in einer Versetzung kann aber auch durch die Wechselwirkung oder vielmehr durch das Schneiden von zwei Versetzungen erzeugt werden. Angenommen, es schneiden sich zwei Schraubenversetzungen in zwei zueinander senkrecht stehenden Gleitebenen.

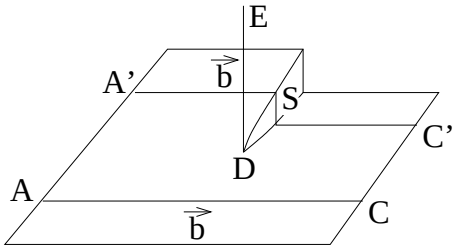
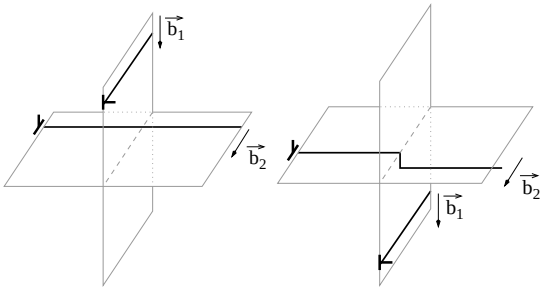


Abbildung 11.20: Schneiden zweier Schraubenversetzungen AC und ED in zwei zueinander senkrecht stehenden Ebenen (nur eine gezeigt).

Die eine Ebene ist in Abbildung 11.20 eingezeichnet. Auf ihr bewegt sich die Versetzung $\overline{\mathrm{AC}}$, die andere steht senkrecht auf ihr und verläuft von vorn nach hinten. Wenn nun die Versetzungslinie $\overline{\mathrm{AC}}$ den Punkt D passiert, wird ein Sprung in der Versetzung durch die Versetzung $\overline{\mathrm{DE}}$ geschaffen. Dieser Sprung ist in Abbildung 11.20 durch S gekennzeichnet. Da eine Versetzung nicht innerhalb des Kristalls enden kann, werden die beiden Teile links und rechts des Sprunges durch diesen in Verbindung gehalten. Der Sprung hat seinerseits Stufen-Konfiguration, da der Burgers Vektor der Versetzung auf ihm senkrecht steht. $\overline{\mathrm{A'C'}}$ kann nun nicht mehr gleiten, da es nun einen Teil (S) gibt, der sich durch Klettern bewegen muß. Auf diese Weise kann Material verfestigt werden.
Im nun Folgenden werden die verschiedenen Möglichkeiten diskutiert, die sich ergeben, wenn sich zwei Versetzungen auf zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen schneiden. Generell kann durch die Wechselwirkung von zwei Versetzungen in der Versetzungslinie eine Unterbrechung erzeugt werden, wenn der Burgers Vektor der schneidenden Versetzungslinie senkrecht auf der ersten Versetzungslinie steht. Diese Unterbrechung hat die Länge eines Burgers Vektors. Obwohl Versetzungen unterschiedliche Richtungen haben können, besitzen sie immer denselben Burgers Vektor. Ein Sprung ist eine Unterbrechung der Versetzungslinie, die außerhalb der Gleitebene liegt, während ein Knick innerhalb der Gleitebene liegt.

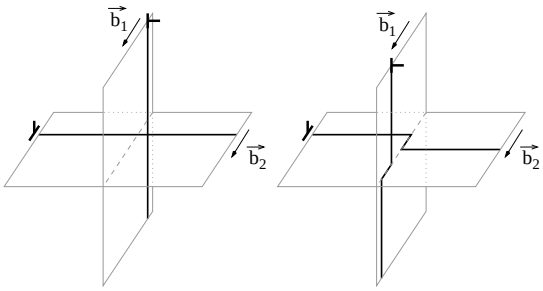
Goldene Regel:
Ein Sprung oder Knick wird in einer Versetzungslinie durch die Wechselwirkung mit einer zweiten Versetzungslinie in Richtung und mit der Länge des Burgers Vektors der zweiten Versetzung erzeugt. Je nachdem, ob die Unterbrechung weiterhin in der Gleitebene der Versetzung verbleibt oder nicht, spricht man von Knick oder Sprung.

Zwei Stufenversetzungen mit zueinander senkrecht stehenden Burgers Vektoren



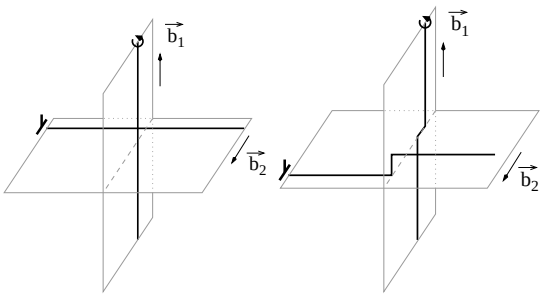
⇒ Versetzung 2 hat einen Sprung mit Stufenkonfiguration da $\vec{b_2} \perp \vec{ds_2}$.
Nichts passiert mit $\vec{ds_1}$ da er parallel zu $\vec{b_2}$ liegt.

Zwei Stufenversetzungen mit zueinander parallelen Burgers Vektoren



⇒ Beide Versetzungen bekommen Knicke mit Schraubenkonfiguration, da $\vec{b_1} \parallel \text{Knick}_1$, sowie $\vec{b_2} \parallel \text{Knick}_2$. Diese Knicke sind nicht stabil und können sich während des Gleitens selber ausheilen.

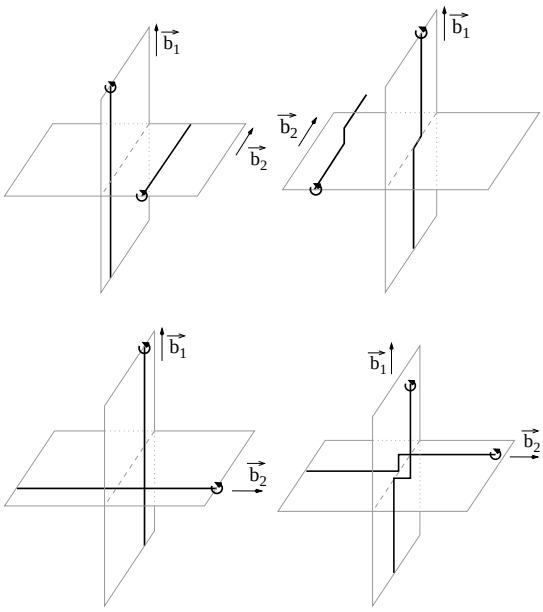
Eine Stufen- und eine Schraubenversetzung



⇒ Der Sprung in der Stufenversetzung und der Knick in der Schraubenversetzung haben Stufenkonfiguration da $\vec{b_i} \perp \vec{ds_i}$.

Zwei Schraubenversetzungen

In diesem Fall wird zusätzlich berücksichtigt, ob die eine Versetzung parallel (erster Fall), oder senkrecht (zweiter Fall) zu der Gleitebene der anderen Versetzung liegt.



ZUM NACHDENKEN:

- Wie lautet die goldene Regel bei der Versetzungs-Wechselwirkung?
- Was sind Knick und Sprung?
- Was passiert beim Schneiden einer Stufen- mit einer Schraubenversetzung?

In dem Fall, wo die eine Versetzung mit $\vec{b}_2$ parallel zu der Gleitebene der anderen Versetzung mit $\vec{b}_1$ liegt, wird durch die Wechselwirkung der Versetzungen in der Versetzung mit $\vec{b}_1$ ein Knick mit Stufenkonfiguration und in der Versetzung mit $\vec{b}_2$ ein Sprung, ebenfalls mit Stufenversetzung erzeugt. Im anderen Fall, wenn die Versetzungen senkrecht auf der Gleitebene der jeweils anderen Versetzung stehen (unten) werden in beiden Versetzungen Sprünge mit Stufenkonfiguration erzeugt.

$\Rightarrow$ Die Sprünge und der Knick haben Stufenkonfiguration, da $\vec{b_i} \perp \vec{ds_i}$.

11.2.8 Spannungsfelder von Versetzungen

Mit dem Einbau von Versetzungen in den Kristall ist eine Formänderung des Kristalls verbunden, die eine elastische Verspannung des Gitters verursacht. Diese elastischen Verspannungen haben ihrerseits nun wieder Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Festkörpers und auch gegenseitig aufeinander.
Für die Analyse der Spannungsfelder betrachtet man die allgemeine Form des Hookschen Gesetzes

$$\sigma_{ij} = \mathrm{C}\ \varepsilon_{ij} \tag{11.16}$$

in der die Spannung, oder vielmehr der Spannungszustand als 3×3 Matrix beschrieben wird. Diese Matrix enthält die eigentlichen Normalspannungen σ_{ii} und die Schubspannungen in den entsprechenden ij-Ebenen: τ_{ij}

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix}$$

Diese Matrix ist symmetrisch, das heißt $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ und $\tau_{ij} = \tau_{ji}$. Analog ist der Dehnungszustand durch eine 3×3 Matrix beschrieben

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} & \gamma_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}$$

die ihrerseits wiederum symmetrisch ist und die Normaldehung ε_{ii} und Scherdehnung γ_{ij} enthält.

Spannungsfeld einer Schraubenversetzung

Hierzu wird ein Hohlzylinder um eine Versetzung betrachtet. Die plastischen Dehnungen im Zentrum des Zylinders wären zu groß als daß man sie kontinuumsmechanisch behandeln könnte. In Zylinderkoordinaten kann für die elastische Verzerrung des Hohlzylinders, wie es in Abbildung 11.21 gezeigt ist, Folgendes angenommen werden

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = 0 = \tau_{r\theta} = \tau_{rz}$$

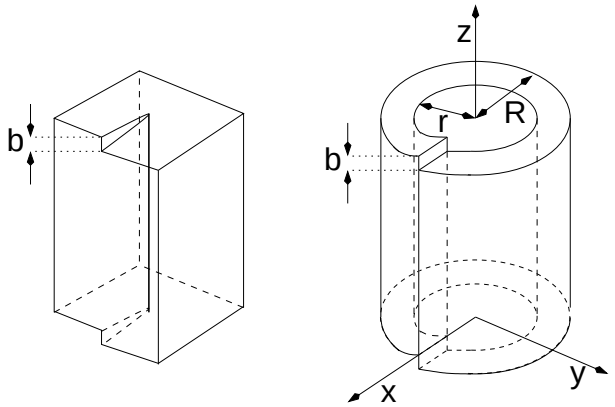


Abbildung 11.21: Schraubenversetzung und ein Hohlzylinder, der im Mantel einen entsprechenden Versatz aufweist.

Beachte, daß es sich hierbei um eine reine Scherung in z-Richtung handelt. Im Fall karthesischer Koordinaten würde gelten: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0 = \tau_{xy}$ ($x = r\cos\theta$; $y = r\sin\theta$; $z = z$). Um nun diese Scherspannung in diesem Zylinder zu berechnen, wird ein Zylinder wie in Abbildung 11.22 abgeschert und der versetzte Zylindermantel abgewickelt.

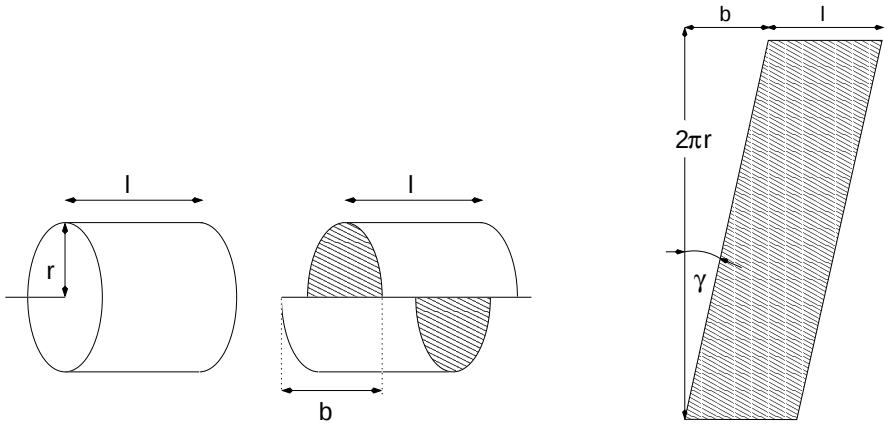


Abbildung 11.22: Zur Berechnung der Scherspannung um eine Schraubenversetzung.

Vergleicht man dies mit einem abgewickelten, nicht abgescherten Zylindermantel, so erhält man eine einfache Scherung. Die Scherung γ ist durch den Burgers Vektor und über $2\pi r$ mit dem Radius des Zylinders verbunden.

$$\gamma_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r} \underbrace{\Rightarrow}_{\tau = G\gamma} \tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \tag{11.17}$$

In Zylinderkoordinaten lautet der Spannungstensor dann:

$$\sigma^{r\theta z} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{\theta z} \\ 0 & \tau_{\theta z} & 0 \end{vmatrix}$$

Spannungsfeld einer Stufenversetzung

Auch in diesem Fall wird ein Hohlzylinder um die Versetzung gelegt. Aus Abbildung 11.23 ist sofort ersichtlich, daß es keine Scherung in z-Richtung gibt.

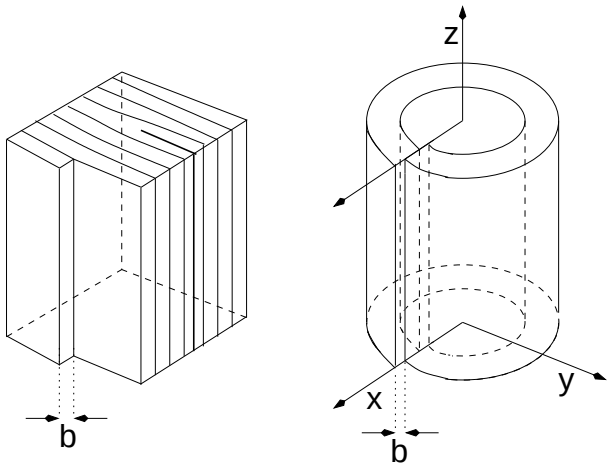


Abbildung 11.23: Stufenversetzung und ein Hohlzylinder, der im Mantel einen entsprechenden Versatz aufweist.

Da durch eine Stufenversetzung eine zusätzliche Halbebene in den Kristall eingebracht wird, muß es Zonen von Kompression und Dehnung geben. Daraus resultiert, daß es eine Normalspannung geben muß. Für den Spannungstensor gilt dann:

$$\sigma^{xyz} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{vmatrix}$$

Es gibt eine Normalspannung in z-Richtung, da jede Kompression eines Körpers wegen der Volumenkonstanz zu einer Dehnung in die anderen Richtungen führt. Ohne Beweis gilt:

$$\sigma_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu}\frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{sin\theta(2+\cos(2\theta))}{r}$$

$\nu = 0 \ldots 0.5$ ist die Querkontaktionszahl

$$\sigma_{yy} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{\sin\theta\cos(2\theta)}{r}$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx}+\sigma_{yy})$$

$$\tau_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{\cos\theta\cos(2\theta)}{r}$$

jeweils in karthesischen und Zylinderkoordinaten. Bisher wurde die Versetzung selber außer Acht gelassen. Die Spannung am Kern einer Schraubenversetzung läßt sich folgendermaßen abschätzen:

$$\tau_{\theta z}(r_0) = \frac{Gb}{2\pi r_0} = \frac{Gb}{2\pi b} = \frac{G}{2\pi} \tag{11.18}$$

Dies ist die Grenze für die Scherfestigkeit (theoretisch) und es ist damit auch die Gültigkeitsgrenze der Kontinuumsmechanik.

11.2.9 Linienenergie von Versetzungen

Aus dem Spannungsfeld einer Versetzung kann die elastische Energie ($E^{\odot}$ im Fall der Schraubenversetzung) berechnet werden. Um eine Versetzung zu erzeugen, muß der Hohlzylinder um die Länge eines Burgers Vektors $\vec{b}$ abgeschert werden.
Für eine Schraubenversetzung ist die Flächenänderung $dA = dr{\cdot}dz$ und da $z = 0 \ldots b$ ist, folgt $dA = dr{\cdot}db$. In der Spannungsmatrix gibt es nur die $\tau_{\theta z}$ Komponente, da θ konstant ist, muß über z integriert werden.

$$\begin{aligned} E^{\odot}_{el} &= \frac{1}{2}\int_{r_0}^{R}\left(\int_0^b \tau_{\theta z}\cdot dz\right)dr = \int_{r_0}^{R}\left(\frac{Gb}{4\pi r}z\right)\Bigg|_0^b dr = \int_{r_0}^{R}\frac{Gb^2}{4\pi r}dr \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi}\ln r\Bigg|_{r_0}^{R} = \frac{Gb^2}{4\pi}\ln\frac{R}{r_0} \simeq \frac{Gb^2}{4\pi}\ln\frac{R}{b} \end{aligned} \tag{11.19}$$

Für eine Stufenversetzung gilt:

$$E^{\perp}_{el} \simeq \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}\ln\frac{R}{b} \tag{11.20}$$

- Die Linienenergie hat die Dimension einer Kraft.
- R ist der äußere Radius des Zylinders. Da nur eine Versetzung darin enthalten sein darf, besteht der Zusammenhang mit der Versetzungsdichte: $R \approx \frac{1}{\sqrt{\rho}}$ mit $\rho \simeq 10^{14}m^{-2}$ und $R \simeq 0.1\mu$m. Mit $\frac{R}{r_0} \simeq \frac{10^{-7}m}{10^{-10}m} \simeq 10^3$ ist das Spannungsfeld langreichweitig.
- $E^{\odot}_{el} \simeq \frac{Gb^2}{12}\ln(10^3) \simeq \frac{1}{2}Gb^2$ ($\simeq$ 4eV $\gg$ notwendige Energie zur Erzeugung von Leerstellen, 1eV)
  $E^{\perp}_{el} \simeq \frac{Gb^2}{12(1-\nu)}\ln(10^3) = \frac{3}{4}Gb^2 = \frac{3}{2}E^{\odot}_{el}$ da $\nu \simeq \frac{1}{3}$
- Die Linienenergie von Stufenversetzungen ist größer als die von Schraubenversetzungen. Demzufolge sind die Versetzungen ellyptisch, da sie ihre Energie minimieren, indem sie Segmente mit kurzen Stufen und langen Schrauben Konfigurationen bevorzugen.
- Versetzungen können nicht thermisch erzeugt werden, da mit 4 eV $\ll$ 1 eV die Linienenergie viel größer als die Leerstellenbildungsenergie ist. Versetzungen müssen mechanisch erzeugt werden.

11.2.10 Versetzungswechselwirkungen

Zunächst einmal, um die auf die Versetzungen wirkenden Kräfte untersuchen zu können, wird die beim Scheren geleistete Arbeit betrachtet. Sie lautet:

$$A = \tau l_2 \cdot l_3 \cdot b = K \cdot l_3 \cdot l_2 \tag{11.21}$$

wobei die Kraft K auf eine Versetzung pro Linienelement für den rechten Teil in Formel 11.21 berücksichtigt wurde.

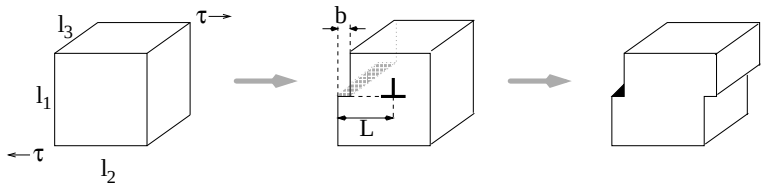


Abbildung 11.24: Scherung eines Kristalles durch Versetzungsbewegung.

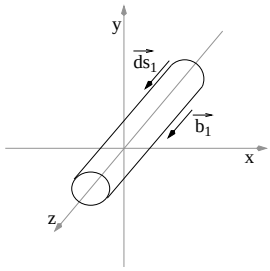
Ein Vergleich der Koeffizienten führt auf $K = \tau b$. Dies ist die eindimensionale **Peach-Koehler-Gleichung**, ihre generelle Form für einen beliebigen Spannungszustand lautet:

$$\vec{K} = (\sigma\vec{b}) \times \vec{ds} \tag{11.22}$$

Die Peach-Koehler-Gleichung in ihrer allgemeinen Form kann nun herangezogen werden, um die Versetzungswechselwirkungen zu analysieren.

Schraubenversetzungen

a.) zwei parallele Schraubenversetzungen
(d.h. $\vec{b}_1 = \vec{b}_2$ und $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2|$)
K_{12} ist die Kraft durch den Spannungszustand von Versetzung 1 auf Versetzung 2 mit dem Burgers Vektor $\vec{b}$ und dem Linienelement $d\vec{s}$.



$$K_{12} = (\sigma_1 \cdot b_2) \times d\vec{s}_2$$

$$K_{12} = \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & \tau_{xz} \\ 0 & 0 & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b_2 \end{pmatrix} \right] \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$K_{12} = \begin{pmatrix} \tau_{xz} b_2 \\ \tau_{yz} b_2 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{yz} b_2 \\ -\tau_{xz} b_2 \\ 0 \end{pmatrix}; \qquad \begin{aligned} \tau_{yz} &= +\frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2+y^2} \\ \tau_{xz} &= -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2+y^2} \end{aligned}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \frac{x}{x^2+y^2} \\ \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \frac{y}{x^2+y^2} \\ 0 \end{pmatrix} \underbrace{=}_{\vec{b}_1 = \vec{b}_2} \begin{pmatrix} \frac{Gb^2}{2\pi} \frac{x}{x^2+y^2} \\ \frac{Gb^2}{2\pi} \frac{y}{x^2+y^2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\left.\begin{aligned} K_x &> 0 \\ K_y &> 0 \end{aligned}\right\} \quad \underline{\text{immer}} \text{ abstoßende Kräfte zwischen zwei parallelen Versetzungen}$$

$K_z = 0$ <u>keine</u> Kraft in Richtung der Versetzungslinie

b.) zwei antiparallele Schraubenversetzungen
(d. h. $\vec{b}_1 = -\vec{b}_2$)

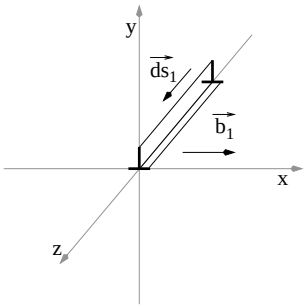
$$\left.\begin{aligned} K_x &= -\frac{Gb^2}{2\pi} \frac{x}{x^2+y^2} < 0 \\ K_y &= -\frac{Gb^2}{2\pi} \frac{y}{x^2+y^2} < 0 \end{aligned}\right\} \quad \underline{\text{immer}} \text{ anziehende Wechselwirkung zwischen zwei antiparallelen Versetzungen}$$

$K_z = 0$ $\rightarrow$ Versetzungsauslöschung

Stufenversetzungen

Es werden zwei parallele Stufenversetzungen betrachtet.

$$K_{12} = \left[\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$



$$K_{12} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} b_2 \\ \tau_{xy} b_2 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{xy} b_2 \\ -\sigma_{xx} b_2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$K_x = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \underbrace{=}_{\vec{b}_1 \vec{b}_2} \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$K_y = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} \overbrace{=} \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$K_z = 0$$

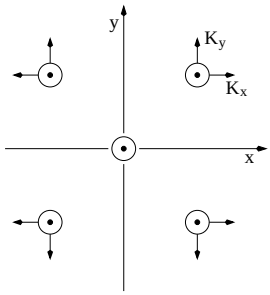
Parallele Stufenversetzungen stoßen sich ab; es gibt keine Kraftkomponente entlang der Versetzungslinie. Analog erfahren antiparallele Stufenversetzungen eine anziehende Wechselwirkung, die zu Versetzungsausheilung führt.

Diskussion der K_x- und K_y-Kraftkomponenten

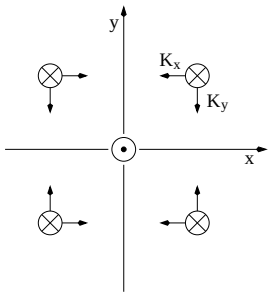
Hierzu wird jede einzelne Komponente des Kraftvektors betrachtet. Positive und negative Kräfte sind nicht als anziehend oder abstoßend zu betrachten, sondern immer in Bezug auf das Koordinatensystem, in dem sie wirken.

Schraubenversetzungen

• parallel ($\vec{b_1} = \vec{b_2}$)
1. Quadrant: beide Komponenten zeigen zu positiven Richtungen. Diese versuchen also, die zweite Versetzung von dem Kern der ersten (Ursprung) wegzustoßen.
3. Quadrant: beide Komponenten haben negative x- und y-Werte. Wiederum wird die Versetzung von der im Ursprung abgestoßen.

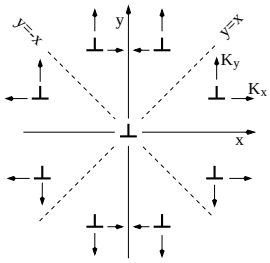


• antiparallel ($\vec{b_1} = -\vec{b_2}$)
1. Quadrant: diese Versetzung wird von der Versetzung im Ursprung angezogen. Beide Komponenten des Kraftvektors zeigen in negative Richtung. Die Versetzung versucht, zum Zentrum zu gelangen.
2. Quadrant: eine positive x-Komponente und eine negative y-Komponente führen zu einer anziehenden Wechselwirkung beider Versetzungen. Im Detail: positiver y-Wert mit negativem Vorzeichen und negativer x-Wert mit positivem Vorzeichen führen zu der beschriebenen Situation.



Stufenversetzungen

Zunächst einmal wird die erste Versetzung im Koordinatensystem und im Kristall verankert. Die Versetzung gleitet in x-Richtung und klettert in y-Richtung, wenn das nebenstehende Bild zugrunde gelegt wird. Die Versetzung verläuft entlang der z-Richtung.
K_x: Gleitkraft (xz-Ebene = Gleitebene)
K_y: Kletterkraft (senkrecht zur Gleitebene)
K_z: Kraft entlang der Versetzungslinie
Nun sind die Werte x und y zu betrachten und daraus die K_x und K_y Komponenten zu bestimmen. Hierbei ist das Vorzeichen zu beachten.
1. Quadrant: für $y > x$ wird die Versetzung in Richtung der y-Achse gedrückt und dort kann sie sich nur durch Klettern weiterbewegen. Für $y < x$ wird die Versetzung zur $x = y$-Linie bewegt und weg von der Versetzung im Ursprung.
Dieser Sachverhalt wiederholt sich, sodaß das Problem axialsymmetrisch zu der x- und y-Achse ist.



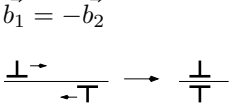
ZUM NACHDENKEN:

- Wie groß ist die elastische Linienenergie einer Stufenversetzung?
- Was gilt für die Burgers Vektoren zweier sich anziehenden Versetzungen?

Einige ausgewählte Fälle

a.) zwei Stufenversetzungen in derselben Gleitebene
(d. H. $y = 0 \Rightarrow K_x = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)}\frac{1}{x}$, $K_y = 0$ $\Rightarrow$ also reines Gleiten, kein Klettern)

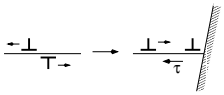
- $\vec{b_1} = -\vec{b_2}$



perfekter Kristall

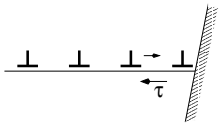
$\Rightarrow \vec{K_1} = -\vec{K_2} \rightarrow$ anziehende Wechselwirkung zwischen den Versetzungen
$\Rightarrow \vec{b_1} + \vec{b_2} = 0 \rightarrow$ nach dem Zusammentreffen bleibt keine Versetzung zurück, also Versetzungs-Ausheilung

- $\vec{b_1} = \vec{b_2}$

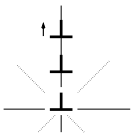


ein Spannungsfeld hält Versetzungen von Hindernissen fern

$\Rightarrow \vec{K_1} = \vec{K_2} \rightarrow$ Abstoßende Wechselwirkung zwischen den Versetzungen, insbesondere dann, wenn sie auf ein Hindernis treffen. Es kommt zur Aufreihung von Versetzungen.
Für N Versetzungen gilt: $\tau = \frac{NGb}{2\pi(1-\nu)}\frac{1}{L} \Rightarrow N = \frac{\tau 2\pi(1-\nu)L}{Gb}$, da $\nu \simeq \frac{1}{3} \Rightarrow N = \frac{4L\tau}{Gb} = \frac{2L_k\tau}{Gb}$
$\tau_{loc} = N\tau$
$\tau_{loc} \simeq \frac{2\tau^2 L_k}{Gb}; \tau_{crit} \leq \tau_{loc}$
$\Rightarrow \tau \geq \sqrt{\frac{\tau_{crit}Gb}{2L_k}}$
Die Scherspannung hängt von der Anzahl der Versetzungen N und dem Peierls Potential τ_0 ab.

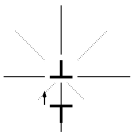


b.) zwei Stufenversetzungen in verschiedenen Gleitebenen



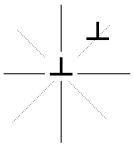
- $\vec{b_1} = \vec{b_2}$

Bei parallelen Burgers Vektoren kommt es zu einer stabilen Versetzungs-Konfiguration, wenn die Versetzungen aufeinander gestapelt angeordnet sind ($x = 0$). Diese Versetzungsstrukturen findet man oft in Kleinwinkelkorngrenzen wieder.
Die Kräfte sind abstoßend und führen zu Kletterprozessen.



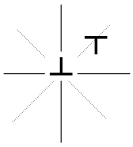
- $\vec{b_1} = -\vec{b_2}$

Bei antiparallelen Burgers Vektoren ist die Anordnung ebenfalls übereinander stabil, wohingegen die Kletterkräfte anziehend sind.



- $\vec{b_1} = \vec{b_2}$; $x = y$ (45°-Position)

$K_x = 0$; $K_y = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)}\frac{4}{y}$ Es gibt keine Gleitkräfte in dieser Konfiguration und demnach ist die Situation / Anordnung metastabil, da eine kleine Änderung sofort zu Versetzungsbewegung führt.

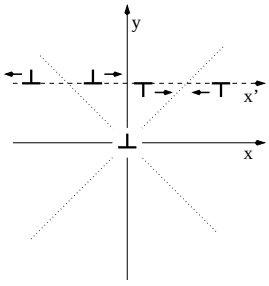


- $\vec{b_1} = -\vec{b_2}$; $x = y$ (45°-Position)

Die Anordnung von antiparallelen Versetzungen in der 45°-Position ist stabil, man spricht auch von einem Versetzungs-Dipol, wobei das Spannungsfeld sehr stark abfällt. Diese Anordnung wird in der Realität beobachtet und ist für die Materialermüdung entscheidend.

Generell gilt

- $\vec{b_1} = \vec{b_2}$
  abstoßende Wechselwirkung zwischen den Versetzungen
- $\vec{b_1} = -\vec{b_2}$
  anziehende Wechselwirkung zwischen den Versetzungen
- je nachdem ob Versetzungen parallel oder antiparallel zueinander sind, kommt es zu Kräften, die die Versetzung stapeln möchten oder in die 45°-Position schieben. (... ist diese/jene Versetzungsanordnung günstiger)



11.2.11 Passierspannung von zwei Versetzungen

Um einen Polykristall zu verformen, müssen die stabilen Positionen der Versetzungen überwunden werden. Die Passierspannung τ_{PS} kann nach der Peach-Koehler-Gleichung angegeben werden:

$$\tau_{\mathrm{PS}} \geq \frac{K_{x,\,\max}}{b} \tag{11.23}$$

Die Versetzungen bewegen sich auf parallelen Gleitebenen. Jede Versetzung erfährt dabei eine Wechselwirkung mit den anderen Versetzungen auf den parallelen Gleitebenen. Im einfachsten Fall betrachtet man die Kraft, die zwischen zwei parallelen Schraubenversetzungen wirkt. Da das Spannungsfeld der Schraubenversetzungen radialsymmetrisch ist hat die Kraft nur eine radiale Komponente, die lediglich vom Abstand der Versetzungen abhängt, sie lautet:

$$F_\mathrm{r} = \tau_{\Theta z} b = \frac{Gb^2}{2\pi r}$$

Die Kraft zwischen zwei parallelen Stufenversetzungen mit dem gleichen Burgers Vektor ist keine Zentralkraft und man muß daher eine radiale und eine tangentiale Komponente berücksichtigen. Die Kraft pro Einheitslänge ist gegeben durch:

$$F_\mathrm{r} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)}\frac{1}{r} \qquad F_\Theta = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)}\frac{\sin 2\Theta}{r}$$

Da sich die Versetzungen vornehmlich in der Gleitebene bewegen ist vor Allem die x-Komponente der Kraft interessant.

$$\begin{aligned} F_\mathrm{x} &= F_\mathrm{r}\cos\Theta + F_\Theta \sin\Theta \\ &= \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)}\frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \end{aligned}$$

In Abbildung 11.25 zeigt die Kraft F_x mit dem Abstand x, wobei x eine Funktion von y ist.

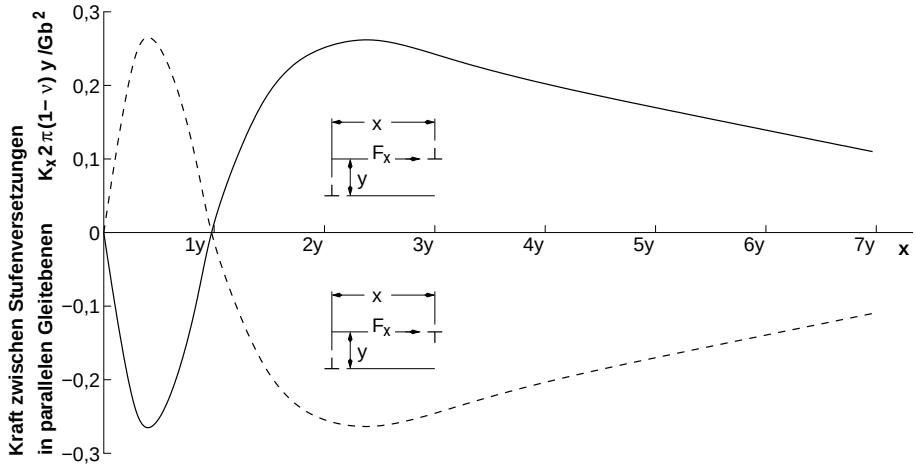


Abbildung 11.25: Kraft zwischen zwei parallelen (durchgezogene Linie) und antiparallelen (gestrichelte Linie) Burgers Vektoren im Abstand x, wobei dieser als Funktion von y angegeben wird.

Die Versetzungen mit parallelen Burgers Vektoren stoßen sich ab, wenn $x > y$ (also $\Theta < 45°$) ist und ziehen sich an für $x < y$ ($\Theta > 45°$). F_x ist Null bei $x = 0$ und $x = y$.
Die maximale Schubspannung, mit der zwei parallele Stufen auf parallelen Gleitebenen, die einen Abstand von y voneinander haben, miteinander wechselwirken wird durch Differenzieren gefunden. Es liegt bei:

$$x_\mathrm{max} = (\pm 1 \pm \sqrt{2})y$$

Und damit gilt für die Kraft:

$$F_{x,\,\mathrm{max}} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)}\frac{1}{y}$$

mit $\nu \simeq \frac{1}{3}$

$$K_{x,\,\mathrm{max}} = \frac{Gb^2}{4y}$$

mit dem Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte ρ_{PS} in parallelen Gleitebenen: $\frac{1}{y} = \frac{1}{d} = \sqrt{\rho_{\mathrm{PS}}}$ und $\alpha_1 \simeq \frac{1}{4}$ folgt:

$$\tau_{\mathrm{PS}} = \alpha G b \sqrt{\rho_{\mathrm{PS}}} \tag{11.24}$$

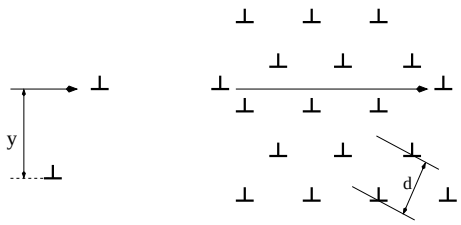


Abbildung 11.26: Zwei Versetzungen passieren einander im Abstand y (links). Dieser Abstand ist proportional zum mittleren Abstand der Versetzungen in parallelen Gleitebenen d (rechts).

11.2.12 Schneidspannung von zwei Versetzungen

Das Schneiden von Versetzungen führt zu der Bildung von Knicken und Sprüngen. Die Energie um einen Sprung zu erzeugen ist:

$$E^{\perp} = \frac{1}{2} G b^2 b$$

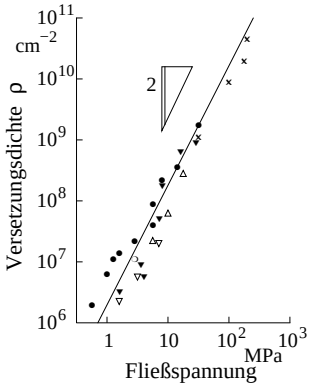
Der Sprung hat die Länge b. Diese Energie muß durch die von außen angelegte Spannung aufgebracht werden. Nach der Peach-Koehler-Gleichung gilt: $F = \tau_{\mathrm{CS}} b l_w$ mit l_w der freien Versetzungs-Weglänge. Demzufolge gilt:

$$E^{\perp} = \frac{1}{2} G b^2 b = \tau_{\mathrm{CS}} b l_w b$$

und für die Schneidspannung gilt dann:

$$\tau_{\mathrm{CS}} = \frac{1}{2} \frac{G b}{l_w} = \frac{1}{2} G b \sqrt{\rho_w}$$

mit $l_w = \frac{1}{\sqrt{\rho_w}}$. Schließlich erhält man die **Taylor-Formel** für Versetzungs-Verfestigung durch einfache Addition von Schneid- und Passierspannung:



$$\begin{aligned} \tau_0 &= \alpha_1 G b \sqrt{\rho_{ps}} + \frac{1}{2} G b \sqrt{\rho_w} \\ &\simeq \alpha G b \sqrt{\rho} \end{aligned} \tag{11.25}$$

11.2.13 Frank-Read-Quelle

Versetzungen werden an Oberflächen von Kristallen erzeugt, wo sie anfangen und enden. Darüberhinaus können Versetzungen auch im Innern von Kristallen erzeugt werden. Die Erzeugung von Versetzungen und die Beschreibung des dazugehörigen Mechanismus ist unter dem Begriff Frank-Read-Quelle bekannt. Zwischen zwei Haltepunkten, die unterschiedliche Charakteristika haben können, liegt eine Versetzung, die unter dem Einfluß einer äußeren Spannung verformt wird. Die Scherkraft τb wirkt auf die Länge l. Ist die Kraft groß genug, wird die Versetzungslinie vergrößert.

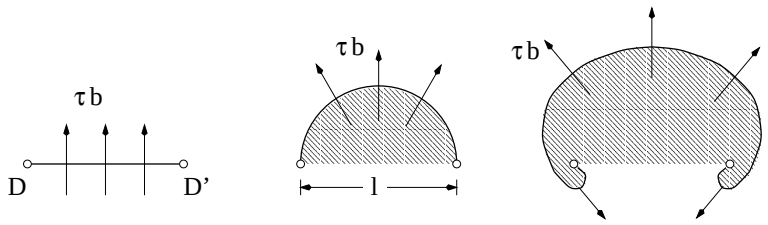


Abbildung 11.27: Verformung / Ausbauchung einer Versetzung aufgrund einer äußeren Spannung.

Die Scherkraft ist in jedem Punkt senkrecht zur Versetzungslinie, daher kommt es zu Kräften auf die Versetzungslinie, die der ursprünglichen Scherkraft entgegengerichtet sind. Wenn die Bäuche dieser Teile sehr eng zusammen kommen, dann können sich die Teile der Versetzung zusammenschließen.

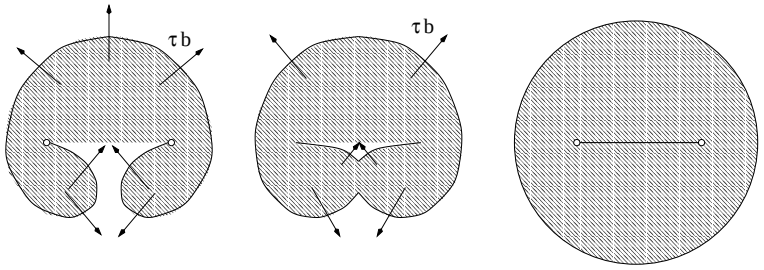


Abbildung 11.28: Die Frank-Read-Quelle erzeugt einen Versetzungsring und reproduziert sich selber.

Wenn die Versetzung Stufencharakter hatte, dann haben die Bäuche an der Stelle Schrauben-Konfiguration, wo die Segmente antiparallel liegen. Durch die antiparallele Konfiguration haben die Segmente anziehende Wechselwirkung und die Versetzung wird an dieser Stelle ausgelöscht. Dieses Szenario endet mit einer geraden Versetzungslinie zwischen den beiden Haltepunkten und einem darum liegenden Versetzungsring. Dieser Prozeß wiederholt sich von selber, der ohne Änderung der äußeren Bedingungen nicht endet.

ZUM NACHDENKEN:

- Wovon hängen in erster Linie Schneid- und Passierspannung von zwei Versetzungen ab?
- Warum kommt es bei der Frank-Read-Quelle zu einem Ausbauchen der Versetzungslinie (auch) entgegengesetzt zur äußeren Spannung?

11.2.14 Teilversetzungen und Stapelfehler

Bisher wurden nur ganze Versetzungen betrachtet, was bedeutet, daß die Kristallstruktur nach einem elementaren Abgleitschritt bis auf die Versetzungslinie ungestört wieder hergestellt wird. Darüberhinaus gibt es sogenannte Teilversetzungen. Die Linienenergie einer Versetzung kann noch weiter herabgesetzt werden, wenn die Versetzung in Teilversetzungen aufspaltet, wie es in Abbildung 11.29 gezeigt ist. In diesem Fall spaltet die Versetzung in zwei Halbversetzungen auf.

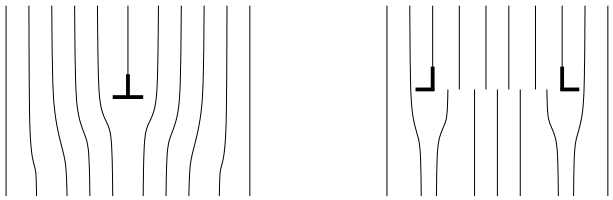
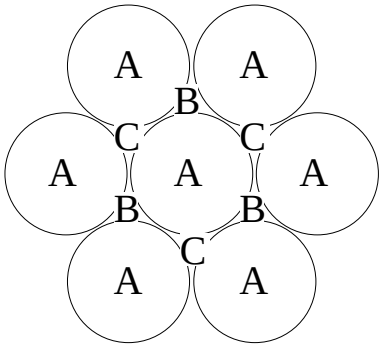


Abbildung 11.29: Teilversetzung: Eine Versetzung (links) spaltet in zwei Halbversetzungen auf (rechts) und verursacht eine zwischen den Teilversetzungen liegende Störung des Gitters.

Eine mögliche Aufspaltung ist:

$$\vec{b} = \frac{a}{2}[1\ 0\ 1] = \frac{a}{6}[1\ 1\ 2] + \frac{a}{6}[2\ \overline{1}\ 1]$$

Die Linienenergie ist proportional zu $E_{\mathrm{L}} \propto Gb^2$. Auf der linken Seite steht damit $\frac{a^2}{4} \cdot 2 = \frac{a^2}{2}$ und auf der rechten Seite: $\frac{a^2}{36} \cdot 6 + \frac{a^2}{36} \cdot 6 = \frac{a^2}{3}$. Demzufolge ist ein Versetzungsaufspalten energetisch günstiger ($\frac{a^2}{3} < \frac{a^2}{2}$). Diesen Typ von Versetzungen nennt man auch 'Schokley Versetzungen' des kubisch flächenzentrierten Gitters; sie verursachen Stapelfehler.



Wenn man in $< 1\,1\,1 >$-Richtung einer kubisch flächenzentrierten Struktur sieht, so erkennt man eine sechsfache Symmetrie. In einem kfz-Material ist die Stapelfolge der Atome von einer Ebene zu der Nächsten Ⓐ - Ⓑ - Ⓒ. Läuft nun eine Versetzung mit $\vec{b} = \frac{a}{2} < 1\ 1\ 0 >$ durch den Kristall, so wird ein Atom auf der Lage Ⓒ auf die nächste Ⓒ Position geschoben. Eine Teilversetzung würde das Atom zunächst auf eine Position Ⓑ schieben. Auf diese Weise entsteht ein Stapelfehler. Die Stapelsequenz ist dann Ⓐ - Ⓑ - Ⓐ - Ⓑ. (Dies entspricht der hexagonalen Symmetrie!) Man benötigt nun eine zweite Teilversetzung, um den Stapelfehler wieder zu entfernen.

Die Bewegung einer Teilversetzung führt also nicht zu einer Zerstörung des Gitters, sondern zu Stapelfehlern. Die Teilversetzungen, die aus einer Versetzung entstanden sind, wechselwirken miteinander. Spaltet eine Versetzung auf, so entstehen immer gemischte Teilversetzungen, also mit Stufen- und Schraubencharakter. Die Stufen- und Schraubenanteile stoßen sich jeweils voneinander ab, während zwischen den Stufen- und Schraubenanteilen keine Wechselwirkung existiert. Die Teilversetzungen würden sich also weit voneinander entfernen, wenn damit nicht auch eine Störung des Gitters verbunden wäre. Ist die Stapelfehlerenergie pro Flächeneinheit γ_{SF} $[N/m]$, so gilt:

$$E_{\mathrm{SF}} = \gamma_{\mathrm{SF}} \cdot L \cdot x$$

L - Länge und x - Abstand der Versetzungen. Es wirkt also eine Kraft zur Verkleinerung des Stapelfehlers:

$$K_{\mathrm{SF}} = -\frac{d\,E_{\mathrm{SF}}}{d\,x} = -\gamma_{\mathrm{SF}}$$

und es gibt eine Kraft, die diese ausgleicht:

$$K_{\mathrm{R}} = \frac{G \cdot \vec{b_{p1}} \cdot \vec{b_{p2}}}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}$$

vereinfacht zu zwei parallelen Schraubenversetzungen ($y = 0$):

$$K_{\mathrm{R}} = \frac{G \cdot \vec{b_{p1}} \cdot \vec{b_{p2}}}{2\pi x}$$

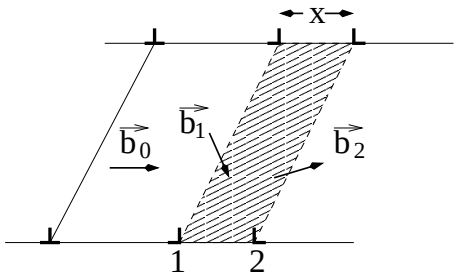


Abbildung 11.30: Aufspalten einer Versetzung in Schokley Versetzungen.

Die Aufspaltung von Versetzungen $\vec{b_0}$ in zwei Teilversetzungen $\vec{b_1}$ und $\vec{b_2}$ ist in Abbildung 11.30 gezeigt, ebenso die dadurch entstehende Fläche des gestörten Gitters.
Da die beiden Kräfte, die die Teilversetzungen auseinander beziehungsweise zusammen treiben, im Gleichgewicht stehen gilt: $K_{\mathrm{R}} = -K_{\mathrm{SF}} \rightarrow K_{\mathrm{R}} + K_{\mathrm{SF}} = 0$. Betrachtet man nun einen einfachen Fall, wo eine Versetzung aufspaltet in: $[1\ 1\ 1] \rightarrow [1\ 1\ 2] + [2\ \bar{1}\ 1]$, wobei der Burgers Vektor $b_p = \frac{a}{6} < 1\ 1\ 2 >$ ist, dann gilt:

$$\frac{G \cdot \vec{b_{p1}} \cdot \vec{b_{p2}}}{2\pi x_{\mathrm{SF}}} = \frac{G \cdot a^2 \cdot 3}{2\pi\ x_{\mathrm{SF}}\ 36} = \frac{Ga^2}{24\pi\ x_{\mathrm{SF}}}$$

$$x_{\mathrm{SF}} = \frac{Ga^2}{24\pi\ \gamma_{\mathrm{SF}}} \tag{11.26}$$

Die Aufspaltungsweite hängt damit empfindlich von der Stapelfehlerenergie ab. So sind zum Beispiel die Versetzungen in Silber viel weiter aufgespalten als in Aluminium. Demzufolge werden in Silber viel größere Spannungen benötigt, um die aufgespaltenen Versetzungen wieder einzuschnüren, was für die Versetzungsbewegung zwingend erforderlich ist, damit diese quergleiten können. Aluminium hat aus diesem Grund viel geringere Festigkeiten als Silber.

ZUM NACHDENKEN:

- Warum kommt es zur Aufspaltung von Versetzungen?
- Wie bewegen sich aufgespaltene Versetzungen?

fcc-type material	Ag	Cu	Ni	Al
γ_{SF} [mJ/m^2]	20	40	150	180
x_{SF}/b	15	11	5	1
	A		B	

Tabelle 11.3: A: niedrige Stapelfehlerenergie → Versetzungsaufspaltung ist groß
B: hohe Stapelfehlerenergie → Teilversetzungen liegen näher beieinander.

Einige Konsequenzen der Versetzungsaufspaltung

- Ursprünglich bewegen sich Stufenversetzungen ($\vec{b} \perp d\vec{s}$) in einer ausgewiesenen Gleitebene, wohingegen Schraubenversetzungen ($\vec{b} \parallel d\vec{s}$) sich in mehreren möglichen Gleitebenen bewegen können. Spalten die Versetzungen auf, so bekommen Schraubenversetzungen einen Anteil mit Stufenkonfiguration und haben demzufolge auch eine ausgewiesene Gleitebene. Dies ist die Ebene des Stapelfehlers.
- Die Wahrscheinlichkeit des Quergleitens hängt von der Stapelfehlerenergie ab. Metalle mit einer hohen Stapelfehlerenergie haben kleine Abstände zwischen den Teilversetzungen und demzufolge eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Quergleitung. Die Teilversetzungen müssen nicht weit eingeschnürt werden, um die Gleitebene zu wechseln.
- In kubisch raumzentrierten Materialien ist die Stapelfehlerenergie sehr hoch und der Abstand der Versetzungen sehr gering. Zum Beispiel spaltet sich eine Versetzung in vier Teilversetzungen gemäß folgenden Zusammenhanges auf:

$$\frac{a}{2}[1\ 1\ 1] = \frac{a}{8}[1\ 1\ 0] + \frac{a}{8}[1\ 0\ 1] + \frac{a}{8}[0\ 1\ 1] + \frac{a}{4}[1\ 1\ 1]$$

Wenn eine solche Versetzung erst einmal in dieser Form aufgespalten ist, so bewegen sich die Versetzungen nicht mehr, da der Stapelfehler nun nicht mehr in einer Ebene liegt. Das Material wird spröde. Dies ist in den beiden rechten Teilbildern von Abbildung 11.31 gezeigt.

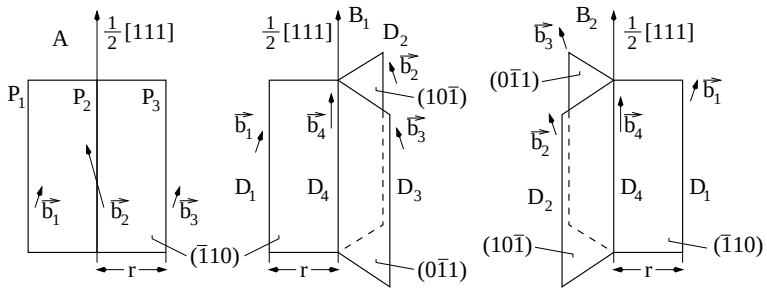


Abbildung 11.31: Gleitfähige (links) und seßhafte (mitte und rechts) Konfigurationen bei der Versetzungsaufspaltung in kubisch raumzentrierten Material.

In Abbildung 11.31 sind gleitfähige und seßhafte Konfigurationen für die Versetzungsaufspaltung in kubisch raumzentrierten Kristallstrukturen gezeigt. Ein aufgespaltenes System von Teilversetzungen bleibt gleitfähig, wenn beide Gleitebenen planar zueinander liegen.
In dieser Konfiguration kann von einer 60-prozentigen Energieeinsparung ausgegangen werden, da die Linienenergie von $\frac{a}{2}[1\,1\,1]$ proportional zu $\frac{3}{4}a^2$ ist, wohingegen die Teilversetzungen auf eine gesamte Linienenergie von $\frac{9}{32}a^2$ kommen. Demnach wird es immer zur Versetzungsaufspaltung kommen. Die Überwindung der seßhaften Konfiguration der Teilversetzungen muß thermisch aktiviert werden. Nur auf diese Weise wird ein Quergleiten der Versetzungen ermöglicht. Demzufolge erwartet man eine Zunahme der Sprödigkeit mit der Temperatur, das heißt Fe < Cr < Mo < W.

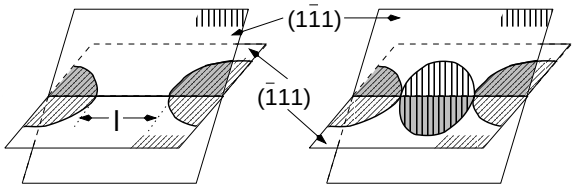


Abbildung 11.32: Teilversetzungen können nur dann quergleiten, wenn zumindest auf kurzen Strecken die Versetzungsaufspaltung aufgehoben wird.

Das Quergleiten von Teilversetzungen ist nur dann möglich, wenn diese auf einer Länge l wieder zu einer Versetzung zusammengeführt werden, wie es in Abbildung 11.32 gezeigt ist. Bei erneutem Aufspalten kann die Gleitebene wechseln (hier von $(\bar{1}\,1\,1)$ auf $(1\,\bar{1}\,1)$).

- Schraubenversetzungen sind in kubisch raumzentrierten Materialien schwerer zu bewegen als Stufenversetzungen. Dies steht im Gegensatz zum Fall kubisch flächenzentrierter Materialien; dafür ist die Linienenergie verantwortlich.

11.3 Gleitsysteme in wichtigen Kristallstrukturen

Zur Wiederholung einige Konsequenzen des bisher über Versetzungen Gesagten:

- Ein Gleitsystem besteht aus einer Gleitebene (GE) und Versetzungen, die auf ihr gleiten. Da die Versetzungen keine Sprünge haben dürfen, um gleiten zu können, gilt: $\vec{b} \cdot \vec{n}_{\mathrm{GE}} = 0$.
- Die Linienenergie der Versetzungen ist proportional zu b^2. Demzufolge sind die kürzesten Translationsvektoren des Gitters bevorzugte Gleitrichtungen; in dieser Richtung ist das Peierls-Potential gering.
- Die Gleitebenenschar mit den kleinsten Millerschen Indices hat den größten Ebenenabstand d. Zum Beispiel gilt für ein kubisches System (a - Gitterparameter; d - Ebenenabstand:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

11.3.1 Kubisch flächenzentrierte Struktur

Gleitrichtung: $b = \frac{a}{2} < 1\,1\,0 >$.

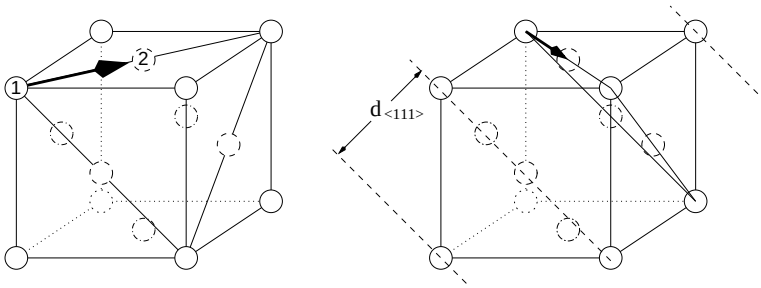
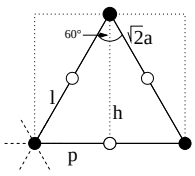


Abbildung 11.33: Kubisch flächenzentriertes System mit den eingezeichneten kürzesten Atomabständen in $< 1\,1\,1 >$-Richtung.

Gemäß der Abbildung 11.33 ist der kürzeste Abstand in einer kubisch flächenzentrierten Struktur zwischen Atom ① und Atom ②. Dieser Abstand repräsentiert die Gleitrichtung. Sucht man nun die symmetrisch äquivalenten Vektoren, so spannt die Schar dieser Vektoren die Gleitebene auf, wie es in der Abbildung gezeigt ist. Um eine Gleitebene zu identifizieren, muß man nach dichtest gepackten Ebenen suchen. Um unterschiedliche Ebenen miteinander vergleichen zu können, muß man die Anzahl der Atome pro Elementarzelle, die in der Gleitebene liegen, bestimmen. Schließlich teilt man diese Anzahl durch die umschlossene Fläche. So gilt zum Beispiel:

{1 0 0} Die Anzahl der Atome ist $1 \cdot 1 + 4 \cdot \frac{1}{4} = 2$, da ein Atom im Zentrum der Fläche sitzt und vier Atome auf den Ecken und damit in jeweils vier Flächen gleichzeitig. Die Fläche ist a^2 und damit ist die Flächenpackungsdichte $d_\mathrm{p} = 2/a^2$.

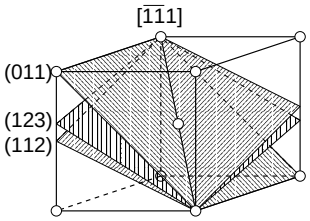
{1 1 1} Die Anzahl der Atome ist $3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{6} = 2$, da drei Atome auf den Kanten in jeweils zwei Flächenelementen enthalten sind, sowie drei Atome auf den Ecken, die in jeweils sechs Flächenelementen enthalten sind.
In der Fläche gilt: $l^2 = h^2 + p^2$; $2p = l$ und damit $h^2 = l^2 - \frac{1}{4}l^2$.
Schließlich gilt $h = \frac{\sqrt{3}}{2}l$.
Die Fläche bestimmt sich dann zu $A = \frac{\sqrt{3}}{2}l \cdot \frac{1}{2}l = \frac{\sqrt{3}}{4}l^2$.
Nun gilt $l = \sqrt{2}a$ mit a-Gitterparameter und damit:
$$A = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2$$
Die Flächenpackungsdichte ist damit $d_\mathrm{p} = 4/\sqrt{3}a^2$



Da der Wert der Flächenpackungsdichte in der $\{1\,1\,1\}$ Ebene größer ist als der in der $\{1\,0\,0\}$ Ebene kann man schließen, daß die $\{1\,1\,1\}$ Ebene die bevorzugte Gleitebene darstellt.

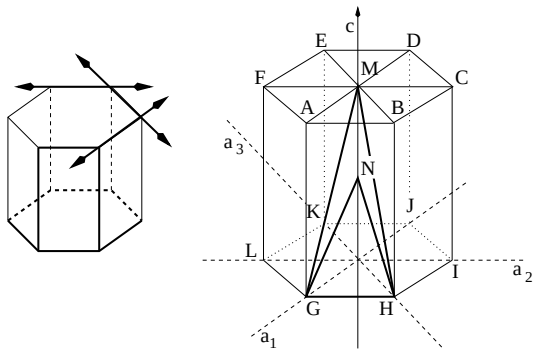
11.3.2 Kubisch raumzentrierte Struktur

Gleitrichtung: $b = \frac{a}{2} < 1\,1\,1 >$.
In der nebenstehenden Abbildung sind drei verschiedenen Ebenen eingezeichnet. Die $\{0\,0\,1\}$ Ebene hat eine kleinere Fläche bei mehr darin liegenden Atomen als die beiden Anderen. Es ist also leicht einzusehen, daß die $\{0\,0\,1\}$ Ebene die bevorzugte Gleitebene darstellt. Dennoch werden auch die $\{1\,1\,2\}$ und $\{1\,2\,3\}$ Gleitebenen beobachtet.



11.3.3 Hexagonal dichtest gepackte Struktur

Gleitrichtung: $b = \frac{a}{3} < 1\,1\,\overline{2}\,0 >$
Gleitebene: $\{0\,0\,0\,1\}$
Wobei aber auch die in der Abbildung rechts dargestellten Gleitebenen über der Basis $\{0\,0\,0\,1\}$, die Fläche des Prismas $\{1\,0\,\overline{1}\,0\}$, sowie über die zwei pyramidalen Flächen $\{1\,0\,\overline{1}\,2\}$ und $\{1\,0\,\overline{1}\,1\}$ wie eingezeichnet möglich sind.

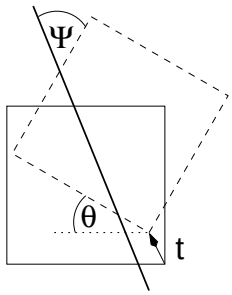


Kristall-struktur	Gleit-ebene	Gleit-richtung	Zahl der nicht parallelen Ebenen	Zahl der Gleitrich-tungen pro Ebene	Anzahl der Gleitsysteme	
kfz	$\{1\,1\,1\}$	$< 1\,\overline{1}\,0 >$	4	3	$12 = (4 \times 3)$	
krz	$\{1\,1\,0\}$	$< \overline{1}\,1\,1 >$	6	2	$12 = (6 \times 2)$	
	$\{1\,1\,2\}$	$< 1\,1\,\overline{1} >$	12	1	$12 = (12 \times 1)$	
	$\{1\,2\,3\}$	$< 1\,1\,\overline{1} >$	24	1	$24 = (24 \times 1)$	
hex	$\{0\,0\,0\,1\}$	$< 1\,1\,\overline{2}\,0 >$	1	3	$3 = (1 \times 3)$	Basis
	$\{1\,0\,\overline{1}\,0\}$	$< 1\,1\,\overline{2}\,0 >$	3	1	$3 = (3 \times 1)$	Prisma
	$\{1\,0\,\overline{1}\,1\}$	$< 1\,1\,\overline{2}\,0 >$	6	1	$6 = (6 \times 1)$	Pyramide

Tabelle 11.4: Gleitsysteme der wichtigsten Kristallstrukturen.

11.4 Korngrenzen

Die Korngrenze ist der am längsten bekannte und dennoch am wenigsten verstandene Gitterfehler. Eine Korngrenze ist leicht erklärt, sie trennt nämlich Bereiche unterschiedlicher Orientierung von ansonsten gleicher Kristallstruktur. Im Zweidimensionalen braucht man vier Parameter, um eine Korngrenze zu beschreiben
- im Dreidimensionalen sind es schon acht. Aus dieser Komplexität rührt auch der Mangel an Kenntnis über die Korngrenzen. Zur Beschreibung der Korngrenze benötigt man (in 2-dim.) den Winkel Θ, der zwischen der selben Orientierung zweier Körner liegt, den Winkel Ψ, der zwischen einem Korn und der Korngrenze eingeschlossen ist und einen Vektor $\vec{t}$, der die Verschiebung der beiden Körner relativ zueinander beschreibt.



Die Orientierungsbeziehung zwischen den Körnern wird durch eine reine Rotation beschrieben, wobei durch die Lage der Rotationsachse unterschiedliche Szenarien entstehen. Die Orientierungsbeziehung / Rotation wird anhand der Euler-Winkel beschrieben.
Kann im Dreidimensionalen einer der drei Euler-Winkel gleich Null gesetzt werden, so steht die Drehachse senkrecht zur Korngrenze. In diesem Fall spricht man von einer **Drehkorngrenze**. Im Allgemeinen sind jedoch alle drei Winkel ungleich Null und es handelt sich dann um eine **asymmetrische Kippkorngrenze**. Diese beiden Typen von Korngrenzen sind in Abbildung 11.34 dargestellt.

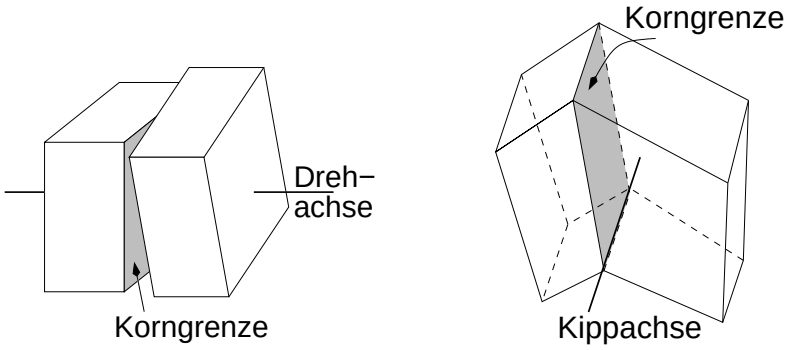


Abbildung 11.34: Drehkorngrenze (links) und Kippkorngrenze (rechts).

Korngrenzen, die parallel zur Drehachse liegen, werden also als Kippkorngrenzen bezeichnet. Liegen nun beide angrenzenden Gitter spiegelbildlich zueinander mit der Korngrenze als Spiegelebene (Fallen also die Korngrenze und die Symmetrieebene zusammen) so spricht man von einer **symmetrischen Kippkorngrenze**.

11.4.1 Struktur von Korngrenzen

Ist eine Korngrenze komplett aus der Aneinanderreihung von Versetzungen aufgebaut, so spricht man von einer **Kleinwinkel-Korngrenze**. In diesem Fall ist der Orientierungsunterschied zwischen den Körnern sehr klein. Symmetrische Kleinwinkel-Kippkorngrenzen werden lediglich von einer Schar von Versetzungen gebildet, wie es in Abbildung 11.35 zu sehen ist.

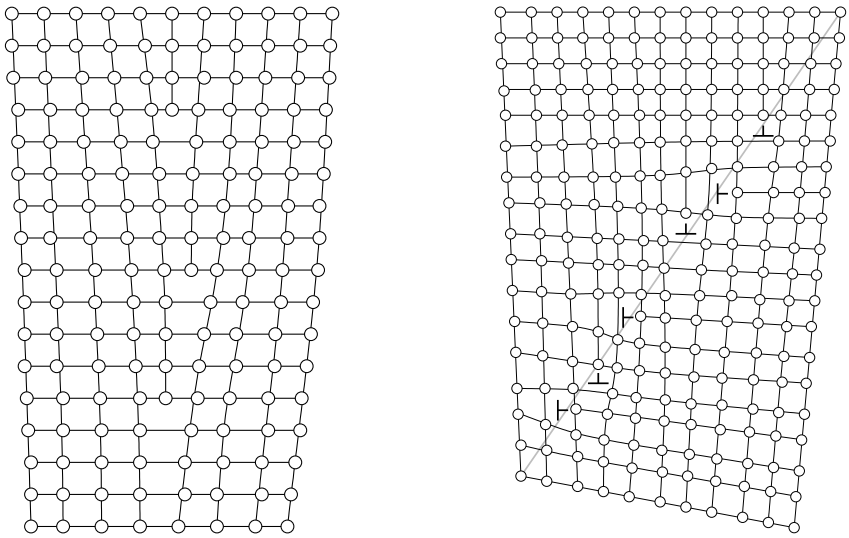
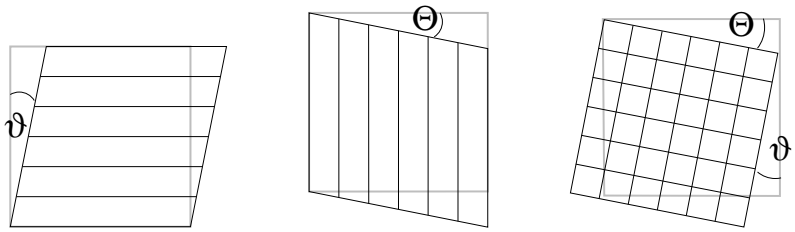


Abbildung 11.35: Eine Schar von Versetzungen bildet eine symmetrische Kleinwinkel-Kippkorngrenze (links), wohingegen zur Bildung einer asymmetrischen Kleinwinkel-Kippkorngrenze zwei Scharen von Versetzungen erforderlich sind (rechts).

Sind die Kippkorngrenzen hingegen unsymmetrisch, so werden mindestens zwei Scharen von Versetzungen benötigt, um diese zu bilden. Zusätzlich zu der geforderten Existenz dieser Scharen müssen die Burgers Vektoren der Scharen jeweils zueinander gleich orientiert, in Bezug auf die Burgers Vektoren der jeweils anderen Schar aber senkrecht liegen. Die Anzahl der Versetzungen der zweiten Schar nimmt mit der Abweichung von der symmetrischen Korngrenzlage zu.
Kleinwinkel Drehkorngrenzen werden durch mindestens zwei Scharen von Schraubenversetzungen gebildet. Dies kann man sich anschaulich so vorstellen, daß eine Schar von parallelen Schraubenversetzungen

eine Scherung erzeugt. Erst wenn es zu zwei zueinander senkrecht stehenden Scherungen kommt, wird eine Rotation=Drehung erzeugt.



Korngrenzen, deren Orientierungen um mehr als 15° voneinander abweichen, können nicht mehr ausschließlich durch Versetzungen gebildet werden, sie werden als **Großwinkel-Korngrenzen** bezeichnet. Die Struktur dieser Grenzen erscheint zunächst regellos. Prinzipiell ist jeder beliebige Winkel möglich, der den Orientierungsunterschied der beiden angrenzenden Körner beschreibt. In der Realität kommt es aber zu bevorzugten Winkellagen.
Wird nämlich eine Korngrenze aus einer Aneinanderreihung von Versetzungen gebildet, so bestimmt der diskrete Abstand der Versetzungen, der ja an das Kristallgitter gekoppelt ist, auch diskrete Winkel. Bei kleinen Winkeln ist der Burgers Vektor der Versetzung viel kleiner als der Abstand der Versetzungen ($\Theta \simeq b/D$), sodaß sich der Winkel quasi kontinuierlich ändert. Bei großen Winkeln wird der Orientierungsunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden periodischen Versetzungsanordnungen beträchtlich. Kommt zum Beispiel eine Versetzung alle 4 Atomabstände vor ($D = 4b$), so ist $\Theta = 14,3°$, bei $D = 3b$ ist $\Theta = 19,2°$

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Arten von Korngrenzen gibt es?
- Wie sind Kleinwinkelkorngrenzen aufgebaut?

Jede Abweichung von diesen Vorgaben an die Winkel und damit an das Gitter verursacht eine Gitterverzerrung, die mit einem Energieaufwand verbunden ist. Man kann daher davon ausgehen, daß die Korngrenze dann energetisch günstig und damit wahrscheinlicher anzutreffen ist, wenn die Atomlagen möglichst wenig von ihren idealen Positionen abweichen.

11.4.2 Das Koinzidenzgitter

Wenn beide Gitter an der Korngrenze ungestört, das heißt nicht elastisch verzerrt werden und darüberhinaus es die Orientierungsbeziehung erlaubt, daß sich einige Atomebenen beider Kristalle unverzerrt in die Korngrenze fortführen können, so spricht man von den Gitterpunkten, die beiden Gittern gleichzeitig angehören, als Koinzidenz(gitter)punkte. Da die Orientierungsbeziehung durch eine Rotation beschrieben wird, kann man untersuchen bei welchem Drehwinkel Koinzidenzpunkte auftreten. Ein einfaches Beispiel ist eine Rotation von 36.87° um eine $< 100 >$-Achse im kubischen Gitter. Dies ist in Abbildung 11.36 gezeigt, wobei die Korngrenzebene senkrecht zur Papierebene steht.
Es handelt sich um eine Kippkorngrenze. An dieser Stelle sei angemerkt, daß sich der Winkel von 36.87° in der Abbildung im Winkel α versteckt. Dieser beträgt $36.87° + 90°$ und charakterisiert aufgrund der 90°-Symmetrie des kubischen Gitters diese Rotation. Neben den Gitterpunkten der einzelnen Körner ($\circ$ und $\triangledown$) auf jeder Seite der Korngrenze sind zusätzlich die Positionen eingezeichnet, bei denen die Gitter sich überschneiden würden, wenn man sie in den jeweils anderen Kristall fortsetzen würde können. Da also beide Gitter periodisch sind, müssen auch die Koinzidenzpunkte periodisch sein, das heißt sie spannen ebenfalls ein Gitter auf, das **Koinzidenzgitter** genannt wird. Die Elementarzelle ist natürlich größer als die des Gitters. Als Maß für die Größe der Koinzidenzgitterzelle oder die Dichte der Koinzidenzpunkte wird definiert:

$$\sum = \frac{\text{Volumen der Elementarzelle des Koinzidenzgitters}}{\text{Volumen der Elementarzelle des Kristallgitters}}$$

Für die gezeigte Rotation um 36.87° ist $\sum = a(a\sqrt{5})^2/a^3 = 5$, das heißt jeder fünfte Gitterpunkt ist ein Koinzidenzpunkt. Das Volumen des Koinzidenzgitters ist nicht kubisch, wie das Kristallgitter, sondern

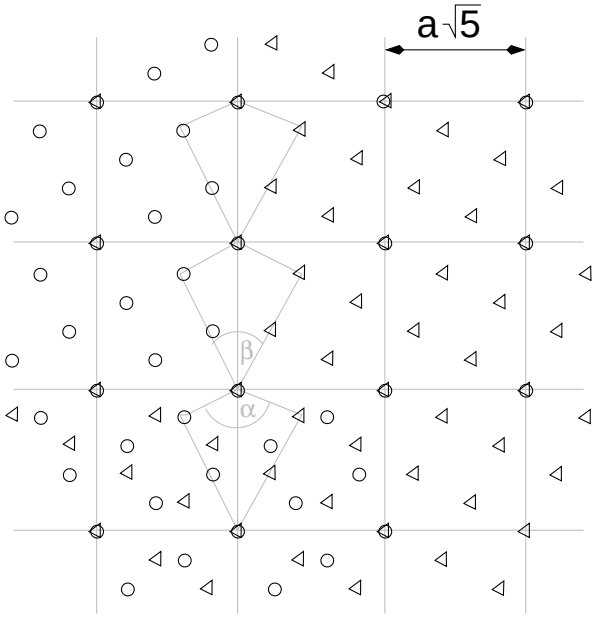


Abbildung 11.36: Gitter der benachbarten Körner und Koinzidenzgitter bei einem Orientierungsunterschied von $36.87°$ in Bezug auf eine Rotation um die $< 100 >$-Achse im kubischen Gitter.

setzt sich in Richtung der Korngrenze mit der Periode des Kristallgitters (a) fort, damit beträgt das Volumen der Elementarzelle: $a(a\sqrt{5})^2$.
Die Korngrenze ist nun aufgrund der Tatsache, daß Koinzidenzpunkte mit geringerer Energie verbunden sind, bemüht durch möglichst viele Koinzidenzpunkte zu verlaufen. Korngrenzen, die der Gestalt sind, daß die Orientierungsbeziehungen zwischen den Kristallen eine hohe Anzahl an Koinzidenzpunkten zuläßt nennt man Koinzidenzkorngrenzen. Je kleiner $\sum$ (was immer ganzzahlig und ungerade sein muß) ist, um so besser ist die Korngrenze geordnet. Kleinwinkelkorngrenzen kann man mit $\sum = 1$ bezeichnen, da abgesehen von den Atomen am Versetzungskern jedes Atom ein Koinzidenzpunkt darstellt.
Zwillingsgrenzen haben $\sum = 3$ und das, obwohl jeder Gitterpunkt des einen Gitters an der Grenze auch Punkt des anderen Gitters ist. Im kubisch flächenzentrierten System ist dies einzusehen, da aufgrund der Stapelfolge eine Raumgitterkoinzidenz nur in jeder dritten Parallelebene zur kohärenten Zwillingsgrenze möglich ist.
Werden zwei identische, ineinander liegende Gitter symmetrisch gegeneinander gekippt (Drehung um eine Achse senkrecht zur Papierebene) bildet sich ein Koinzidenzgitter, wie es in Abbildung 11.37 dargestellt ist.

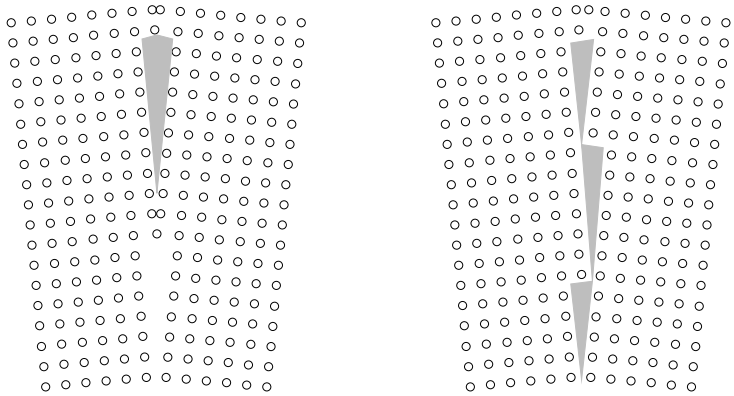


Abbildung 11.37: Zur Entstehung einer symmetrischen Kleinwinkel-Kippkorngrenze durch Drehung zweier identischer Kristalle.

Die Koinzidenzpunkte sind an der Überlappung von Atomen (Kreisen) beider Gitter zu erkennen. Die zugehörige Anordnung der entstehenden Doppelversetzungen (links in Abb. 11.37) relaxiert entlang der Grenze und es bildet sich die Struktur einer symmetrischen Kleinwinkel-Kippkorngrenze. Damit ist eine streng periodische Versetzungsanordnung nichts Anderes als die relaxierte Struktur einer Koinzidenzkorngrenze.

11.4.3 Korngrenzenversetzungen

Koinzidenzgitter treten prinzipiell nur bei ganz wenigen bestimmten Rotationsbeziehungen auf. Bei noch so kleinen Abweichungen von diesen Rotationsbeziehungen geht die Koinzidenz verloren. Der Kristall wird, um seine Energie zu minimieren, versuchen diese Koinzidenz an möglichst vielen Stellen zu erhalten und Abweichungen von dieser idealen Passung in entsprechenden Störungen zu konzentrieren. Von Kleinwinkel-Korngrenzen ist bekannt, daß diese Orientierungsunterschiede zwischen perfekten Kristallen durch Versetzungsanordnungen kompensiert werden. Demzufolge ist es nicht verwunderlich, wenn auch in Großwinkel-Korngrenzen Versetzungen eingebaut werden, um das Koinzidenzgitter an möglichst vielen Stellen aufrecht zu erhalten.
Die in die Korngrenze eingebauten Versetzungen müssen einen Burgers Vektor haben, der das Koinzidenzgitter nicht zerstört. Prinzipiell käme hierfür der Gittervektor des Koinzidenz- oder Kristallgitters in Betracht. Da aber die Energie der Versetzung mit b^2 zunimmt, sollte der Vektor möglichst klein sein, um die Korngrenze energetisch nicht zu überladen. Es ist aber nicht nötig, daß die Koinzidenzpunkte an ihrem Ort erhalten werden, sondern lediglich, daß ihre Dichte erhalten bleibt, da diese für die Minimierung der Energie der Korngrenze ausschlaggebend ist. Damit reichen sehr kleine Vektoren aus. Diejenigen Verschiebevektoren, die diese Bedingung erfüllen, spannen das sogenannte DSC-Gitter auf (DSC= engl.: displacement shift complete), ein Gitter, welches das gröbste Raster ist, das alle Gitterpunkte erfaßt.

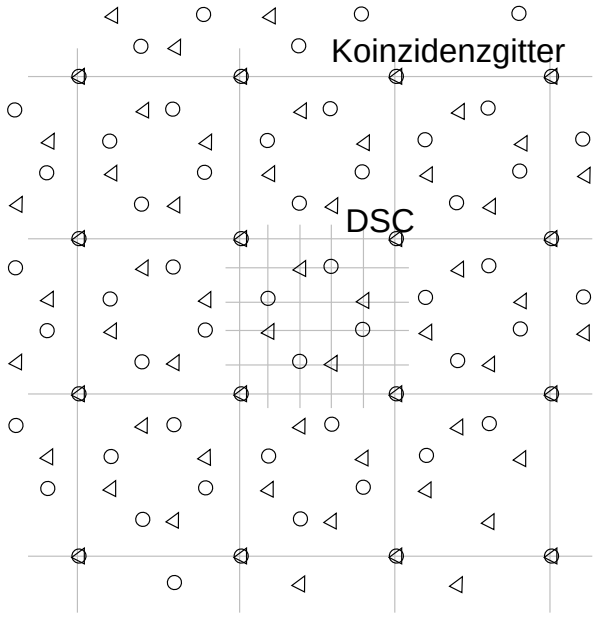


Abbildung 11.38: DSC-Gitter als Grundlage für die Burgers Vektoren des Koinzidenzgitters.

Diese Verschiebevektoren werden **sekundäre Korngrenzenversetzungen** genannt, sie besitzen einen Vektor des DSC-Gitters als Burgers Vektor (im Gegensatz zu den Versetzungen, deren Burgers Vektor ein Kristallgittervektor ist). Diese sekundären Korngrenzenversetzungen können sich nur in der Korngrenze aufhalten, da ihre Burgers Vektoren keine Translationsvektoren des Kristallgitters sind und ihr Einbau in das Kristallgitter zur Zerstörung desselben führen würde.
Die sekundäre Korngrenzenversetzung besitzt am Ort des Versetzungsatoms eine Stufe. Die Stufe ist eine Folge davon, daß mit der Einführung der Versetzung eine Verschiebung des Koinzidenzgitters verbunden

ist. Bewegt sich nun eine sekundäre Korngrenzenversetzung entlang der Korngrenze, so ist damit eine Bewegung der Korngrenze um eine Stufenhöhe verbunden. Darüber hinaus ist die Bewegung der Versetzung auch mit dem Abgleiten beider Kristallite verbunden. Die Bewegung der Korngrenzenversetzung verursacht daher sowohl das Gleiten, als auch Klettern der Korngrenze. Wenn der Burgers Vektor in der Korngrenzebene liegt, was in Sonderfällen der Fall ist, kann die sekundäre Korngrenzenversetzung vollständig durch Gleiten beweglich sein, Im Allgemeinen ist dies aber nicht der Fall und die Versetzung muß (auch) klettern.
In Abbildung 11.39 sind diese beiden Fälle dargestellt. Dort ist die Anordnung der Atome einer Korngrenzen-Stufenversetzung einer $\sum = 5$ Korngrenze im kfz Gitter gezeigt.

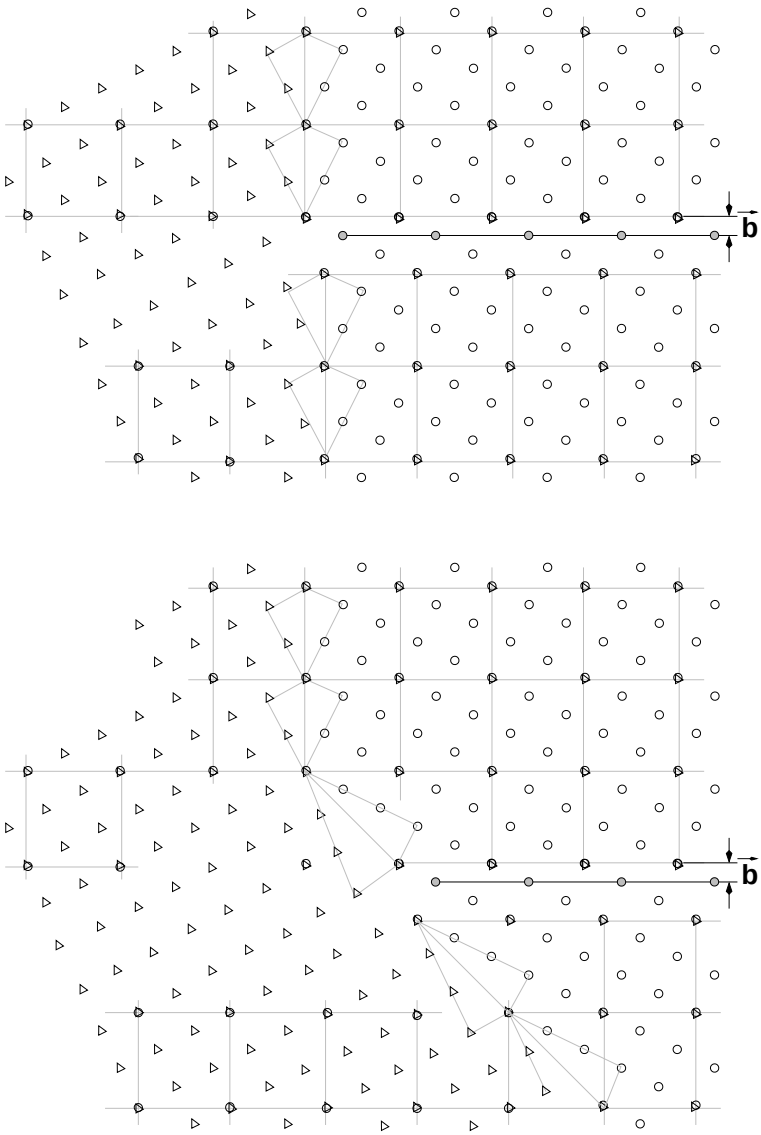


Abbildung 11.39: Korngrenzen-Stufenversetzung einer $\sum = 5$ Korngrenze im kfz Gitter mit $\vec{b} \parallel$ Korngrenze (oben) und $\vec{b}$ geneigt zur Korngrenze (unten).

11.5 Phasengrenzflächen

Im Grunde genommen sind Phasengrenzen nichts Anderes als kompliziert strukturierte Korngrenzen. Aneinander angrenzende Kristallite können nun neben der anderen Orientierung auch noch eine andere

Kristallstruktur aufweisen. Es werden drei Typen von Phasengrenzflächen unterschieden:

- Die **kohärente Phasengrenzfläche** entsteht, wenn nur die Gitter beider Phasen gering verschiedene Gitterkonstanten aufweisen, aber die gleiche Orientierung haben. Bei der kohärenten Phasengrenzfläche setzen sich alle Gitterebenen hinter der Grenze fort.
- Die **teilkohärente Phasengrenzfläche** entsteht, wenn durch eine zunehmende Gitterfehlanpassung, also einen zunehmenden Unterschied der Gitterparameter, der Einbau von (Stufen-) Versetzungen in die Grenzfläche energetisch bevorzugt wird. Diese Versetzungen kompensieren den mit der Fehlanpassung einhergehenden Anstieg der elastischen Energie. In diesem Fall setzen sich nicht alle Gitterlinien in der andere Phase, also hinter der Grenze, fort.
- Die **inkohärente Phasengrenzfläche** ist durch ein vollständiges Fehlen von gemeinsamen Gitterebenen beider Phasen gekennzeichnet. Dies ist für vollständig verschiedene Gitterstrukturen der Fall.

Wegen der komplizierten und im Detail noch ungeklärten Struktur der Phasengrenzflächen ist es oft unmöglich die Phasengrenzfläche anhand ihrem atomaren Aufbau zu beschreiben.

11.6 Ausscheidung und Dispersion

Die **Dispersion** ist definiert als eine feine Verteilung von inkohärenten Teilchen in einer Matrix (z. B. Al_2O_3 in Cu), wobei deren Grenzfläche mechanisch wirksam ist. Damit ist die dazugehörige Energie proportional zur Anzahl der Dispersoide und antiproportional zu deren Volumen.
Aufgrund von thermodynamischen Prozessen und in Verbindung mit dem zugrundeliegenden Phasendiagramm kommt es in Legierungen zu **Ausscheidungen** einzelner Komponenten wenn die maximale Löslichkeit dieser Komponente bei den gegebenen Randbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration...) überschritten ist. In der Regel sind die Ausscheidungen teilkohärent und weisen definierte Orientierungsbeziehungen mit der Matrix auf.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist eine Koinzidenzgitterlage?
- Warum muß der Brugersvektor des Koinzidenzgitters kein Gittervektor des Kristallgitters sein?
- Wie sind Korngrenzen strukturiert und warum?
- Welche Phasengrenzflächen gibt es und wie sind sie strukturiert?

12

Plastische Verformung

Plastische Verformung von Metallen erfolgt im Wesentlichen durch das Abgleiten auf kristallographischen Ebenen in kristallographischen Richtungen. In der Regel wird die plastische Verformung im Zug- (oder Druck-) Versuch gemessen. Die Abgleitung auf einer zur Zugachse geneigten Fläche führt zu einer Verlängerung der Probe. Die Abbildung 12.1 zeigt die Verlängerung einer zylindrischen Probe, die durch eine äußere Zugspannung verursacht ist.

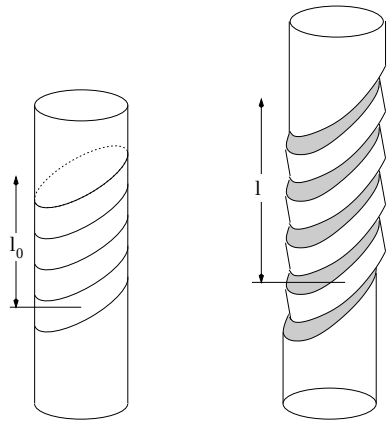


Abbildung 12.1: Eine an eine zylindrische Probe angelegte Zugspannung führt zu einer Verlängerung der Probe in Zugrichtung durch Abgleiten auf zur Zugachse geneigten Ebenen.

Durch die angelegte Zugspannung wird eine irreversible plastische Verformung der Probe (rechts) beobachtet. Die Dehnung kann makroskopisch gemessen werden. Die Scherspannung τ in dieser Gleitebene verursacht die Scherung γ. Will man den Gleitvorgang versetzungstheoretisch verstehen, so muß man die Meßgrößen auf das Gleitsystem beziehen.

12.1 Das Schmidsche Schubspannungsgesetz

Die plastische Verformung setzt ab der Streckgrenze ein. Selbst innerhalb eines Materials kann sie verschiedene Werte zeigen, wenn die Belastung in verschiedenen Richtungen anliegt. Dies wird durch Peach-Koehler erklärt, da plastische Verformung prinzipiell nichts anderes ist, als der Beginn der massiven Versetzungsbewegung. Eine Versetzung bewegt sich infolge einer Kraft, die in der Gleitebene in Richtung des Burgers Vektors (Gleitrichtung) auf sie wirkt. Daher ist die resultierende Schubspannung im Gleitsystem relevant und nicht die anliegende Zugspannung. Die resultierende Schubspannung τ berechnet sich aus der Zugspannung σ als

$$\tau = \sigma \cos\kappa \cdot \cos\lambda = S\sigma \tag{12.1}$$

κ - Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitebenennormale; λ - Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitrichtung; S - Schmid-Faktor.

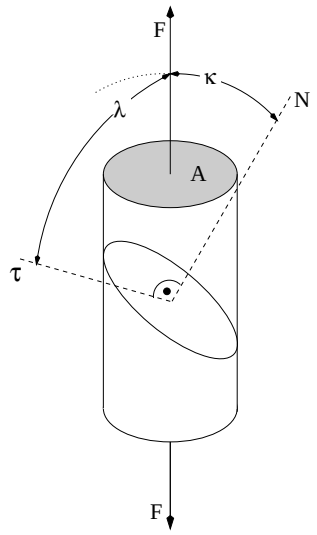


Abbildung 12.2: Zur Definition des Schmidfaktors. Winkelbeziehungen zwischen Zugrichtung, Gleitebenennormalen und Gleitrichtung bei uniaxialem Zug und Einfachgleiten.

Die Definition der Scherspannung ist:

$$\tau = \frac{\text{Scherkraft}}{\text{Fläche}} = \frac{F_{\text{GE}}\text{in GR}}{A_{\text{GE}}}$$

mit $F_{\text{GE}} = F \cos\lambda$ und $A_{\text{GE}} = A/\cos\kappa$ folgt:

$$\tau = \frac{F_{\text{GE}}}{A_{\text{GE}}} = \frac{F}{A}\cos\lambda \cdot \cos\kappa = \sigma \cos\lambda \cdot \cos\kappa \tag{12.1}$$

Abbildung 12.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Die auf eine Versetzung wirkende Kraft hängt nach dem hier Gezeigten von der Lage des Gleitsystems relativ zur Richtung der anliegenden Spannung ab. Gibt es mehr als ein Gleitsystem, so haben die verschiedenen Gleitsysteme unterschiedliche Schmid-Faktoren. Bei gegebener Zugspannung erfährt das Gleitsystem mit dem höchsten Schmid-Faktor die größte Schubspannung. Eine Versetzungsbewegung wird erfolgen, wenn die Kraft auf die Versetzung und damit die resultierende Schubspannung einen kritischen Wert überschreitet. Dieser Wert ist für alle Gleitsysteme der Selbe. Abbildung 12.3 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

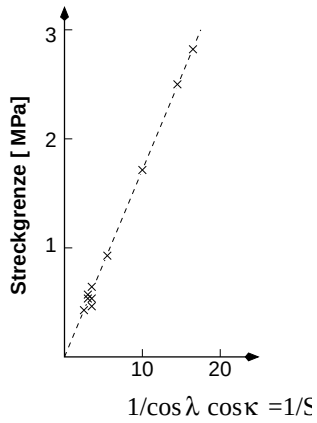


Abbildung 12.3: Zusammenhang zwischen der Streckgrenze und dem inversen Schmid-Faktor. Die resultierende Gerade kennzeichnet die für alle Gleitsysteme identische resultierende Schubspannung.

Für ein Material ist hier die Streckgrenze gegen $1/S$ aufgetragen. Experimentell wird ein linearer Zusammenhang beobachtet. Die Proportionalität wird durch $\tau_0 =$ konst. gekennzeichnet.

Einige Spezialfälle

- **($\boldsymbol{\lambda = 45°; \kappa = 45°}$)** Dies ist die maximal mögliche Schubspannung: $\tau_{\max} = \sigma \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2} = \frac{1}{2}\sigma$
- **($\boldsymbol{\lambda = 0°; \kappa = 90°}$)** Die Gleitrichtung liegt parallel zur angelegten Spannung und die Ebenennormale steht senkrecht zur Zugrichtung GR $\parallel \sigma$, $\vec{n}_{\mathrm{GE}} \perp \sigma \rightarrow S = 0 \rightarrow \tau = 0$. Derartige Konfigurationen führen zu keinerlei Scherspannungen in der Ebene.
- **($\boldsymbol{\lambda = 90°; \kappa = 0°}$)** Der genau gegensätzliche Fall GR $\perp \sigma$, $\vec{n}_{\mathrm{GE}} \parallel \sigma \rightarrow S = 0 \rightarrow \tau = 0$ hat wiederum keine Scherspannung in der Ebene.

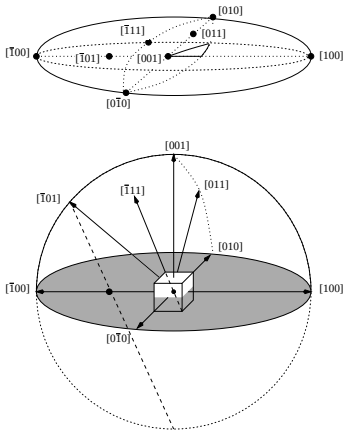
Damit ist der Schmid-Faktor S immer in der Größenordnung

$$0 \leq S \leq 0,5 \tag{12.2}$$

Das Schmidsche Schubspannungsgesetz führt zu den aktiven Gleitsystemen. Dasjenige Gleitsystem mit dem höchsten Schmid-Faktor wird als erstes die kritische Schubspannung erreichen und damit die plastische Verformung tragen. Betrachtet man zum Beispiel das kubische System. Bei einer Orientierung der Zugachse parallel zu irgend einer Orientierung innerhalb des Standarddreiecks der stereographischen Projektion wird nur ein einziges Gleitsystem angeregt. Auf den Symmetralen $(0\ 0\ 1)(\bar{1}\ 1\ 1)$, $(0\ 0\ 1)(0\ 1\ 1)$ und $(0\ \ 1\ \ 1)(\bar{1}\ \ 1\ \ 1)$ haben je zwei Gleitsysteme den gleichen Schmidfaktor (Doppelgleitung). Bei den Eckorientierungen erhält man so viele aktive Gleitsysteme, wie Dreiecke zusammenstoßen, also vier Gleitsysteme für $< 1\ 1\ 0 >$, sechs für $< 1\ 1\ 1 >$ und schließlich acht für $< 1\ 0\ 0 >$ (Mehrfachgleitung). Diese sind (sofern sie auch in Abbildung 12.4 gezeigt sind):

$< \bar{1}\ 1\ 1 >$	$(1\ 1\ 1)[\bar{1}\ 0\ 1]$
	$(\bar{1}\ \bar{1}\ 1)[0\ 1\ 1]$
$< 0\ 1\ 1 >$	$(1\ 1\ 1)[\bar{1}\ 0\ 1]$
	$(\bar{1}\ 1\ 1)[\bar{1}\ 0\ 1]$
$< 0\ 0\ 1 >$	$(\bar{1}\ \bar{1}\ 1)[0\ 1\ 1]$
	$(1\ \bar{1}\ 1)[\bar{1}\ 0\ 1]$
	$(\bar{1}\ \bar{1}\ 1)[1\ 0\ 1]$
	$(1\ \bar{1}\ 1)[0\ 1\ 1]$
	$(\bar{1}\ 1\ 1)[0\ \bar{1}\ \bar{1}]$
	$(1\ 1\ 1)[0\ \bar{1}\ 1]$
	$(\bar{1}\ 1\ 1)[1\ 0\ 1]$
	$(1\ 1\ 1)[\bar{1}\ 0\ 1]$

Stereographische Projektion



Die stereographische Projektion ist eine Abbildung der Oberfläche der Einheitskugel in eine Ebene. Hierbei wird eine Hemisphäre, zum Beispiel die nördliche, auf die Äquatorialebene projiziert. Bei der Projektion werden Verbindungslinien zwischen jedem Punkt auf der nördlichen Hemisphäre und dem Südpol gedacht. Der Durchstoßpunkt am Äquator betimmt die Projektion. Bei Kristallsystemen werden die Ebenenvektoren bis zur Oberfläche der umgebenen Einheitskugel verlängert und anschließend projiziert. Um dies besser zu veranschaulichen, ist nebenstehend die Äquatorialebene im oberen Teil des Bildes erneut wiedergegeben. Ebenfalls ist das Standard Orientierungsdreieck ([0 0 1] - [1 0 1] - [1 1 1]) eingezeichnet.

Die häufigste Anwendung für die stereographische Projektion sind Weltkarten.

In Abbildung 12.4 ist der Achsenpfad der Stabachse mit der Orientierung A im Verlauf der Abgleitung eingezeichnet. Am Rand des Dreiecks werden andere Gleitsysteme spannungsmäßig gleichberechtigt und aktiviert. Dennoch kommt es dort nur selten zur simultanen Betätigung mehrerer Gleitsysteme. Dasjenige Gleitsystem mit der größeren Versetzungsdichte stellt für ein weiteres Gleitsystem ein schwer zu durchschneidendes Versetzungsnetzwerk dar. Erst wenn nach Überschreiten der Symmetralen der Schmidfaktor des zweiten Gleitsystems merklich größer ist, übernimmt dieses System die Gleitung.

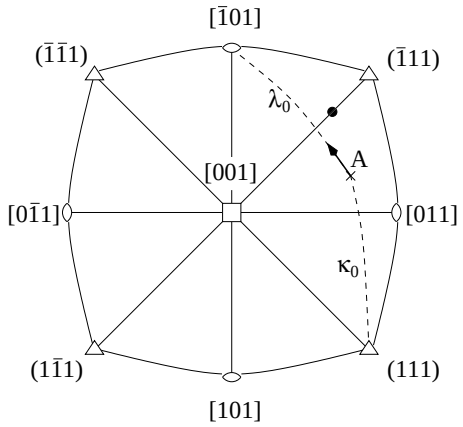


Abbildung 12.4: Stereographische Projektion des Achsenpfades bei $\{111\} < 110 >$-Gleitung.

Das kubisch flächenzentrierte Gitter hat zwölf kristallographisch gleichberechtige Gleitsysteme vom Typ Gleitebene $\{1\ 1\ 1\}$ und Gleitrichtung $< 1\ 1\ 0 >$, wenn auch diese Systeme nicht spannungsmäßig äquivalent sind. Die vier Gleitebenen werden aufgrund ihrer Funktion wie folgt bezeichnet:

- **Hauptgleitebene** H = (1 1 1) bildet mit Gleitrichtung $[\bar{1}\ 0\ 1]$ das Gleitsystem mit dem größten Schmidfaktor S, welches mit der Gleitung beginnt.
- Das **Doppelgleitsystem** D = $(\bar{1}\ \bar{1}\ 1)$ mit der Richtung [0 1 1] ist an der Symmetralen spannungsmäßig gleichberechtigt und wechselt sich nun mit H ab. Die Stabachse pendelt nun um die Symmetrale herum und konvergiert zum Punkt $[\bar{1}\ 1\ 2]$.
- **Quergleitebene** Q = $1\ \bar{1}\ 1)$ enthält ebenfalls die Richtung $[\bar{1}\ 0\ 1]$ wie im System mit der Hauptgleitebene. Damit können Schraubenversetzungen des Hauptgleitsystems von H in Q quergleiten.
- Die **unerwartete Gleitebene** U = $\bar{1}\ 1\ 1)$ mit der Gleitrichtung [1 0 1] wird manchmal bei Ausgangsorientierungen nahe der Symmetralen [0 0 1][0 1 1] im Zugversuch aktiviert.

12.1.1 Die richtige Wahl des Gleitsystems

Um das aktive Gleitsystem zu bestimmem, muß der Schmidfaktor betrachtet werden. Zum Beispiel sei die Kristallorientierung $[\bar{1}\ 2\ 3]$, dann gilt für zwei gewählte Gleitsysteme:

1. $(\bar{1}\ 1\ 1)$ und [1 0 1]

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \bar{1} \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \frac{-1+3}{\sqrt{1^2+2^2+3^2}\sqrt{1^2+0^2+1^2}} = \frac{1}{\sqrt{7}} \\
&= 0.37 \\
&= \cos\lambda \ \rightarrow \ \lambda \approx 68^\circ
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \bar{1} \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{6}{7}} \\
&= 0.92 \\
&= \cos\kappa \ \rightarrow \ \kappa \approx 22^\circ
\end{aligned}$$

$\Rightarrow \quad S \simeq 0.349$

2. (1 1 1) und $[\bar{1}\ 0\ 1]$

$$\begin{pmatrix} \bar{1} \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = = \frac{2}{\sqrt{7}}$$
$$= 0.75$$

$$\begin{pmatrix} \bar{1} \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{4}{\sqrt{14}\sqrt{3}}$$
$$= 0.617$$

$$\Rightarrow \quad S \simeq 0.467$$

Da der Schmidfaktor des zweiten Systems einen höheren Wert aufweist, ist dieses auch das dominante Gleitsystem.

ZUM NACHDENKEN:

- Was kennzeichnet ein Gleitsystem?
- Wie lautet das Schmidsche Schubspannungsgesetz?
- Welches Gleitsystem ist das aktive?

12.2 Kristallreorientierung

Die kristallographische Gleitung ist eine Scherverformung. Bei einem reinen Scherversuch parallel zum Gleitsystem ändert sich die Orientierung nicht. Bei einem einachsigen Zugversuch hingegen muß zusätzlich zur Scherung eine Rotation erfolgen, damit die Probe in Zugrichtung ausgerichtet bleibt. Mit der Verformung ist daher eine **Orientierungsänderung** des Kristalls bezüglich der Zugrichtung verbunden. Der Kristall rotiert derart, daß die Gleitrichtung sich der Zugrichtung nähert. Zur Darstellung in der stereographischen Projektion ist es einfacher, die Rotation der Zugachse relativ zum Kristallgitter zu beschreiben. Danach bewegt sich die Zugachse auf einem Großkreis von ihrer Ausgangsorientierung in die Gleitrichtung.

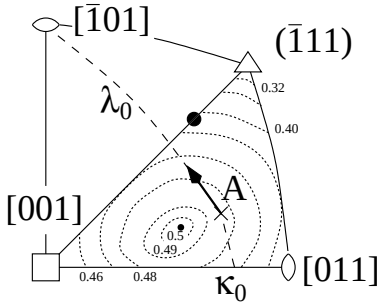


Abbildung 12.5: labelstereoisoStereographische Projektion: Reorientierung der Zugachse unter Zug.

- Bei den Eck-Orientierungen stimmen die resultierende Gleitrichtung mit der Ausgangsorientierung überein. Bei Zugverformung sollte es zu keiner Orientierungsänderung kommen.
- Innerhalb des stereographischen Standarddreiecks hat ein einziges Gleitsystem den höchsten Schmidfaktor. Es herrsche Einfachgleiten vor. Diese Orientierungen sind aber nicht stabil, sie ändern sich im Verlauf der Verformung. Zug-Proben rotieren in Richtung der primären Gleitrichtung, während Druckproben die Orientierung in Richtung der primären Gleitebene ändern.
- Auf der Symmetralen ändert sich die Orientierung zu der Ecke mit absteigenden Schmidfaktor hin.

Erreicht bei der Verformung durch die Orientierungsänderung die Zugachse den Rand des Standarddreiecks, so tritt ein zweites (sekundäres) Gleitsystem auf, wodurch sich die resultierende Gleitrichtung von [$\bar{1}$ 0 1] auf [$\bar{1}$ 1 2] ändert, da [$\bar{1}$ 0 1] + [0 1 1] = [$\bar{1}$ 1 2]. Entsprechend wandert die Orientierung der

Stabachse auf [$\bar{1}$ 1 2] zu, die theoretisch bei unendlich großer Spannung erreicht wird (Ebene {1 1 1}, Richtung < 1 1 0 >).

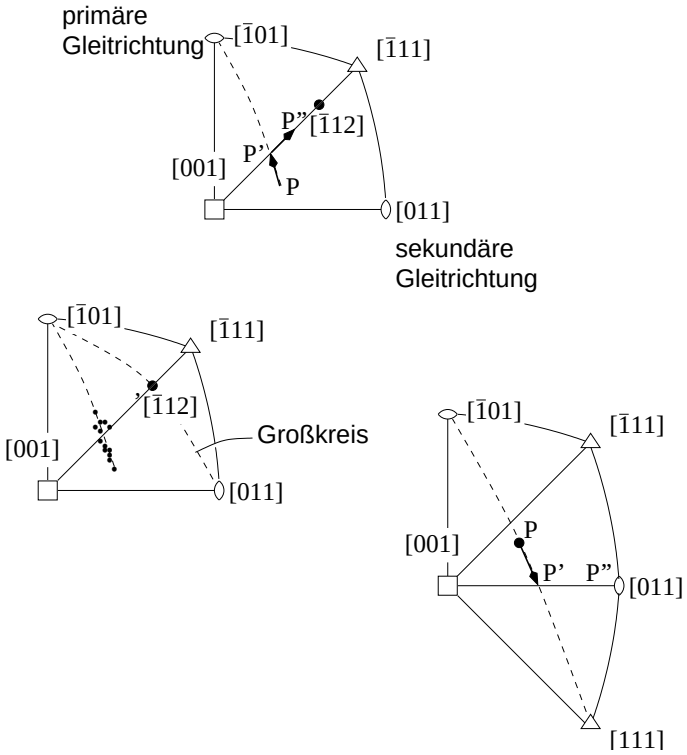


Abbildung 12.6: Orientierungsänderung durch Zugversuch bei Einfachgleitung (beide oberen Bilder, wobei das linke ein Experiment mit Überschwingen darstellt), sowie durch Druckversuch (unteres Bild).

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Orientierung hat den höheren Schmidfaktor [0 0 1], oder [0 1 1]?
- Unter welchen Voraussetzungen kommt es zu Mehrfachgleitung
- Gibt es Orientierungen, die unter Zug nicht geändert werden?

In Abbildung 12.6 ist die Orientierungsänderung im Zug- und Druckversuch dargestellt. Während sich unter Zugbelastung die Orientierung auf dem Großkreis von der Ausgangsorientierung in die Gleitrichtung bewegt [0 1 1][$\bar{1}$ 0 1] folgt die Druckachse dem Großkreis zwischen Ausgangsorientierung und Gleitebenennormale und bewegt sich schließlich auf [0 1 2] zu.

12.3 Scherspannung- Scherdehnungskurven

In Abbildung 12.7 sind τ-γ-Kurven für verschiedene Orientierungen von Kupfer-Einkristallen gezeigt. Diese Kurven unterscheiden sich wohl in ihren Orientierungen (sonst würde dies wohl nicht betont werden :-) aber nicht in ihrem Charakter.

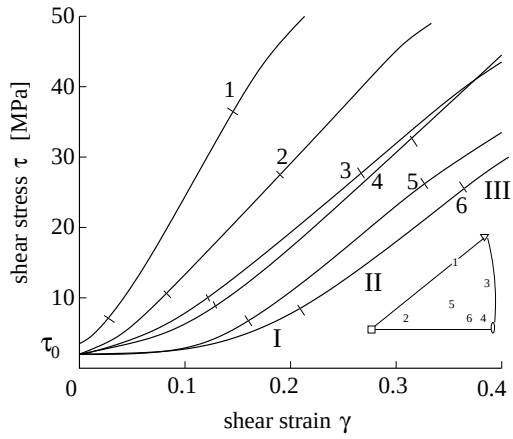


Abbildung 12.7: Verfestigungskurven von Kupfer-Einkristallen verschiedener Orientierungen bei $T = 297$ K (Quelle: J. Diehl, Stuttgart).

Während die Orientierung 1 schon durch Zweifachgleiten gekennzeichnet ist, haben die Orientierungen 2 bis 6 nur ein aktives Gleitsystem. Demzufolge kommt es hier nur zu vernachlässigbarer Kaltverfestigung. Orientierung 1 hingegen zeigt sowohl Kaltverfestigung, als auch einen höheren τ_0-Wert, da Gruppen von nicht parallelen Versetzungen durch den Kristall wandern, wodurch Stufen und Knicke erzeugt werden, die das Material verfestigen.

Die Kurvenform dieser τ-γ-Kurven ist sehr ähnlich, aber nicht identisch. Dies liegt an den unterschiedlichen Kaltverfestigungen durch Mehrfachgleiten, die erst nach unterschiedlicher plastischer Verformung auftritt (Region II). Im Einzelnen:

Region I: Leichtes Gleiten, Einfachgleiten, geringe Kaltverfestigung, große Versetzungsgeschwindigkeit.

Region II: Starke Kaltverfestigung, Doppelgleiten, geringe Versetzungsgeschwindigkeit durch Versetzungsverankerung. Streckgrenze steigt an, Bildung neuer Versetzungen und Erhöhung ihrer Dichte

Region III: Dynamische Erholung, Ausheilung von Versetzungen (durch Quergleiten von Schraubenversetzungen), Zunahme der Versetzungsdichte. In dieser Region wird das Material plastisch verformt.

Die Abgleitung läßt sich aus der mittleren Abgleitlänge L, der Anzahl der Versetzungen und der abgleitenden Fläche $l_1 l_2$ berechnen:

$$\gamma = N \frac{bL}{l_1 l_2}$$

Hierin ist $\rho = \frac{N}{l_1 l_2}$ die Versetzungsdichte. Damit gilt für die Abgleitung $\gamma = \rho b L$ und für die Abgleitgeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \rho b v$. Mit $v = B\tau_{eff}^m$ und der Taylor Rückspannung $\tau_\rho = \alpha G b \sqrt{\rho}$ folgt:

$$\dot{\gamma} = \rho B b \underbrace{(\tau - \alpha G b \sqrt{\rho})}_{\tau_{eff}}{}^m$$

Im Bereich I ist die Versetzungsdichte niedirg und damit sind sowohl τ_{eff} als auch die Versetzungsgeschwindigkeit hoch. Im Bereich II nimmt die Versetzungsdichte zu. Damit nimmt die effektiv wirkende Spannung ab, da die innere Spannung (Taylor) von der Versetzungsdichte abhängt. Um diese wird die äußere Spannung vermindert. Die effektive Spannung ist damit die Spannung, die zur Verfügung steht, um die Versetzungen zu bewegen. Auf den Kurvenverlauf bezogen heißt dies, daß die Ballance zwischen innerer und äußerer Spannung die Scherdehnung maßgeblich bestimmt und zur Bildung der drei Bereiche beiträgt. Der dritte Bereich stellt eine Verringerung der Verfestigung dar uns ist ein Erholungsprozeß. Da er durch die Verformung hervorgerufen wird wird er auch als dynamische Erholung bezeichnet. Rekristallisation und Erhohlung sind Inhalt des folgenden Kapitels und werden daher an dieser Stelle nicht im Detail behandelt.

Zu beachten ist außerdem, daß diese τ-γ-Kurven stark temperaturabhängig sind.

13

Verfestigungsmechanismen

Die Festigkeit eines metallischen Werkstoffes ist immer eng mit den darin enthaltenen Versetzungen verbunden. Es gilt die Bewegung der Versetzungen zu verhindern, um ein Material in seiner Festigkeit zu steigern. Die wichtigsten hierfür herangezogenen Möglichkeiten und Mechanismen werden im nun Folgenden dargestellt.

13.1 Verformung und Verfestigung von Polykristallen

Die Verformung von Vielkristallen ist insofern mit Einschränkungen gegenüber der Verformung von Einkristallen belegt, als daß der Vielkristall mit all seinen unterschiedlich orientierten Körnern sich als Ganzes verformen lassen muß und das, ohne daß er in seine einzelnen Kristallite zerfällt. Dadurch muß jedes Korn an der Verformung teilnehmen und jedes Korn wird dabei auch von den Nachbarkörnern beeinflußt. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Körner werden bei Anlegen einer äußeren Spannung zunächst die Körner gleiten, die ein Gleitsystem mit einem hohen Schmidfaktor aufweisen. In anderen, weniger günstig orientierten Körnern ist die kritische Schubspannung noch nicht erreicht, es ist noch kein Gleitsystem aktiviert worden. Die Verformung eines einzelnen Korns führt also zu einer Formänderung, die von der Umgebung nicht mit getragen wird, weswegen diese unterdrückt werden muß. Dies wiederum führt zu lokalen elastischen Spannungen wodurch schließlich die kritische Schubspannung auch in den Nachbarkörnern erreicht wird. Erst wenn alle Körner sich plastisch verformen ist die Streckgrenze erreicht. Damit kann sich ein Polykristall unter Einwirkung einer äußeren Spannung nur dann makroskopisch verformen, wenn jedes seiner Körner zu einer allgemeinen plastischen Formänderung in der Lage ist. R. von Mieses hat erkannt, daß dies nur dann eintreten kann, wenn fünf unabhängige Gleitsysteme betätigt werden. Kubisch flächenzentrierte Metalle haben zwölf $\{1\ 1\ 1\} < 1\ 1\ 0 >$-Gleitsysteme, wovon in jeder Ebene aber nur zwei von drei Gleitrichtungen voneinander unabhängig sind. Im Zug wird dieser Fall, der fünf unabhängige Gleitsysteme aktiv hat durch einen allgemeinen Spannungszustand erzeugt, der auf dem Gleiten günstiger Körner und der Einwirkung anderer Körner auf diese Gleitebenen beruht. Die Aktivierung der fünf Gleitsysteme erfolgt also spannungskontrolliert.

An dieser Stelle sei noch einmal auf den Sachverhalt hingewiesen, daß die Körner unterschiedlicher Orientierungen und Schmidfaktoren sich gegenseitig beeinflussen. Es ist nicht möglich, nur ein Korn plastisch zu verformen, aber auch bei der Verformung vieler Körner gleichzeitig ist diese nicht homogen.

Damit der Kristall während der Verformung nicht zerbröselt, die Körner aber verschiedene Verformungen aufweisen dürfen, bedarf es sogenannter geometrisch notwendiger Versetzungen an den Korngrenzen. Dieser Begriff wurde von Ashby geprägt. Abbildung 13.1 verdeutlicht die Notwendigkeit dieser Versetzungen. Bei der Verformung eines Polykristalls muß es also geometrisch notwendige Versetzungen geben. Ein Polykristall steht unter Zugspannung, wodurch sich die einzelnen Körner mit verschiedenen aktiven Gleitsystemen unterschiedlich plastisch verformen. Im zweiten Teilbild werden die einzelnen Körner entsprechend ihren Orientierungen und Schmidfaktoren verformt, als ob sie nicht zusammenhängen würden. Hierdurch entstehen Löcher und Bereiche mit Überlapp. Erst die Einführung geometrisch notwendiger Versetzungsanordnungen an den Korngrenzen erlaubt es dann, den Polykristall nahtlos wieder zusammenzuführen. Es ist plausibel, daß die geometrisch notwendigen Versetzungen hauptsächlich in Korngrenznähe liegen, wo die Inkompatibilitätsspannungen wirken, während die nicht gezeigten statistisch gespeicherten Verset-

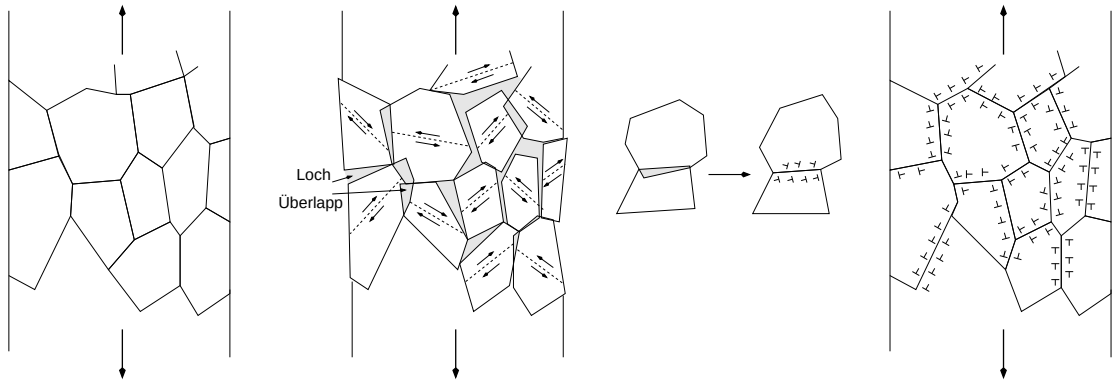


Abbildung 13.1: Veranschaulichung zur Notwendigkeit geometrisch notwendiger Versetzungen. Hypothetisch durch Rotation der Kristallite entstehende Löcher und Überlappe müssen durch Versetzungen ausgeglichen werden.

zungen die Kristalle entsprechend ihren Orientierungen mehr oder weniger homogen erfüllen und dadurch härten.
Wird ein Gleitsystem aktiviert, so werden Versetzungen auf ihm generiert. Die Korngrenzen stellen für die Versetzungen aber unüberwindbare Hindernisse dar, da der Burgers Vektor ein Translationsvektor des Kristalls sein muß, was bei einer geänderten Orientierung des Kristallites nicht möglich ist. Die Fortsetzung der Abgleitung in das Nachbarkorn würde dieses zerstören, was aber nicht passiert. Die Versetzungen stauen sich an der Korngrenze auf. Die Versetzungen stoßen nachfolgende Versetzungen ab, wobei der Abstand der Versetzungen durch die abstoßende Kraft und die äußere Spannung bestimmt wird. Da die abstoßende Kraft mit zunehmender Anzahl von Versetzungen zunimmt, wird auch der Abstand der Versetzungen größer, je weiter diese sich von der Korngrenze entfernen. Die Aufstaulänge ist aber begrenzt und beträgt den halben Korndurchmesser $D/2$, da auf der entgegengesetzten Seite ebenfalls ein Aufstau entsteht.

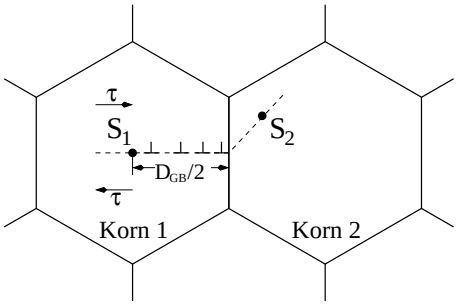


Abbildung 13.2: Erhöhung des Spannungszustandes an einer Korngrenze durch Aufreihung von Versetzungen und Einfluß auf das Nachbarkorn.

Für eine angelegte Schubspannung können eine maximale Anzahl von Versetzungen in der Länge $D/2$ aufgereiht werden von:

$$n = \frac{\pi(1-\nu)}{Gb}\frac{D}{2}\tau$$

Auf die vorderste Versetzung wirkt die äußere Spannung, sowie die Kraft der $(n-1)$ nachfolgenden Versetzungen $\tau_{\text{lok}} = n\tau$. Diese Spannung wirkt auch in das unverformte Nachbarkorn und erhöht damit die in diesem Korn wirksame Spannung in dessen Gleitsystem. Damit wird auch im zweiten Korn eine Schubspannung erzeugt, die größer ist als die kritische Schubspannung, wodurch es zu plastischer Verformung

kommt (wenn $\tau_{\text{lok}} \geq \tau_{\text{krit}}$)

$$\tau \geq \sqrt{\frac{\tau_{\text{krit}} G b}{D\pi(1-\nu)}} = k'_{\text{y}} \frac{1}{\sqrt{D}} \tag{13.1}$$

13.1.1 Verfestigung durch Kornfeinung

Berücksichtigt man noch, daß für sehr große Körner zumindest die kritische Schubspannung τ_0 des Einkristalls für die Verformung erforderlich ist, so ergibt sich die **Hall-Petch-Beziehung** mit $\tau = S\sigma$:

$$\tau = \tau_0 + \frac{k'_{\text{y}}}{\sqrt{D}} \qquad \sigma = \sigma_0 + \frac{k_{\text{y}}}{\sqrt{D}} \tag{13.2}$$

Die Hall-Petch-Beziehung ist die Grundlage der Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung und ist für viele Werkstoffe experimentell bestätigt. k_{y}- Hall-Petch-Konstante.

13.1.2 Umformverfestigung

Aus den Abschnitten über die Passier- und Schneidspannung von Versetzungen kennen wir den Zusammenhang der zur Verformung nötigen Spannung mit der Versetzungsdichte. Es gilt:

$$\tau_{\text{ps}} = \alpha_1 G b \sqrt{\rho_{\text{ps}}}$$

für die Passierspannung, sowie

$$\tau_{\text{s}} = \frac{1}{2} G b \sqrt{\rho_{\text{s}}}$$

für die Schneidspannung von Versetzungen. Wie schon erwähnt, wird die Verfestigung auf der Grundlage von Versetzungen durch die **Taylor-Formel** beschrieben, die sich aus der Addition der beiden oben Genannten ergibt:

$$\tau_0 = \alpha_1 G b \sqrt{\rho_{\text{ps}}} + \frac{1}{2} G b \sqrt{\rho_{\text{s}}} = \alpha G b \sqrt{\rho} \tag{13.3}$$

Durch Kaltverformung kann in einem Material ein deutlicher Zuwachs an Versetzungen erreicht werden, wodurch die Versetzungsdichte steigt. Das Material wird kaltverfestigt. Man bezeichnet dies auch als Umformverfestigung.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie lautet die Hall-Petch-Beziehung?
- Welches ist der dominierende Mechanismus bei der Umformverfestigung?

13.2 Mischkristallverfestigung

Wesentlich wirksamer in Hinblick auf die Festigkeitssteigerung als die Umformverfestigung oder die Verfestigung durch Kornfeinung ist die Mischkristallverfestigung. Wird eine lineare Überlagerung der Festigkeiten von zwei Elementen gemäß ihrer prozentualen Zusammensetzung angenommen, so wird im Experiment ein deutlich über dieser Linie liegender Verlauf der Festigkeit im Mischkristall in Abhängigkeit von der Konzentration beobachtet. In Abbildung 13.3 ist die kritische Schubspannung von Cu-Ni Einkristallen in Abhängigkeit von der Konzentration gezeigt.

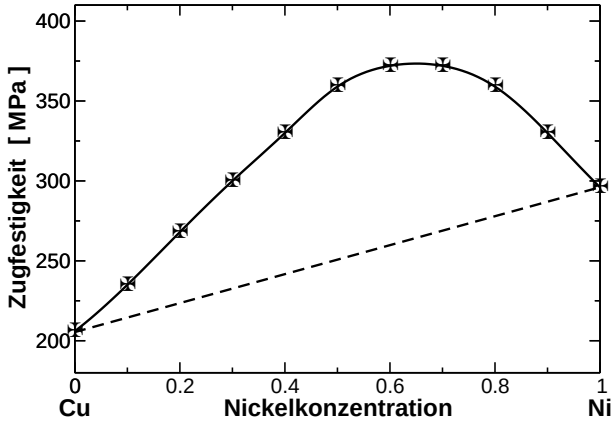


Abbildung 13.3: Kritische Schubspannung von Cu-Ni Einkristallen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Das System Cu-Ni ist im gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar (s. Abb. 4.16). Die Mischkristallverfestigung ist eine Folge der Wechselwirkung der Legierungsatome mit den Versetzungen, die zu der Behinderung der Versetzungsbewegung führt. Diese Wechselwirkung hat unterschiedliche Ursachen. Zunächst einmal gibt es den Einfluß der unterschiedlichen Ionenradien, beziehungsweise Gitterparameter der beteiligten Komponenten. Dieser Einfluß wird auch als **parelastische Wechselwirkung** bezeichnet. Der Einbau von Atomen mit einer anderen Größe in das Kristallgitter erzeugt Druck- oder Zugspannungen, je nachdem, ob das Fremdatom größer oder kleiner ist. Da es an einer Stufenversetzung geweitete und komprimierte Bereiche gibt, wie es in Abbildung 13.4 gezeigt ist, wird die mit der elastischen Verzerrung verbundene Energie der Fremdatome verringert, wenn diese sich an der Versetzung und nicht im ungestörten Gitter aufhalten.

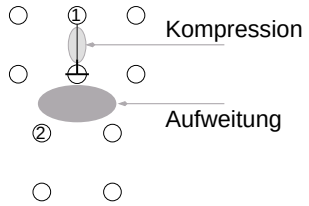


Abbildung 13.4: Kompressions- und Aufweitungszone an einer Stufenversetzung.

Bei der Bewegung der Versetzung (plastische Verformung) müssen die Versetzungen von den Fremdatomen getrennt werden, was aber nur möglich ist, wenn die elastische Energie des Fremdatoms wieder erhöht wird, damit dies im ungestörten Gitter verbleiben kann. Dies wiederum führt zu einer rücktreibenden Kraft auf die Versetzung, die durch eine zusätzliche Spannung überwunden werden muß. Damit ist die kritische Schubspannung eines Mischkristalls gegenüber derjenigen der reinen Matrix erhöht. Diese Wechselwirkung kann wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3}\left(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}+\sigma_{zz}\right) \\ &= -\frac{Gb}{3\pi r}\frac{1+\nu}{1-\nu}\sin\Theta \end{aligned}$$

ΔV - Volumenänderung. $\Delta V = (a(1+\delta))^3 - a^3$, genähert: $\Delta V = 3\Omega\delta$ (wenn $\delta \ll 1$); a - Gitterparameter; $\delta = \frac{da}{dx}\frac{1}{a} = \frac{d\ln a}{dx}$ - Faktor der Gitteränderung; x - Konzentration; r - Abstand zwischen Fremdatom und Versetzung; Ω - Atomvolumen; Θ - Winkel zwischen der Normalen zwischen den Gleitebenen und der Richtung von der Versetzung zum Fremdatom. Damit gilt für die Wechselwirkungsenergie mit der Versetzung im Ursprung:

$$\Delta E^{\mathrm{p}} = p\Delta V\left(3\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \tag{13.4}$$

Hieraus berechnet sich die Wechselwirkungskraft F^{p} in karthesischen (x, y) - Koordinaten:

$$\begin{aligned}
F^{\mathrm{p}} &= -\frac{d\Delta E^{\mathrm{p}}}{dx} = -\frac{d}{dx}\left(-\frac{Gb}{3\pi}\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{x}{x^2+y^2}\right)\Delta V\left(3\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \\
&= \frac{d}{dx}\left(\frac{Gb}{\pi}\Delta V\frac{x}{x^2+y^2}\right) \\
&= \frac{Gb}{\pi}\Delta V\frac{d}{dx}\left(\frac{x}{x^2+y^2}\right) \qquad \left|\frac{d}{dx}\left(\frac{x}{x^2+y^2}\right) = \frac{x^2+y^2-2x^2}{(x^2+y^2)^2}\right. \\
&= \frac{Gb}{\pi}\Delta V\frac{y^2-x^2}{(x^2+y^2)^2} \qquad (13.5)
\end{aligned}$$

F^{p} ist am größten, wenn $x = y/\sqrt{3}$ ist, wobei $y = b/\sqrt{3}$ (halber Gleitebenenabstand im kfz-Gitter).

$$\begin{aligned}
F^{\mathrm{p}}_{\max} &= \frac{Gb}{\pi}\Delta V\frac{\frac{b^2}{3}-\frac{b^2}{9}}{\left(\frac{b^2}{9}+\frac{b^2}{3}\right)^2} \\
&= \frac{9}{8}\frac{G}{b\pi}\Delta V
\end{aligned}$$

ΔV läßt sich nun vereinfacht darstellen, wenn man berücksichtigt, daß das Gitter in alle Richtungen gleichermaßen gestaucht oder gedehnt wird: $\Delta V = a^3(1+\delta)^3 - a^3$

$$\begin{aligned}
F^{\mathrm{p}}_{\max} &= \frac{9}{8}\frac{G}{b\pi}\left[a^3(1+3\delta^2+3\delta+\delta^3)-a^3\right] \\
&= \frac{9}{8}\frac{G}{b\pi}\left[a^3(3\delta^2+3\delta+\delta^3)\right] \\
&= \frac{9}{8}\frac{G}{b\pi}\left[3a^3\delta^2+3a^3\delta+a^3\delta^3\right]
\end{aligned}$$

da $\delta \ll 1$ und $b \sim a$ gilt folgt:

$$F^{\mathrm{p}}_{\max} \simeq \frac{9}{8}\frac{G}{b\pi}3\delta a^3 \simeq Gb^2|\delta|$$

An dieser Stelle sei noch angemerkt, daß für diese Wechselwirkung ein hydrostatisches Spannungsfeld der Versetzungen vorausgesetzt wird. Schraubenversetzungen haben kein solches Spannungsfeld und daher auch keine parelastische Wechselwirkung mit Fremdatomen. Nur im Fall von nicht isotropen Spannungsfeldern (wie z. B. in $\alpha-$Fe, wo dieses Verzerrungsfeld tetragonal ist) tragen auch Schraubenversetzungen zur parelastischen Wechselwirkung bei.
Die Legierungselemente können darüberhinaus auch einen anderen Schermodul G als die Matrix aufweisen. Da die Energie einer Versetzung dem Schermodul proportional ist, gibt es eine weitere Ursache für die Wechselwirkung von Versetzungen mit Fremdatomen. In diesem Fall spricht man von **dielastischer Wechselwirkung** oder dem Schubmodul-Effekt. Durch den anderen Schubmodul trägt das Volumen, welches vom Fremdatom eingenommen wird, anders zur Gesamtenergie der Versetzung bei und erzeugt deshalb einen Energieunterschied zum reinen Metall. Diese Wechselwirkungsenergie der Linienenergie einer Schraubenversetzung beträgt (ohne Herleitung):

$$\Delta E^{\mathrm{d}} = \frac{Gb^2}{8\pi^2 r^2}\Omega\eta \qquad (13.6)$$

Ω - Atomvolumen, $\eta = \frac{\partial \ln G}{\partial x}\left(= \frac{1}{G}\frac{dG}{dx}\right)$, x - Konzentration. Damit gilt für die maximale Kraft:

$$F^{\mathrm{d}}_{\max} \simeq \frac{1}{20}Gb^2|\eta|$$

Im Vergleich zum parelastischen Fall (E^{p}) fällt E^{d} schneller mit r ab. Dagegen ist $|\eta|$ häufig viel größer als $|\delta|$ ($E^{\mathrm{p}} \propto 1/r$, $E^{\mathrm{d}} \propto 1/r^2$).

Schließlich hängt die Stapelfehlerenergie von der Zusammensetzung ab, man spricht in diesem Fall von **chemischer Wechselwirkung**. Die Stapelfehlerenergie nimmt für gewöhnlich mit zunehmender Fremdkörperkonzentration ab. Mit abnehmender Stapelfehlerenergie erhöht sich die Aufspaltungsweite der Teilversetzungen, wodurch diese schwerer wieder zusammengeführt werden können, wenn die Versetzung durch den Kristall bewegt werden soll. Die Gesamtenergie verringert sich. Fremdatome wandern bevorzugt zu den Versetzungen, um durch Konzentrationserhöhung die Stapelfehlerenergie zu verringern.

13.2.1 Kritische Schubspannung bei Mischkristallverfestigung

Die Erhöhung der kritischen Schubspannung durch Mischkristallverfestigung ergibt sich wie folgt: Die rücktreibende Kraft $F_{\max} = F^{\mathrm{p}}_{\max} + F^{\mathrm{d}}_{\max}$ muß durch eine Erhöhung der kritischen Schubspannung τ_c kompensiert werden. Nach Peach-Koehler gilt:

$$F_{\max} = \Delta\tau_c \vec{b} l_{\mathrm{F}}$$

l_{F} - Fridel-Abstand, dies ist nicht einfach der mittlere Abstand der Fremdatome, sondern die Strecke, die eine Versetzung zwischen diesen Fremdatomen (=Haltepunkten) zurücklegt. Die Versetzungslinie ist keine Gerade, sondern verhält sich unter dem Einfluß einer äußeren Spannung flexibel und baucht aus. Dieses Ausbauchen ist von der Schubspannung abhängig und um so stärker ausgeprägt, je größer diese ist. Mit zunehmender Ausbauchung steigt aber auch die Wahrscheinlichkeit, auf dem Weg ein weiteres Fremdatom 'einzufangen'. Die Fridel-Länge beträgt:

$$l_{\mathrm{F}} = \left(\frac{6G}{\Delta\tau_c x_{\mathrm{F}} b}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{13.7}$$

x_{F} - Fremdatomkonzentration in der Gleitebene entlang der Versetzungslinie ($= xb^2$) x - Volumenkonzentration.

ZUM NACHDENKEN:

- Was sind die dielastische und parelastische Wechselwirkung?
- Wie verhalten sie diese beiden im Vergleich zueinander?
- Wie lautet die Peach-Köhler-Gleichung und welchen Zusammenhang beschreibt sie?

$$F_{\max} \underbrace{=}_{E^{\perp}_{el}=\frac{1}{2}Gb^2} \Delta\tau_c b \left(\frac{3Gb^2}{\delta\tau_c x b^3}\right)^{\frac{1}{3}} = \Delta\tau_c^{\frac{2}{3}} b^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3G}{x}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\begin{aligned} F^{\frac{3}{2}}_{\max} &= \Delta\tau_c b\sqrt{\frac{3G}{x}} \\ \Delta\tau_c &= \frac{F^{\frac{3}{2}}_{\max}\sqrt{x}}{b\sqrt{3G}} \end{aligned}$$

Der Anstieg der Scherspannung $\Delta\tau_c$ durch Mischkristallhärtung ist proportional zu der Wurzel der Konzentration der Fremdatome

$$\Delta\tau_c \propto \sqrt{x} \tag{13.8}$$

Mit $F_{\max} = F^{\mathrm{p}} + F^{\mathrm{d}}$ folgt:

$$\begin{aligned} \Delta\tau_c &= \frac{(Gb^2)^{\frac{3}{2}}(|\delta| + \frac{1}{20}|\eta|)^{\frac{3}{2}}\sqrt{x}}{b\sqrt{3G}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} Gb^2\sqrt{x}(|\delta| + \frac{1}{20}|\eta|)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Die Zunahme der Scherspannung mit der Wurzel der Konzentration der Fremdatome ist in Abbildung 13.5 für verschiedene substitutionelle Mischkristalle gezeigt.

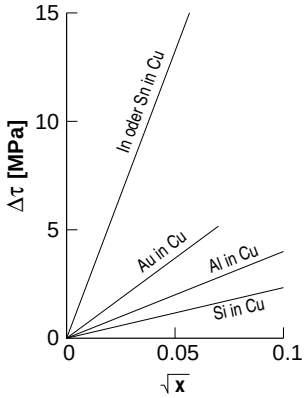


Abbildung 13.5: Scherspannung verschiedener substitutioneller Mischkristalle in Abhängigkeit von der Wurzel der Konzentration.

13.3 Dispersionshärtung

Enthält ein Metall nichtmetallische Einschlüsse, wie zum Beispiel Oxide, dann können diese festigkeitssteigernd wirken. Oxide werden oft auch bewußt der Schmelze zugesetzt, um eine Kornfeinung zu erreichen. Der Grund für die Festigkeitssteigerung ist die Verhinderung der Versetzungsbewegung durch die eingebetteten Partikel hindurch. Der einzige mögliche Verformungsmechanismus besteht darin, daß die Versetzungen die Hindernisse umgehen müssen.

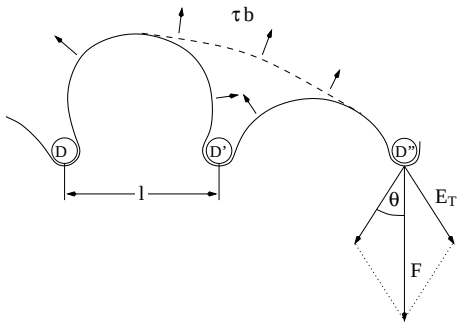


Abbildung 13.6: .

Ähnlich, wie bei der Frank-Read-Quelle wird hier ein Mechanismus entwickelt, bei dem ab einer bestimmten kritischen Spannung die Versetzung ein Hindernis überwinden kann. Gemäß Abbildung 13.6 sind D, D' und D" Punkte, die die Versetzung festhalten. Es wirken zwei Kräfte, zum einen die Kraft des Hindernisses und zum zweiten diejenige, die mit der Linienenergie der Versetzung verbunden ist. Letztere ist als $1/2Gb^2$ definiert. Gemäß Abbildung 13.6 berechnet sich die Linienenergie zu:

$$F = 2E_{\mathrm{T}} \cos \Theta$$

Diese Kraft steht mit der von außen angelegten Spannung, die sich gemäß Peach-Koehler ($F = \tau bl$) zu Folgendem ergibt:

$$F = 2E_{\mathrm{T}} \cos \Theta = \tau bl$$

l - mittlerer Abstand zwischen zwei Haltepunkten. Die maximale Kraft wird dann eintreten, wenn die Versetzungslinie zu Halbkreisen ausgebaucht ist ($\cos \Theta = 0$). Wenn das Spannungsfeld größer wird, kann der Prozeß nicht mehr gestoppt werden, da die Krümmung der Versetzungslinie von nun an kleiner ist als in der Halbkreiskonfiguration. Wie bei der Frank-Read-Quelle fallen die Versetzungslinien zusammen,

wodurch die Versetzung das Hindernis umgangen hat und einen Versetzungsring um das Hindernis zurück läßt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 13.7 gezeigt.

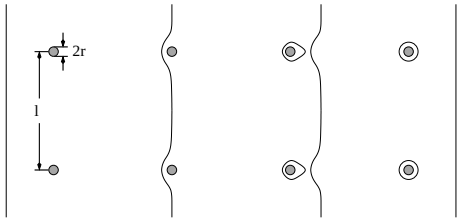


Abbildung 13.7: .

Die Spannung, die zur Erzeugung einer äquivalenten Frank-Read-Quelle benötigt wird, ist:

$$\tau_{\mathrm{FR}} = \frac{2E_{\mathrm{T}}}{bl}0\frac{2Gb^2}{2bl} = \frac{Gb}{l}$$

Der Abstand der Haftzentren ist mit der Mikrostruktur verbunden. Die Versetzungsdichte ist über $l \approx \frac{1}{\sqrt{\rho}}$ mit l verbunden. Durch feine, sowie fein verteilte Partikel der zweiten Phase kann eine hohe Festigkeitssteigerung erreicht werden.

$$\tau_{\mathrm{OR}} = \frac{Gb}{l} \tag{13.9}$$

τ_{OR} wird als Orowanspannung für das Überwinden von Partikeln bezeichnet. Im Wesentlichen wird damit die Versetzungsbewegung durch den Partikelabstand bestimmt.
Dieser mittlere Abstand von Partikeln in der Gleitebene wird nun wie folgt bestimmt: Der Volumenanteil der Dispersoide beträgt: $f = \frac{4}{3}\pi r^3 N$ mit N - Anzahl der Teilchen pro Einheitszelle; l - Abstand der Partikel in der Gleitebene $l = \frac{1}{\sqrt{N_{GP}}}$. Alle Teilchen, die im Band $4r$ um diese Gleitebene liegen, werden von ihr geschnitten, wie es Abbildung 13.8 verdeutlicht.

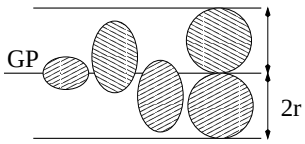


Abbildung 13.8: .

Also gilt:

$$N_{\mathrm{GP}} = 4rN$$

$$l = \frac{1}{\sqrt{4rN}} = \frac{1}{\sqrt{4r\frac{3f}{4\pi r^3}}} = \frac{r}{\sqrt{\frac{3f}{\pi}}} \simeq \frac{r}{\sqrt{f}}$$

$$\tau_{\mathrm{OR}} \simeq \frac{Gb\sqrt{f}}{r} \tag{13.10}$$

Es ist leicht, den Partikeldurchmesser zu bestimmen und von der Probenherstellung kennt man den Anteil der Phase. Gemäß Gleichung 13.10 kann also der Verfestigungseffekt von Dispersoiden berechnet werden. Feine Dispersoide sind bei gegebenem Volumenanteil der Dispersoide effektiver bezüglich der Festigkeitssteigerung. Kaltverfestigung in Materialien, die Dispersoide enthalten, ist sehr viel effizienter, verglichen mit solchen, die keine Dispersoide enthalten, da durch die Versetzungsringe um die Dispersoide starke Spannungsfelder aufgebaut werden. Eine folgende Versetzung braucht damit eine höhere Spannung, um das Teilchen mit dem darum liegenden Versetzungsring zu umgehen, als die erste Versetzung.

13.4 Ausscheidungsverfestigung

Ausscheidungen entstehen, wenn ein homogener Mischkristall abgekühlt wird, wodurch der Zustand im Phasendiagramm eine Phasengrenzlinie überschreitet. Von nun an sollte der Kristall in einem zweiphasigen Zustand vorliegen. Gezielt werden Ausscheidungen hergestellt, indem der homogene Mischkristall zunächst abgeschreckt wird, wodurch er als homogener Mischkristall auch bei tieferen Temperaturen weiterhin vorliegt, obwohl das zugrunde liegende Phasendiagramm bei diesen tiefen Temperaturen eigentlich einen zweiphasigen Zustand vorgibt. Die Diffusion reicht an dieser Stelle nicht aus, um den Mischkristall zu entmischen. Bei einer anschließenden Wärmebehandlung bei mittleren Temperaturen ist die Diffusion erhöht und der Mischkristall kann in die beiden durch das Phasendiagramm vorgegebenen Phasen separieren. Die so entstandenen Ausscheidungen sind durch Phasengrenzen von der Matrix getrennt. In Abbildung 13.9 ist ein möglicher Weg gezeigt, um Ausscheidungen eines nominellen Sn − 70at. − %Pb Mischkristalls zu erzeugen.

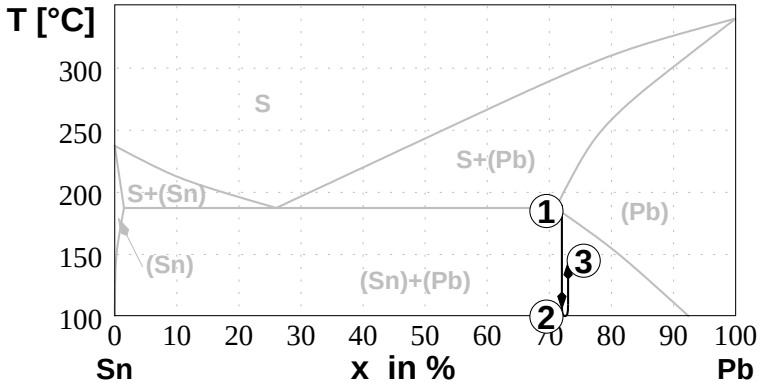


Abbildung 13.9: Möglicher Weg einen Sn − 70at. − %Pb Mischkristall gezielt auszuscheiden. Bei (1) wird der Mischkristall homogenisiert und zu (2) abgeschreckt. Eine anschließende Wärmebehandlung bei (3) führt zur Ausscheidung einer Phase (hier (Sn) im (Pb)-Mischkristall).

Die Phasengrenze zwischen Ausscheidung und Matrix kann nun sowohl inkohärent, als auch semi-kohärent oder teilkohärent sein. Inkohärente Phasengrenzen wirken auf Versetzungen wie unüberwindbare Korngrenzen. Aus diesem Grund sind inkohärente Phasengrenzen in Hinblick auf die Festigkeitssteigerung genauso effektiv, wie Partikel oder Dispersoide. Allerdings sind in der Regel die bei hohen Temperaturen gebildeten Ausscheidungen sehr groß, wodurch sie zur Erzielung hoher Festigkeiten nicht geeignet sind. Kohärente, oder teilkohärente Phasengrenzen sind derart, daß Versetzungen sich durch sie hindurch bewegen können, da sich die kristallographischen Ebenen mit leichter Verzerrung über die Phasengrenze hinweg fortsetzen. Hierfür müssen Haltekräfte der Ausscheidungen, die auf die Versetzung wirken, überwunden werden. Dabei sind zunächst die bereits besprochenen parelastische und dielastische Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Die parelastische Wechselwirkung nimmt mit steigender Größe der Ausscheidungen zu. Es gilt:

$$F^{\mathrm{p}}_{\max} = Gb|\delta|r \; ; \qquad F^{\mathrm{d}}_{\max} = Gb^2|\eta| \tag{13.11}$$

Bewegt sich eine Versetzung durch eine kohärente Ausscheidung, so wird das Teilchen abgeschert, weil die Versetzung die Atome auf der einen Seite der Gleitebene verschiebt. Dies ist in Abbildung 13.10 dargestellt.

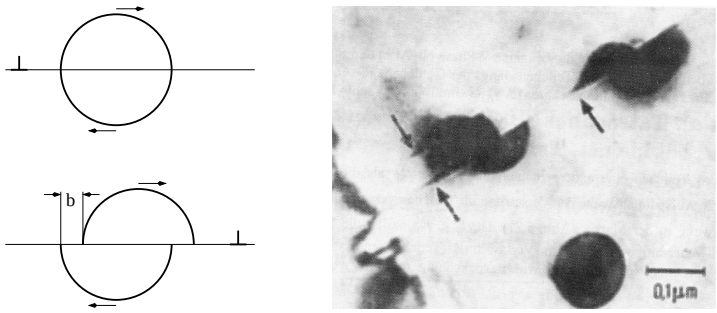


Abbildung 13.10: .

Durch das Abscheren entstehen zusätzliche Phasengrenzflächen, deren Energie beim Schneiden des Teilchens durch die angelegte Spannung aufgebracht werden muß. Die entsprechende Kraft auf die Versetzung ist mit der spezifischen Grenzflächenenergie γ_{p} gekoppelt durch:

$$F^{\mathrm{s}} = \gamma_{\mathrm{p}} r$$

wobei hier ein Geometriefaktor vernachlässigt wurde.
Ist das Teilchen geordnet, so wird beim Schneiden des Teilchens längs der Gleitebene die Ordnung zerstört, es entsteht eine Antiphasengrenze. Der Wechsel von Phasen- zu Antiphasengrenze durch Abscheren eines Teilchens ist in Abbildung 13.11 schematisch skizziert.

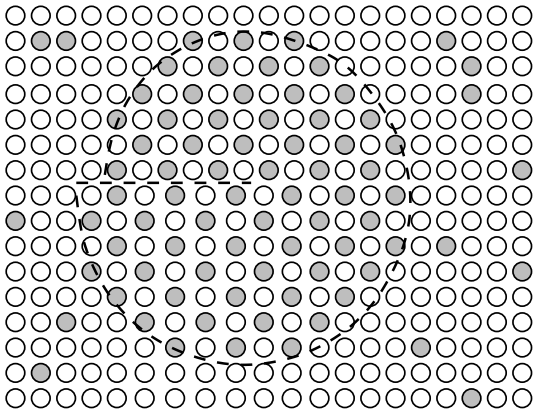


Abbildung 13.11: Entstehung einer Antiphasengrenze in einem geordneten Teilchen durch Abscheren.

Damit muß zum Abscheren des Teilchens zusätzlich die Energie der Antiphasengrenze γ_{APG} aufgebracht werden

$$F^{\mathrm{APG}} = \gamma_{\mathrm{APG}} r$$

Darüberhinaus hat das Teilchen in der Regel eine andere Stapelfehlerenergie als die Matrix. Damit ist die Aufspaltungsweite der Versetzung im Teilchen verschieden von der in der Matrix. Ist diese im Teilchen kleiner, so spaltet die Versetzung im Teilchen in Teilversetzungen auf. Beim Verlassen des Teilchens müssen diese wiederum zusammengeführt werden, was mit einem Mehraufwand an Energie verbunden ist. Im umgekehrten Fall muß eine zusätzliche Kraft aufgebracht werden, um die Versetzung überhaupt in das Teilchen hineinzubekommen.
Bei nicht geordneten Teilchen spielt die Antiphasengrenze keine Rolle, damit auch F^{APG}. Sieht man vom dielastischen Beitrag ab, so nehmen alle Kräfte mit der Ausscheidungsgröße zu. Daher kann man eine parelastische Kraft einführen, deren Proportionalitätskonstante eine Grenzflächenenergie ist.

$$Gb|\delta| = \gamma_0$$

13.4.1 Die kritische Scherspannung beim Schneiden von Teilchen

Da nun die wesentlichen Kräfte proportional zu r sind, kann man schreiben

$$F_{\max} = \tilde{\gamma} \cdot r$$

Andererseits kann diese Kraft auch gemäß der Peach-Koehler-Gleichung beschrieben werden

$$F_{\max} = \Delta\tau_c b l_{\mathrm{F}}$$

$\Rightarrow$

$$\Delta\tau_c = \frac{F_{\max}}{b l_{\mathrm{F}}} = \frac{\tilde{\gamma}\, r}{b l_{\mathrm{F}}} = \frac{\tilde{\gamma}^{\frac{3}{2}}}{b} \frac{\sqrt{rf}}{\sqrt{6E_{\mathrm{el}}^{\perp}}} = \frac{\tilde{\gamma}^{\frac{3}{2}}}{b^2} \sqrt{\frac{rf}{3G}} \tag{13.12}$$

Die Spannung $\Delta\tau_c$ zum Durchschneiden der Teilchen nimmt also mit $\sqrt{fr}$ zu. Sie kann jedoch nicht größer als die Orowan Spannung werden, denn dann kann die Versetzung das Hindernis leichter umgehen, als schneiden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 13.12 dargestellt.

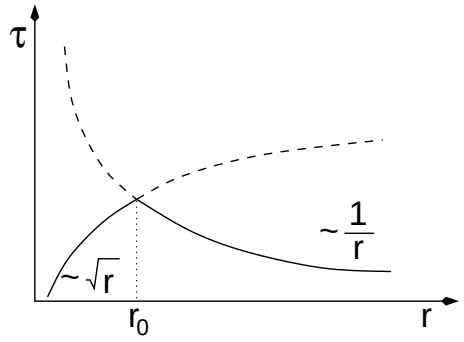


Abbildung 13.12: Veränderung der Festigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

Es ist daher leicht einzusehen, daß es eine Teilchengröße r_0 gibt, bei der eine maximale Festigkeit erzielt werden kann, nämlich

$$\Delta\tau_c = \tau_{\mathrm{OR}}$$

Durch Vergleich von $\Delta\tau_c = \frac{\tilde{\gamma}^{\frac{3}{2}}}{b^2}\sqrt{\frac{rf}{3G}}$ und $\tau_{\mathrm{OR}} = \frac{Gb\sqrt{f}}{r}$ erhält man

$$r_0 = \frac{Gb^2}{\tilde{\gamma}} \sqrt[3]{3} \tag{13.13}$$

Die Einstellung der Teilchengröße r_0 ist das Ziel der Aushärtung. Es bleibt anzumerken, daß r_0 nicht vom prozentualen Anteil der ausgeschiedenen Phase abhängt.

13.4.2 Aushärtung von Legierungen

Ein wichtiges Verhalten zur Festigkeitssteigerung ist das Aushärten von Legierungen. Die Grundlage der Festigkeitssteigerung durch Aushärten liegt in der durch Ausscheidung gewonnenen zweiten Phase. Bei der Ausscheidung ist das zugrundeliegende Phasendiagramm von besonderer Bedeutung. Generell gilt, daß man einen großen Festigkeitsanstieg durch eine hohe Auslagerungstemperatur erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen steigt die Härte langsamer aber stetig an, bis ein Plateauwert erreicht wird. Es wird zunächst eine kohärente und später teilkohärente metastabile Phase ausgeschieden und nicht eine inkohärente Phase. Diese wird erst bei höheren Temperaturen ausgeschieden. Nach dem Plateauwert der Härte wird hierdurch ein weiterer Härteanstieg beobachtet, der ein Maximum zeigt. Bei noch höheren

Temperaturen werden Plateau und Maximum schneller erreicht, liegen aber bei geringeren Werten. Dieses Absenken der Härtewerte liegt darin begründet, daß die Anzahl der ausgeschiedenen Phasen geringer ist.

Bleibt wegen der niedrigen Temperatur die Aushärtung auf die erste Stufe beschränkt, so spricht man von **Kaltaushärtung**. Erst bei höheren Temperaturen erhält man auch die zweite Stufe. Dies wird als **Warmaushärtung** bezeichnet. Sie ist im Wesentlichen auf die Ausbildung der inkohärenten Ausscheidungsphase zurückzuführen.

Durch Vergröberung der Ausscheidungen bei längeren Glühzeiten (Ostwald-Reifung) kommt es zur Vergröberung der Teilchen, zu einer zahlenmäßigen Verringerung und zu einer Festigkeitsabnahme, weil die Ausscheidungen von den Versetzungen mit dem Orowan Mechanismus leichter umgangen werden können. Diesen Effekt nennt man **Überalterung**.

Der Härtungseffekt ist optimal, wenn der Teilchenabstand möglichst klein ist und die Ausscheidungen homogen im Kristall verteilt sind. Dies wird als kontinuierliche Ausscheidung bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden inkohärente oder diskontinuierliche Ausscheidungen häufig an Gitterfehlern, wie Versetzungen, oder Korngrenzen gebildet. Bleibt die Ausscheidung auf die Gebiete um die Gitterfehler beschränkt, werden die mechanischen Eigenschaften oft nur unzureichend verbessert.

Damit können die vorgestellten Festigungsmechanismen zusammengefaßt werden:

Umformverfestigung	Versetzungsdichte	$\tau \propto \sqrt{\rho}$
Phasengrenzhärtung	Kornfeinung	$\tau \propto \frac{1}{D}$
Mischkristallverfestigung	Fremdatomkonzentrationserhöhung	$\tau \propto \sqrt{x}$
Ausscheidungs- und Dispersionsverfestigung	feine inkohärente Phasen	$\tau \propto \sqrt{r}$ oder $\tau \propto \frac{1}{r}$

Zum Nachdenken:

- Von welcher Größe hängt die für das Überwinden von Teilchen nötige Spannung ab?
- Wie groß ist die Schneidspannung?
- Welcher Parameter bestimmt, ob ein Teilchen umgangen, oder geschnitten wird?
- Wie ist die Partikelgröße zu wählen, um einen maximalen Beitrag zur Festigkeit aufgrund der Teilchenverfestigung zu bekommen?
- Welche festigkeitssteigernde Mechanismen gibt es und welches sind ihre wesentlichen Merkmale?

14

Auswirkungen von Wärmebehandlungen

Mit der plastischen Verformung eines Werkstoffs wird die Anzahl und die Dichte von Gitterfehlern, insbesondere der Versetzungen, erhöht. Damit wird auch die innere Energie des Werkstoffs vergrößert, und gleichzeitig wird der Gefügezustand mehr und mehr instabil. In diesem Zustand bedingt eine Wärmebehandlung - also eine Temperaturerhöhung - einen Abbau der inneren Energie, indem die Struktur der Gitterfehler verändert wird. Dies geschieht vor allem durch Umordnung oder Beseitigung der in das Material eingebrachten Versetzungen, wobei die Bewegung der Versetzungen thermisch aktiviert ist. Durch die Wärmebehandlung im Anschluß an eine plastische Verformung wird die Mikrostruktur verändert und damit die mechanischen Eigenschaften beeinflußt, wohingegen die physikalischen Eigenschaften oft nur wenig beeinflußt werden.

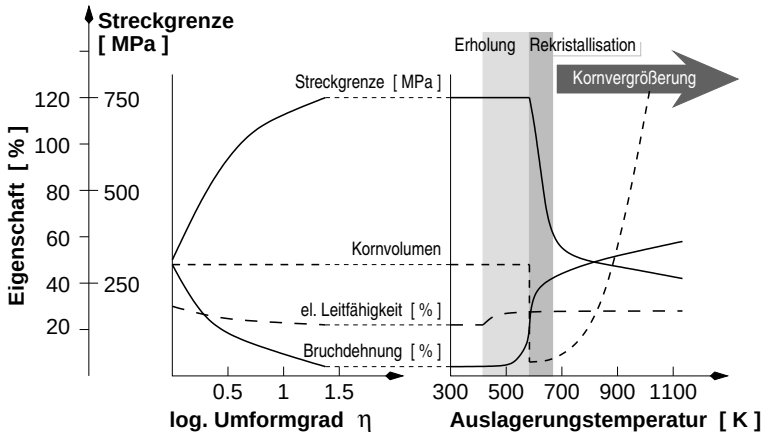


Abbildung 14.1: Auswirkung von Kaltverformung und Anlaßtemperatur auf die Streckgrenze, das Kornvolumen, die elektrische Leitfähigkeit und die Bruchdehnung.

Betrachtet man die Festigkeit als Funktion der Temperatur, bei der die Wärmebehandlung stattfindet, so können drei Bereiche ausgemacht werden. Im unteren Temperaturbereich ändert sich die Festigkeit nur wenig. Bei mittleren Temperaturen wird ein starker Abfall der Festigkeit beobachtet, der bei hohen Temperaturen wieder stark nachläßt. Die drei Bereiche des Festigkeitsverlustes haben verschiedene Ursachen und werden daher grundsätzlich in Erholung (niedrige Temperatur), Rekristallisation (mittlere Temperatur) und Kornwachstum (hohe Temperatur) eingeteilt. Die Abbildung 14.1 zeigt zusätzlich die Änderung der Bruchdehnung, der Korngröße und des elektrischen Widerstandes, sowohl in Abhängigkeit vom Umformgrad, der während der vorausgehenden Verformung erreicht wird, als auch von der Temperatur der Wärmebehandlung. Mit zunehmender Verformung nimmt die Streckgrenze zu und die Bruchdehnung ab. Gleichzeitig verringert sich die Leitfähigkeit. Während der anschließenden Wärmebehandlung nimmt die Streckgrenze ab und in gleichem Maße die Bruchdehnung zu. Die Leitfähigkeit wird durch die Wärmebehandlung verbessert, wobei der Anteil der Gitterfehlstellen am elektrischen Widerstand stark abnimmt und sogar verschwinden kann. Während der Rekristallisation nimmt die Korngröße ab, die im weiteren

Verlauf (Kornwachstum) jedoch stark zunimmt.
Im Folgenden sollen die Begriffe zusammenfassend erklärt werden:

- Die **Kristallerholung** ist durch das Ausheilen nulldimensionaler Gitterfehler sowie von Versetzungen gekennzeichnet. Die Erholung läuft damit so lange ab, wie diese Gitterfehler in Nicht-Gleichgewichtskonzentration vorhanden sind.

- Der Vorgang der **Rekristallisation** wird im üblichen Sprachgebrauch sehr weit gefaßt, indem alle Prozesse einbezogen werden, die während der Wärmebehandlung zu einer Neubildung des Gefüges führen. Insbesondere zählen hierzu die Prozesse der Korngrenzenbewegung, sowie alle Prozesse, die zu einer Verringerung der inneren Energie des Kristallverbundes führen. Damit ist die Rekristallisation als Neubildung des Korngefüges grundsätzlich von der Erholung zu unterscheiden. Sie vollzieht sich durch die Bildung von Großwinkelkorngrenzen und deren Bewegung. Hierbei wird die durch die Verformung hervorgerufene Struktur beseitigt.

- Man spricht von **primärer Rekristallisation**, wenn sie durch die im Material gespeicherte Versetzungsenergie angetrieben wird. Dieser Vorgang ist durch eine Keimbildung und das Keimwachstum charakterisiert, da bei der Wärmebehandlung zunächst kleine Körner entstehen, die im weiteren Verlauf wachsen. Da die Versetzungsdichte im Material nicht gleichmäßig, sondern diskontinuierlich von diskreten Körnern ausgehend geändert wird, wird oft auch von **diskontinuierlicher Rekristallisation** gesprochen.

- Wenn die Korngrenzenbewegung stark unterdrückt ist, was zum Beispiel dann der Fall sein kann, wenn das Material sehr stark kaltverformt wurde, so kommt es zu einer starken Erholung, bei der sowohl Klein- als auch Großwinkelkorngrenzen entstehen. Dann tritt die sogenannte **in-situ Rekristallisation** ein, wobei eine Neubildung des Gefüges ohne Wanderung von Großwinkelkorngrenzen stattfindet. Dieser Prozeß erfaßt das Gefüge homogen und wird daher auch als **kontinuierliche Rekristallisation** bezeichnet.

- Im Anschluß an die Rekristallisation nimmt die Korngröße bei Wärmebehandlungen in der Regel weiter zu. Die Korngröße kann dabei auf zwei Arten vergrößert werden. Entweder nimmt die mittlere Korngröße des Gefüges gleichmäßig zu, das heißt einige Körner wachsen auf Kosten kleinerer, wobei die kleine Korngröße aus dem Gefüge verschwindet. Dieser Fall wird als **stetige Kornvergrößerung** bezeichnet.

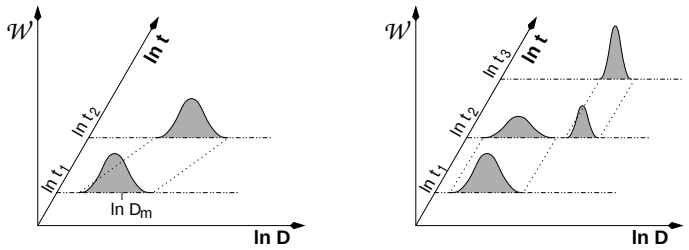


Abbildung 14.2: Verteilung der Korngrößen bei stetiger (links) und unstetiger (rechts) Kornvergrößerung.

- Auf der anderen Seite wird auch der Fall beobachtet, wo einige Körner ein starkes Wachstum zeigen, die anderen Körner ihre Größe aber praktisch nicht verändern. In diesem Fall spricht man von **unstetiger Kornvergrößerung** oder auch von **sekundärer Rekristallisation**. Die unstetige Kornvergrößerung führt zu größeren Körnern

- Ändern sich während oder nach der sekundären Rekristallisation die Verhältnisse der Oberflächenenergien, so kann erneut diskontinuierliches Wachstum auftreten. Dies wird dann als **tertiäre Rekristallisation** bezeichnet. Die Änderungen im Gefüge sind bei der sekundären und tertiären Rekristallisation im Prinzip gleich, die energetischen Ursachen sind jedoch verschieden. Beobachtet wird die tertiäre Rekristallisation zum Beispiel dann, wenn die Korngröße die kleinste Abmessung

der Probe erreicht hat. Dies kann zum Beispiel die Dicke eines Bleches sein. In diesem Fall kommt die unstetige Kornvergrößerung zum Erliegen

Grundsätzlich wird bei Erholung und Rekristallisation unterschieden, ob diese während der Verformung, oder im Anschluß daran stattfindet. Man unterscheidet zwischen dynamischen (während der Verformung) und statischen (im Anschluß) Vorgängen.
Nachdem nun die wichtigsten Begriffe, die im Zusammenhang mit den Auswirkungen von Wärmebehandlungen stehen, dargelegt wurden, sollen die zu Grunde liegenden Phänomene und die Auswirkungen im Detail erklärt werden.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie verändern sich Streckgrenze und Bruchdehnung bei Wärmebehandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur?

14.1 Kristallerholung

Versetzungen und andere Gitterfehler, die durch das Umformen eines Materials entstehen, sind thermodynamisch instabil, da sie nicht thermisch, sondern mechanisch erzeugt wurden. Damit ist auch das Gefüge und der verformte Zustand prinzipiell instabil. Dennoch bleibt der verformte Zustand bei hinreichend niedrigen Temperaturen erhalten, da die Haltekräfte der Versetzungen größer sind als die durch thermische Aktivierung hervorgerufenen Kräfte. Bei hohen Temperaturen kommt es zum Quergleiten von Schraubenversetzungen, beziehungsweise zum Klettern von Stufenversetzungen, wodurch diese energetisch günstigere Positionen einnehmen können. Versetzungen können zum Beispiel den Kristall verlassen, oder sich gegenseitig auslöschen. Die Versetzungsdichte nimmt bei diesen Vorgängen ab, jedoch verhältnismäßig schwach; es können sich spezielle Muster von Versetzungsanordnungen bilden. Dieser Vorgang wird als Kristallerholung bezeichnet. Genauer spricht man von Erholung erster Ordnung, wenn die Erholung ohne die Bildung von Subkorngrenzen abläuft. Andernfalls wird die Erholung als Erholung zweiter Ordnung oder Polygonisation bezeichnet.
Die Kristallerholung beruht, wie gesagt, auf der Wechselwirkung der Versetzungen untereinander. Dies wird möglich, da das Spannungsfeld der Versetzungen langreichweitig ist. Die Kraft zwischen zwei Stufenversetzungen mit parallelen Burgers Vektoren ist

$$F = \tau b_2 = \frac{G b_1 b_2}{2\pi r(1-\nu)} \cos\Theta \cos 2\Theta$$

Antiparallele Versetzungen ziehen sich gegenseitig an, und wenn sie sich treffen, vereinigen sie sich und löschen sich gegenseitig aus. Befinden sich diese Versetzungen nicht auf derselben Gleitebene, sondern auf parallelen, so kommt es zur Bildung eines Versetzungsdipols, der eine wesentlich geringere Energie hat als die zwei einzelnen Versetzungen. Durch Klettern der Versetzungen kann schließlich auch der Versetzungsdipol ausgelöscht werden.
Da das Spannungsfeld der Versetzungen langreichweitig ist, kommt es auch dann noch zu Wechselwirkungen, wenn die Versetzungen in zwei Gleitebenen liegen, die weiter voneinander entfernt sind.

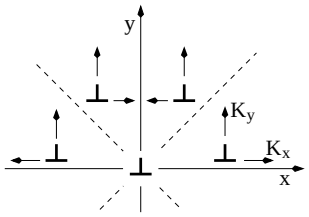


Abbildung 14.3: Kraft auf eine Versetzung, die sich im Spannungsfeld einer weiteren Versetzung und auf einer parallelen Gleitebene befindet.

In der Abbildung 14.3 sind die Kraftkomponenten auf eine Versetzung, die in einer Gleitebene parallel zu der ersten liegt, dargestellt. Beide Versetzungen sollen parallele Burgers Vektoren haben und die Versetzung in der zweiten Ebene befindet sich in dem Bereich, der durch die 45°-Linien gekennzeichnet ist. Es

kommt zu einer Bewegung der Versetzungen, die zu der stabilen Lage führt, in der beide Versetzungen übereinander angeordnet sind. Diese Konfiguration ist energetisch günstiger als die Ausgangslage. Bedeutend wird diese Energieminimierung aber erst dann, wenn viele Versetzungen sich derart übereinander angeordnet haben. Die Reichweite des Spannungsfeldes einer Versetzung wird dann auf den Abstand der Versetzungen herabgesetzt, wodurch die Energie der einzelnen Versetzung minimiert wird.
Die beschriebene Anordnung entspricht der einer symmetrischen Kleinwinkelkorngrenze, genauer einer symmetrischen Kleinwinkelkippkorngrenze. Die Energie dieser Korngrenze läßt sich wie folgt bestimmen: Befinden sich N Versetzungen pro cm in dieser Anordnung, so wird die Energie pro Flächeneinheit zu:

$$\gamma_{\mathrm{KWKG}} = N\left[\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}\ln\frac{r}{2b} + E_{\mathrm{k}}\right] \tag{14.1}$$

In dem Term $r/2b$ von Gleichung 14.1 steckt die Orientierungsdifferenz Θ zwischen den Körnern drin; es gilt ja $\Theta = \frac{b}{r}$; $\frac{1}{r} = \frac{\Theta}{b} = N$.

$$\gamma_{\mathrm{KWKG}} = \Theta(K_1 - K_2 \ln\Theta)$$

mit

$$K_1 = \frac{E_{\mathrm{k}}}{b} - K_2 \ln 2 \qquad \text{und} \qquad K_2 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$$

ZUM NACHDENKEN:

- Was sind die Voraussetzungen damit sich ein Kristall erholen kann?
- Durch welchen Voragng verändert sich das Gefüge bei Kristallerholung?
- Wie verändert sich die Versetzungsdichte bei Kristallerholung?

Mit steigender Zahl der Versetzungen in der Korngrenze wird die Energie pro Versetzung weiter verringert, weswegen auch die Kleinwinkelkorngrenzen bestrebt sind, sich zu vereinigen. Es bilden sich in der Regel netzwerkartige Muster aus Kleinwinkelkorngrenzen, die eine geringere Energie zeigen als die einzelnen Kleinwinkelkorngrenzen. Durch die Vereinigung vieler Kleinwinkelkorngrenzen können schließlich Großwinkelkorngrenzen erzeugt werden.

Bleibt anzumerken, daß diese Betrachtungen genauso für Schraubenversetzungen und gemischte Versetzungen Gültigkeit haben.

14.1.1 Polygonisation

Die Erholung beginnt in den am stärksten verformten Bereichen des Werkstoffs. Diese Bereiche zeigen die größte Versetzungsdichte und damit ist die geringste Energie nötig, um an diesen Stellen die Versetzungsbewegung thermisch zu aktivieren.
Modellmäßig kann der Vorgang der Polygonisation die Entstehung von Kleinwinkelkorngrenzen in einem plastisch gebogenen Kristallstück verdeutlichen. Nach der Biegung des Kristalls wird in dem Kristall ein Überschuß N^+ von Versetzungen beobachtet. Dieser hängt mit dem Krümmungsradius r_{K} gemäß der Nyeschen Beziehung zusammen

$$N^+ = \frac{1}{r_{\mathrm{K}} b}$$

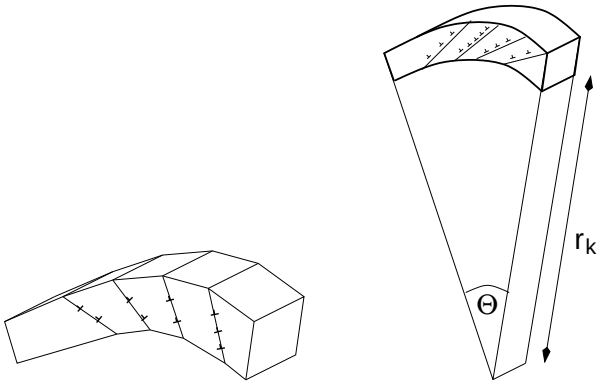


Abbildung 14.4: In einem unter Biegebeanspruchung stehendem Kristall werden Versetzungen in Gleitebenen übereinander angeordnet. Hierdurch entstehen Kleinwinkelkorngrenzen, die sogenannten Polygonisationswände (rechts).

Diese Beziehung erhält man, wenn man die Längen der Ober- und Unterseite des Kristalls vergleicht, die sich genau um die Zahl der durch die Biegung verursachten zusätzlichen Ebenen unterscheiden. Bei der Gleitung bilden die Versetzungen energetisch günstigere Anordnungen, die Kleinwinkelkorngrenzen. Dadurch gehen die zunächst kontinuierlich gebogenen Netzebenen in Polygonzüge über. Die Polygonisation ist damit mit der Bildung von Subkorngrenzen in einem Zusammenhang zu sehen. Die Polygonisation kann durch Laue-Aufnahmen nachgewiesen werden. Das Mosaik der Laue-Reflexe wird schmaler, wenn es zur Polygonisation kommt. Dafür spalten die Reflexe jedoch in mehrere auf, entsprechend der Anzahl der Subkörner, die durch die energetisch günstigere Versetzungsanordnung gebildet werden.

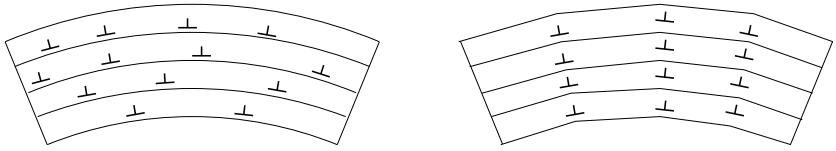


Abbildung 14.5: Die Lage der Versetzungen übereinander ist energetisch günstiger, daher gleiten die Versetzungen zu diesen Positionen und bilden Kleinwinkelkorngrenzen (rechts).

Die Erholung erfolgt durch thermische Aktivierung und benötigt somit keine Inkubationszeit. Damit ist ihre Kinetik von der Rekristallisation grundsätzlich verschieden. Erholung macht sich bei kleinen Glühzeiten sofort bemerkbar und klingt mit der Zeit ab. Im Gegensatz dazu macht sich die Rekristallisation erst später bemerkbar. Sie läuft dann aber in der Regel schnell und vollständig ab.
Im Allgemeinen führen beide Vorgänge zu ähnlichen Eigenschaftsänderungen, wie der Härte. Daher ist besonders bei der Anwendung der Vorgänge und in gleichem Maße bei der Interpretation darauf zu achten, welcher Prozeß mit der beobachteten Änderung einer Eigenschaft in Verbindung steht. Üblicherweise führt der Vorgang der Erholung zur Keimbildung der primären Rekristallisation.

14.2 Primäre Rekristallisation

Während Kristallerholung solange abläuft, wie Punktdefekte und Versetzungen im Material in Nichtgleichgewichtskonzentration vorhanden sind, wird die Rekristallisation entweder durch die im Material gespeicherte Versetzungsenergie im Fall der primären Rekristallisation, oder durch die gespeicherte Korngrenzenenergie im Fall der sekundären Rekristallisation angetrieben.
Die Korngröße nimmt bei der Rekristallisation zu, wobei dieses Wachstum von der vorausgegangenen Verformung abhängt. In sogenannten Rekristallisationsdiagrammen wird die Korngröße in Abhängigkeit vom Grad der vorausgegangenen Umformung und der Glühdauer aufgetragen.

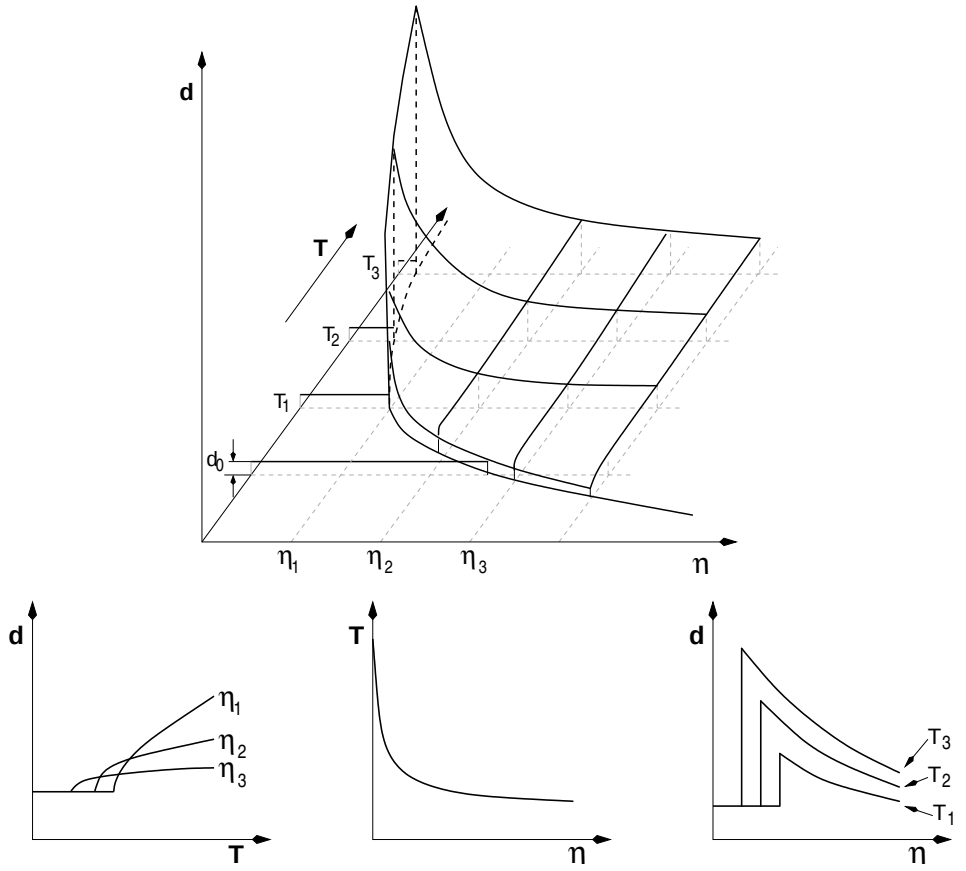


Abbildung 14.6: In einem Rekristallisationsdiagramm ist die Abhängigkeit der Korngröße von der Temperatur und dem Verformungsgrad dargestellt. Für ein leichteres Verständnis sind hier zusätzlich drei Schnitte durch dieses Diagramm als zweidimensionale Darstellung angegeben.

Zum einen erkennt man durch diese Diagramme, daß eine minimale Verformung vorausgegangen sein muß, damit die Rekristallisation einsetzen kann. Man spricht hier von der kritischen Verformung. Je größer die vorausgegangene Verformung ist, um so geringer ist die minimale Temperatur, bei der die Rekristallisation einsetzt.
Das Gefüge entsteht durch einen Keimbildungs- und Keimwachstumsvorgang. Damit setzt die Rekristallisation dann ein, wenn mit der Bildung der Keime und ihrem Wachstum weniger Energie in den Korngrenzen aufgebracht werden muß als durch die Reduzierung der Versetzungsdichte gewonnen wird. Würde ein Werkstoff in nur einem Gleitsystem verformt, kommt es zu den eben beschriebenen Vorgängen der Versetzungsbewegung. Ist jedoch ein zweites Gleitsystem an der Verformung beteiligt, dann treten durch die Verformung Deformationsbänder auf. In diesen Knickbändern bilden sich im neuen Gefüge Subkörner, die durch Kleinwinkelkorngrenzen voneinander getrennt sind. Diese Kleinwinkelkorngrenzen können dann wieder zu Großwinkelkorngrenzen umgruppiert werden, die ein neues Korn von der Matrix trennt.

Abbildung 14.7: Bildung eines Subkörns aus einem Bereich starkter Gitterkrümmung (z.B. Knickband).

Damit ein Keim wachsen kann, muß er eine gewisse Größe haben, sowie eine Orientierungsdifferenz zur umgebenden Matrix aufweisen. Er muß also von der Matrix durch eine Großwinkelkorngrenze getrennt

sein. Man stellt sich den Vorgang der Keimbildung so vor, daß das Klettern von Versetzungen thermisch aktiviert wird. Diese Versetzungen klettern zu naheliegenden Subkorngrenzen, auf diese Weise werden Kleinwinkelkorngrenzen aufgelöst und Subkörner vereinigen sich. Durch mehrfache Wiederholung erlangt der Keim schließlich seine kritische Größe.

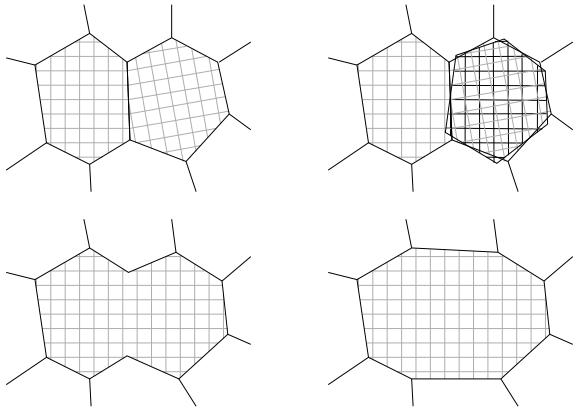


Abbildung 14.8: Werden aus einer Kleinwinkelkippkorngrenze die Versetzungen entfernt, so muß sich eines der angrenzenden Körner drehen (sehr wenig). Hierdurch müssen die dadurch entstehenden überlappenden Bereiche durch Diffusion (ist dort der bestimmende Prozeß) umgeordnet werden. Durch diesen Vorgang erhält men ein großes Korn.

Die Abbildung 14.8 zeigt die schematische Rekristallisationskeimbildung durch Vereinigung von Subkörnern, die auch als Koaleszenz bezeichnet wird. Die im zweiten Teilbild angedeutete Drehung des rechten Subkorns erfolgt durch Auflösung der mittleren Subkorngrenze und durch Klettern der Versetzungen in den angrenzenden Subkorngrenzen. Genau, wie im Fall der Erholung beginnt auch die Rekristallisation in den am stärksten verformten Bereichen.
Dieser Prozeß der Koaleszenz wird in äußerst geringem Maße auch bei der Erholung ablaufen. Nur für den Fall der extrem langsamen Erholung wird dieser Prozeß beobachtet. Die anschließende Rekristallisation geschieht dann ohne Neubildung der Subkörner und man spricht von **in-situ Rekristallisation**. Und an dieser Stelle wird wieder klar, daß der Übergang von Erholung zu Rekristallisation fließend ist.

14.2.1 Die energetische Ursachen der Rekristallisation

Vermindert sich die freie Enthalpie eines Kristalls durch die Bewegung einer Korngrenze, so kann dies als die Wirkung einer Kraft auf die Korngrenze beschrieben werden. Es gibt also einen Zusammenhang mit der wirkenden Kraft und der Bewegung einer Korngrenze. Verschiebt sich ein Flächenelement dA einer Korngrenze um eine Strecke dr, so ändert sich die freie Enthalpie um den Betrag

$$dG = -p\,dA\,dr = -p\,dV$$

wobei die Korngrenze hierbei einen Volumenanteil dV überschreitet. Die Größe $p = -\,dG/dV$ wird als treibende Kraft bezeichnet. Man kann sie als pro Volumeneinheit gewonnene freie Enthalpie oder auch als Kraft interpretieren, die pro Flächeneinheit wirkt. Dies kommt einem Druck auf die Korngrenze gleich. Die treibende Kraft für die primäre Rekristallisation ist die in den Versetzungen gespeicherte Verformungsenergie. Die Energie einer Versetzung pro Längeneinheit ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E_{el}^{\odot} = \frac{1}{2}Gb^2 \qquad \text{bzw.} \qquad E_{el}^{\perp} = \frac{3}{4}Gb^2 = \frac{3}{2}E_{el}^{\odot}$$

Druck im Allgemeinen ist eine Kraft, die auf eine Fläche wirkt. Die Kraft kann wiederum in Abhängigkeit von der Linienenergie pro Längeneinheit beschrieben werden. Damit ist der Druck eine Funktion von Energie und der Versetzungsdichte

$$p = \rho E = \frac{1}{2}Gb^2$$

Für eine Versetzungsdichte in einem stark verformten Material von $\rho = 10^{16}$ m^{-2} und $G = 5 \cdot 10^4$ MPa, $b = 10^{-10}$ m beträgt die treibende Kraft pro Einheitsfläche $p = 10$ MPa.

14.2.2 Rekristallisationskeimbildung

Bisher wurde lediglich erwähnt, daß die Rekristallisation durch einen Keimbildungsprozeß initiiert wird. Bei dieser sogenannten Rekristallisationskeimbildung sind drei Kriterien zu erfüllen. Diese werden auch als Instabilitätskriterien bezeichnet und sollen im Folgenden vorgestellt werden.

1. **Thermodynamisches Instabilitätskriterium**
   Der Keim muß eine kritische Größe aufweisen, die sich aus der Energiebilanz von freier Oberflächen- zu freier Volumenenthalpie ergibt. Der wachsende Keim soll unter stabilen Wachstum seine freie Enthalpie minimieren. Unter Verwendung der treibenden Kraft p bei der Rekristallisation $p = \rho E$ gilt für den kritischen Keimradius

   $$r^* = \frac{2\gamma}{p} = \frac{4\gamma}{\rho G b^2}$$

   Aufgrund der geringen treibenden Kraft ist die Keimbildungsrate aufgrund von thermischen Fluktuationen jedoch zu kein, um die Rekristallisation anzulassen. Die Keime sind in überkritischer Größe bereits im verformten Gefüge vorhanden - zum Beispiel in Form einer Zelle, oder eines Subkorns. Es sind aber Erholungsvorgänge nötig, um diese Zellen als Keim zu aktivieren, wodurch klar wird, daß die Erholung der Rekristallisation vorausgeht.

2. **Mechanisches Instabilitätskriterium**
   Die treibende Kraft muß ein lokales Ungleichgewicht erfahren, damit eine Korngrenze eine ausgezeichnete Bewegungsrichtung erfährt. Diese Bedingung ist bereits durch eine inhomogene Versetzungsverteilung erfüllt.

3. **Kinetisches Instabilitätskriterium**
   Die Grenzfläche des Keims muß beweglich sein. Dies ist aber nur für Großwinkelkorngrenzen der Fall, da zum Beispiel Kleinwinkelkorngrenzen eine wesentlich kompaktere Struktur aufweisen. Mit zunehmender Versetzungsdichte in der Korngrenze nimmt ihre Beweglichkeit ab (dazu später mehr). Die Erzeugung einer beweglichen Großwinkelkorngrenze ist bei der Rekristallisationskeimbildung der schwierigste Teilschritt. Hierfür stehen mehrere Wege zur Auswahl: Keimbildung an vorhandenen Korngrenzen, Keimbildung an großen Partikeln, diskontinuierliches Subkornwachstum, Bildung von Rekristallisationszellen, oder die Keimbildung an Verformungsinhomogenitäten, um nur einige zu nennen.

ZUM NACHDENKEN:

- Was sind die treibenden Kräfte bei Erholung bzw. Rekristallisation?
- Unter welchen Voraussetzungen kann sich ein Rekristallisationskeim bilden?

Diese drei genannten Kriterien müssen bei der Rekristallisationskeimbildung immer alle gleichzeitig erfüllt sein. Da diese durchaus auch nur lokal erfüllt sein werden, führt dies zu einer Bevorzugung der Keimbildung in ausgewählten Regionen des verformten Gefüges, zum Beispiel den unter Punkt 3 genannten.

Durch Subkornwachstum in Verformungsinhomogenitäten wächst der Orientierungsunterschied einer Korngrenze und damit auch ihre Beweglichkeit. Die Keimbildung an einer Korngrenze kann zum Beispiel durch Ausbauchen der Korngrenze erfolgen. Dies erfolgt, wenn die Kraft auf beiden Seiten der Korngrenze im Ungleichgewichtszustand ist. Dies kann dann der Fall sein, wenn die Zellgröße auf beiden Seiten der Korngrenze unterschiedlich groß ist, wobei die Korngrenze dann in das Gebiet mit feinerer Struktur hineinwächst. Dieser Mechanismus wird im Abschnitt über das Kornwachstum (s. Abschnitt 14.3) vertieft und wird daher an dieser Stelle nicht weiter behandelt.

Die inhomogene Versetzungsdichte selber führt auch zu bevorzugter Keimbildung an der Korngrenze. In gleicher Weise ist die Keimbildung an großen Partikeln im Gefüge begünstigt. Schließlich kann in Metallen mit geringer Stapelfehlerenergie Zwillingsbildung auftreten, die ihrerseits die Keimbildung begünstigt.

Die genannten Prozesse werden jedoch nur dann aktiviert, wenn Versetzungen lokal umgeordnet werden. Damit wird abermals verdeutlicht, daß die Rekristallisationskeimbildung immer mit der Kristallerholung verbunden ist. Dies ist der Grund für die Inkubationszeit der Rekristallisationskeimbildung und der Rekristallisation überhaupt. Wenn ein Material der Kristallerholung unterliegt, muß es aber nicht zwingend zur Rekristallisation kommen, da die Erholung immer die treibende Kraft zur Rekristallisation herabsetzt. Zum Beispiel kann bei Aluminium mit starker Erholung die Rekristallisation erschwert oder gar unterdrückt sein.

14.2.3 Kinetik der primären Rekristallisation

Wie bereits erwähnt, ist der verformte Zustand aufgrund des hohen Versetzungsgehaltes thermodynamisch instabil. Die Rekristallisation führt diesen Zustand irreversibel in einen Gleichgewichtszustand über. Obwohl es keine Gleichgewichtstemperatur geben kann, wird oft die Temperatur als Rekristallisationstemperatur bezeichnet, bei der die Rekristallisation innerhalb technisch realisierbarer Zeiten ($\simeq 1$ h) vollständig abläuft. Diese Festlegung ist nur sinnvoll, da die Rekristallisation thermisch aktiviert abläuft, wodurch ihre Temperaturabhängigkeit durch einen Boltzmann-Faktor beschrieben werden kann ($\sim [-Q\,/\,kT]$). Damit haben bereits geringe Änderungen der Temperatur einen großen Einfluß auf die Rekristallisationszeit und es kann eine Grenze geben, ab der die Rekristallisation im Hinblick auf die technische Anwendung schnell genug abläuft. Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Rekristallisationstemperatur und der Schmelztemperatur einen Metalls, anhand dessen die Rekristallisationstemperatur grob abgeschätzt werden kann

$$T_{\text{rekr.}} = (0.3 \ldots 0.4) T_{\text{S}}$$

In Tabelle 14.1 ist dieser Zusammenhang für einige Metalle verdeutlicht.

Metall	W	Ti	Fe	Ni	Cu	Al	Zn
T_{S} [°C]	3400	1668	1539	1455	1084	860	420
$T_{\text{rekr.}}$ [°C]	1200	450	450	350	200	100	5
$T_{\text{rekr.}}/T_{\text{S}}$	0,4	0,37	0,39	0,36	0.34	0,32	0,4

Tabelle 14.1: Schmelz- und Rekristallisationstemperatur, sowie deren Verhältnis für ausgewählte Metalle.

Die thermische Aktivierung der Rekristallisationsmechanismen wie Keimbildung und -wachstum bestimmen ganz wesentlich die Kinetik der Rekristallisation. Also bedient man sich der bekannten Gesetzmäßigkeiten für die Keimbildung und das Keimwachstum, um die Kinetik der primären Rekristallisation zu beschreiben.
Hierzu definiert man die Keimbildungsgeschwindigkeit $\dot{N}$ und die Wachstumsgeschwindigkeit v wie folgt:

ZUM NACHDENKEN:

- Was sind Rekristallisationszeit und -temperatur?
- Warum kann man von einer Rekristallisationstemperatur sprechen, obwohl es dort keinen Phasenübergang gibt?

$$\dot{N} = \frac{dz/dt}{1-X}; \qquad v = \frac{dR}{dt}$$

Hierin sind $X = \frac{V_{\text{rekr}}}{V}$ - der rekristallisierte Volumenbruchteil, z - die Anzahl der Keime pro Volumeneinheit, t - die Zeit und R der Kornradius. $\dot{N}$ ist damit die Zahl der in einer Zeit t im Volumen neu gebildeter Keime.

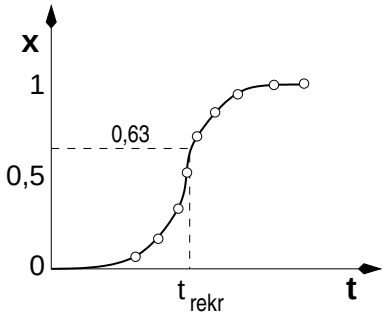


Abbildung 14.9: Anteil des rekristallisierten Gefüges in Abhängigkeit von der Dauer der Wärmebehandlung. t_{rekr} wird als Rekristallisationszeit bezeichnet.

Der rekristallisierte Bruchteil X kann anhand der Avrami-Johnson-Kolmogorov-Gleichung angenähert werden. Sie lautet

$$X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{t_{\mathrm{rekr}}}\right)^q\right] \tag{14.2}$$

t_{R} ist die Rekristallisationszeit, die als die Zeit definiert wird, bei der gilt: $X(t_{\mathrm{rekr}}) = 0,63$. q ist ein Anpassungsparameter, der oft auch als Zeit-Exponent bezeichnet wird.
Für den idealisierten Fall, daß die Körner als Kugeln wachsen, sie sich nicht berühren, die Keimbildung im gesamten Gefüge homogen erfolgt und daß v und $\dot{N}$ während des gesamten Vorgangs konstant bleiben und als bekannt vorausgesetzt sind, lassen sich der rekristallisierte Bruchteil X, der Zeit-Exponent q, die Rekristallisationszeit t_{rekr} und die primär rekristallisierte Korngröße d herleiten. Für den rekristallisierten Bruchteil des Volumens X gilt dann:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3}\dot{N}v^3t^4\right]$$

Für $t = t_{\mathrm{rekr}}$ gilt dann (s. Gl. 14.2)

$$X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t_{\mathrm{rekr}}}{t_{\mathrm{rekr}}}\right)^q\right] = 1 - \exp\left[-1^q\right] \tag{14.3}$$

genauso gilt

$$X(t_{\mathrm{rekr}}) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3}\dot{N}v^3t_{\mathrm{rekr}}^4\right] \tag{14.4}$$

Ein Vergleich der von Gleichung 14.3 mit 14.4 liefert

$$\frac{\pi}{3}\dot{N}v^3t_{\mathrm{rekr}}^4 = 1 \rightarrow \qquad t_{\mathrm{rekr}} = \left(\frac{1}{\frac{\pi}{3}\dot{N}v^3}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{14.5}$$

mit $d = 2vt_{\mathrm{rekr}}$ gilt dann für die Korngröße d:

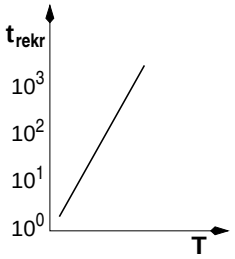
$$d = 2\left(\frac{3}{\pi}\frac{v}{\dot{N}}\right)^{\frac{1}{4}}$$

Dies ist nur eine sehr grobe Näherung, die auch nur dann gemacht werden darf, solange die Körner sich nicht gegenseitig berühren.
Da die Keimbildungsgeschwindigkeit $\dot{N}$ und die Wachstumsgeschwindigkeit thermisch aktivierte Vorgänge sind, können sie anhand ihrer Aktivierungsenergien Q_{N} beziehungsweise Q_{v} beschrieben werden.

$$\dot{N} = \dot{N}_0 \exp\left[-\frac{Q_{\mathrm{N}}}{kT}\right]$$
$$\dot{v} = \dot{v}_0 \exp\left[-\frac{Q_{\mathrm{v}}}{kT}\right]$$

Hieraus erkennt man sofort, daß die Rekristallisationszeit von der Temperatur abhängig ist.

$$t_{\mathrm{rekr}} = \left(\frac{\pi}{3}\dot{N}v^3\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{3}{\pi\dot{N}_0 v_0^3}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \exp\left[\frac{Q_{\mathrm{N}} + 3Q\mathrm{v}}{4kT}\right] \tag{14.6}$$



Die Rekristallisationszeit t_{rekr} nimmt demzufolge exponentiell mit der Temperatur ab. Aus der Steigung einer halb-logarithmischen Auftragung von t_{rekr} über $1/T$ erhält man die Aktivierungsenergie der Rekristallisation gemäß $(Q_{\mathrm{N}} + 3Q_{\mathrm{v}})/4$.
Analog bestimmt man die Temperaturabhängigkeit der rekristallisierten Korngröße, die ebenfalls exponentiell mit der Temperatur zusammenhängt.

$$d = \left(\frac{48v_0}{\pi\dot{N}_0}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \exp\left[\frac{Q_{\mathrm{N}} - q_{\mathrm{v}}}{4kT}\right] \tag{14.7}$$

Sowohl die Keimbildungsgeschwindigkeit als auch die Keimwachstumsgeschwindigkeit beeinflussen die Korngröße, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Eine erhöhte Keimbildungsgeschwindigkeit führt zu einer Verringerung der Korngröße, wohingegen eine Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit eine größere Korngröße hervorruft. Oft sind die beiden Aktivierungsenergien Q_{N} und Q_{v} nahezu gleich groß, in diesem Fall sollte die primär rekristallisierte Korngröße von der Temperatur unabhängig sein. In einigen Fällen überwiegt jedoch Q_{N} stark und dann ist bei zunehmender Glühtemperatur eine Abnahme der Korngröße zu beobachten.
Sowohl $\dot{N}$ als auch v nehmen mit zunehmender Verformung zu, wodurch die Rekristallisationszeit verkürzt wird. $\dot{N}$ nimmt jedoch stärker zu als v, und so verringert sich die Korngröße mit zunehmender Verformung. Legierungszusätze bewirken in der Regel eine Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit v. Bei kleineren Konzentrationen wird auch eine Verringerung der Keimbildungsgeschwindigkeit $\dot{N}$ beobachtet.
Allgemein beginnt die Keimbildungsgeschwindigkeit mit sehr kleinen Werten, nimmt dann stark zu, bis ein Maximum erreicht ist. Schließlich nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit mit zunehmender Glühdauer wieder ab.

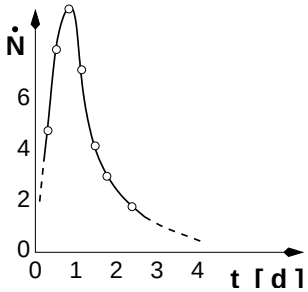


Abbildung 14.10: Keimbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit.

Die Keimbildung ist aber nicht homogen im gesamten Volumen verteilt. Dadurch verändert sie sich im Laufe der Zeit. Die Keimbildungsgeschwindigkeit oder die Wachstumsgeschwindigkeit sind nicht mehr konstant und fallen mit der Zeit ab. Dies kann zum Beispiel durch Erholung verursacht sein. Andererseits kann die Ursache auch darin begründet sein, daß das Wachstum nicht dreidimensional verläuft, da zum Beispiel der Keime an Kornoberflächen initiiert wird.
Die Abweichungen vom idealen Verlauf erkennt man deutlich, wenn $\ln[1/(1-x)]$ doppelt-logarithmisch gegen die Zeit t aufgetragen wird, Die resultierende Gerade sollte wegen

$$x(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3}\dot{N}v^3t^4\right] \tag{14.8}$$

die Steigung 4 aufweisen. Im Regelfall werden jedoch wesentlich geringere Steigungen beobachtet.

14.2.4 Rekristallisation in Legierungen

In Legierungen haben die Fremdatome einen geringen Einfluß auf die Keimbildung, aber mitunter haben sie einen großen Einfluß auf die Korngrenzengeschwindigkeit, da die Fremdatome sich eben dort bevorzugt anlagern. Damit müssen die Fremdatome bei der Bewegung der Korngrenze mit diffundieren, es sei denn, die Kraft auf die Korngrenze ist so groß, daß diese von den Fremdatomen losgerissen werden kann. In diesem Fall kann sie sich frei bewegen. Ist dies jedoch nicht der Fall, so üben die Fremdatome eine Haltekraft auf die Korngrenze aus, die von der Konzentration x der Fremdatome und der Geschwindigkeit der Korngrenze v abhängt.

$$v = m\,(p - p_{\mathrm{R}}(v, x))$$

Hierin sind p - treibende Kraft und p_{R} - Haltekraft. In mehrphasigen Legierungen kann die Rekristallisation beschleunigt, aber auch vollständig unterdrückt werden, je nach Zusammensetzung der Legierung. Generell wird die Rekristallisation durch grobe Partikel gefördert und durch feine, gleichmäßig verteilte Teilchen stark behindert. Dieser Einfluß der Teilchen erklärt sich durch ihren Einfluß auf die Versetzungen, als auch auf die Erholung, Keimbildung und Korngrenzenbewegung. Grobe Teilchen fördern die Keimbildung, feine behindern Erholung (Versetzungsbewegung) und die Korngrenzenbewegung durch eine rücktreibende Kraft. Diese Zener-Kraft ist gegeben durch:

$$p_{\mathrm{R}} = -\frac{3}{2}\gamma\frac{f}{r} \tag{14.9}$$

Hierin ist p_{R} - die Haltekraft, r - Radius der Teilchen, f - Volumenanteil der Teilchen, f/r - Dispersionsgrad und γ - Korngrenzenenergie. Zum Beispiel bei $f = 1\%$, $r = 0,1\ \mu$m und $\gamma = 0,6$ Jm^2 folgt für die Haltekraft: $p_{\mathrm{R}} \simeq 0,1$ MPa. Dies entspricht der Größenordnung bei Kornvergrößerung. Damit wird vor allem diese stark beeinflußt.

14.3 Kornvergrößerungserscheinungen

Nachdem die primäre Rekristallisation abgeschlossen ist, sind die wachsenden rekristallisierten Körner aneinandergestoßen und haben das verformte Gefüge aufgezehrt. Dieser Zustand weist im Vergleich zum verformten Zustand eine spannungsfreie polykristalline Struktur auf und besitzt demzufolge eine deutlich verringerte freie Enthalpie. Und dennoch befindet sich dieser Zustand noch nicht im Gleichgewicht, da die freie Enthalpie weiter verringert werden kann, indem die große Oberfläche der noch verhältnismäßig kleinen Körner durch Kornwachstum verringert werden kann. Darüberhinaus führen unebene Oberflächen zu Spannungen, die ebenfalls im Zuge der Minimierung der freien Enthalpie abgebaut werden sollen. Den jeweiligen Kornvergrößerungserscheinungen liegen jedoch verschiedene energetische Ursachen als primär wirkendem Mechanismus zu Grunde. Aus diesem Grund werden die Ursachen nicht an dieser Stelle diskutiert, sondern in den einzelnen Abschnitten behandelt.
Die für alle Kornvergrößerungserscheinungen allgemeingültige Beziehung zwischen Körnern, die vergrößert werden und solchen, die von diesen aufgezehrt werden, soll im nun Folgenden anhand eines zweidimensionalen Modells dargelegt werden. An den Verbindungsstellen von drei Körnern müssen die auf den Oberflächenspannungen basierenden Kräfte auf die Korngrenzen im Gleichgewicht sein, damit die Konfiguration stabil ist. Andernfalls kommt es zu Verschiebungen einer Korngrenze, wie es im Folgenden beschrieben wird. Zunächst einmal kann in sehr guter Näherung angenommen werden, daß die Oberflächenspannung in einem Metall oder in einer einphasigen Legierung für alle Großwinkelkorngrenzen etwa gleich groß ist. Die Oberflächenspannungen γ, die entlang der Korngrenzen angelegt sind, werden an den Eckpunkten im Gleichgewicht stehen, vorausgesetzt es gilt:

$$\gamma = 2\gamma \cdot \cos(\Theta/2)$$

und damit gilt $\cos(\Theta/2) = 1/2$, woraus folgt $(\Theta/2) = 60°$ und $\Theta = 120°$. Die Gleichgewichtskonfiguration enthält drei Korngrenzen, die sich jeweils unter einem Winkel von 120° treffen. Die Abbildung 14.11 veranschaulicht die geometrischen Begebenheiten.

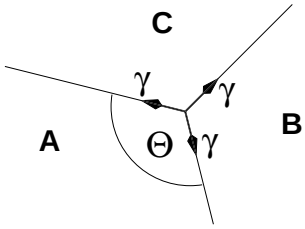


Abbildung 14.11: Gleichgewichtskonfiguration von drei aneinanderstoßenden Korngrenzen.

In einem zweidimensionalen Modell ist der Gleichgewichtszustand vieler Körner durch gerade Korngrenzen gekennzeichnet, die sich unter einem Winkel von 120° schneiden. Die Oberflächenspannungen stehen alle im Gleichgewicht und das Netzwerk aus Korngrenzen ist mechanisch stabil.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie werden Rekristallisationskeime gebildet?
- Unter welchen Voraussetzungen kann ein solcher Keim wachsen?
- Kann es ein System geben, bei dem die Gleichgewichtswinkel nicht alle gleich 120° sind?

In einem primär rekristallisierten Material treffen sich die Korngrenzen natürlich nicht unter einem Winkel von 120°. Dies ist sofort ersichtlich, wenn man ihre Entstehungsgeschichte betrachtet, die nicht für alle Körner gleichzeitig/simultan abläuft. Damit werden einige Körner schon wachsen, während andere noch über das Stadium der Keimbildung hinaus müssen. Die Körner berühren sich damit zu verschiedenen Zeiten und haben dabei aufgrund ihres unterschiedlichen Lebensalters verschiedene Größen - wenn man von einer mittleren Kornwachstumsgeschwindigkeit ausgeht. Das rekristallisierte Gefüge besteht aus verschieden großen Körnern mit einer irregulären Form und mit einer unterschiedlichen Anzahl von Facetten (Nachbarkörnern).

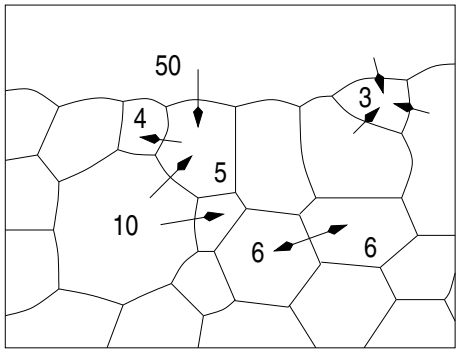


Abbildung 14.12: Zweidimensionales Korngefüge. Die Zahlen geben die Zahl der angrenzenden Nachbarkörner wider und die Pfeile die Bewegungsrichtungen der Korngrenzen.

In einem zweidimensionalen Modell werden die Körner durch Polygonzüge beschrieben, wobei die Anzahl der Seiten (Nachbarkörner) jede Zahl größer als drei annehmen kann. Die Abbildung 14.12 zeigt beispielhaft ein zweidimensionales Korngefüge, wobei die Zahlen angeben, wieviele Nachbarkörner das jeweilige Korn besitzt (3,4,6,10,50) und die Pfeile zeigen die Richtung der Bewegung der Korngrenze an (in Richtung des Krümmungsmittelpunktes). Aus der Gleichgewichtsbedingung für die Oberflächenspannungen in den Punkten, wo sich drei Körner treffen, kann gefolgert werden, daß Körner mit mehr als sechs Facetten (auch Ecken) durch Korngrenzen begrenzt werden, deren Teilstücke zwischen zwei Treffpunkten mit mehreren Körnern (Ecken) nach innen gekrümmt sind. Körner mit weniger als sechs Nachbarn zeigen Korngrenzen, deren Teilstücke nach außen gekrümmt sind.

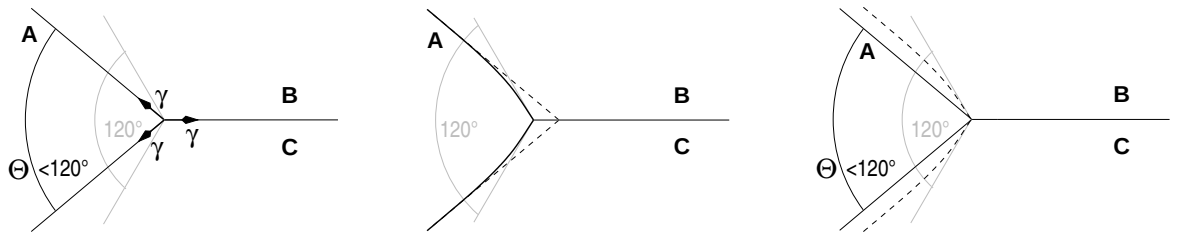


Abbildung 14.13: Stadien der Migration einer Korngrenze an einem Berührungspunkt von drei Korngrenzen.

Die Krümmung nach außen kommt wie folgt zustande: Die Abbildung 14.13 zeigt in zweidimensionaler Darstellung drei Schemata von jeweils drei Körnern, die sich in einem Punkt berühren. Die Körner A, B und C treffen sind in einem Punkt, der Innenwinkel im Korn A ist kleiner als 120°. Dies führt zur Migration der Korngrenze, um an diesem Punkt einen Gleichgewichtswinkel von 120° einzustellen. Da dies im Wesentlichen in der Nähe des Berührungspunktes geschieht, bedeutet diese Migration der Korngrenze eine Krümmung der selben in der Nähe des Berührungspunktes. Da aber eine Krümmung einer Korngrenze eine Kraft auf diese verursacht, die diese Krümmung versucht auszugleichen und in Richtung des Krümmungsmittelpunktes wirkt, kommt es zu einer Begradigung der Korngrenze, wodurch der Innenwinkel des Korns A noch kleiner wird, als er ursprünglich schon war. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis das Korn A aufgezehrt ist.

Das Bestreben der Korngrenzen, ihre Korngrenzfläche zu verringern, um hierdurch die freie Enthalpie des Materials zu verringern, führt dazu, daß die Korngrenzen in Richtung ihres Krümmungsmittelpunktes wandern und letzten Endes dazu, daß Körner mit weniger als sechs Ecken zugunsten derer mit mehr als sechs Ecken aufgezehrt werden. Körner mit mehr als sechs Ecken wachsen.

Im dreidimensionalen Fall kann man die Korngrenzen im Gleichgewicht haben, wenn die Körner sich an einer Kante treffen, wobei die Winkel 120° sein müssen. Ein Gleichgewichtszustand ist auch in einem Punkt möglich, dann sind vier Körner erforderlich und der Innenwinkel an einer solchen Kornecke beträgt 109°. Es sei an dieser Stelle noch einmal angemerkt, daß diese Betrachtungen davon ausgehen, daß die Oberflächenspannungen an den Korngrenzen in etwa gleich groß sind. Dies ist bei einphasigen Legierungen und Metallen der Fall, bei mehr-komponentigen Legierungen sicherlich nicht. Dann stehen verschiedene Körner verschiedener Phasen unter anderen Innenwinkeln miteinander im Gleichgewicht, da die Phasen unterschiedliche Oberflächenspannungen haben.

14.3.1 Stetige Kornvergrößerung

Die Zunahme des mittleren Korndurchmessers bei isothermen Wärmebehandlungen kann durch ein einfaches Zeitgesetz beschrieben werden, das empirisch aufgestellt wurde. Unter der Annahme, daß der mittlere Krümmungsradius der Korngrenze R proportional zum Durchmesser des Korns D ist, sowie daß die mittlere Korngrenzengeschwindigkeit v proportional zur zeitlichen Änderung des Korndurchmessers dD/dt ist, kann das Gesetz wie folgt formuliert werden:

$$\frac{dD}{dt} = K_1 \frac{\gamma}{D}; \qquad K_1 \sim \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right] \tag{14.10}$$

Daraus folgt durch Integration:

$$D^2 - D_0^2 = K_2 \gamma t$$

D_0 ist die Korngröße der ursprünglichen rekristallisierten Körner und t ist die Zeit der Wärmebehandlung. Unter der Voraussetzung, daß die Korngröße schon stark zugenommen hat ($D_o \ll D$), gilt:

$$D = K \cdot \sqrt{t} \tag{14.11}$$

Die mittlere Korngröße wächst also mit der Wurzel der Dauer der Wärmebehandlung. Experimentell wurde diese Abhängigkeit jedoch selten beobachtet, nämlich nur für reine Elemente und für Glühtemperaturen dicht am Schmelzpunkt. Es konnte experimentell gezeigt werden, daß dieses Gesetz eigentlich

folgende Form hat:

$$D = k^n; \qquad n = 0,1 \ldots 0,5 \tag{14.12}$$

Der Exponent n wird in Abhängigkeit von der Reinheit und der Temperatur beobachtet.

14.3.2 Energetische Ursachen der Kornvergrößerungserscheinungen

Die treibende Kraft für die Kornvergrößerungserscheinungen stammt wie gesagt aus den Korngrenzen selbst und hat ihre Ursache in dem Drang des Systems die freie Enthalpie zu verringern, was möglich ist, wenn die Oberfläche der Körner verkleinert wird. Dies ist am einfachsten einzusehen, wenn der Fall der **unstetigen Kornvergrößerung** betrachtet wird. In diesem Fall kann angenommen werden, daß ein sehr großes Korn in eine Umgebung aus kleinen Körnern hineinwächst. Nimmt man das Korn der Einfachheit halber als Würfel an, kann sein Durchmesser d durch die Kantenlänge des Würfels gut angenähert werden. Die Korngrenzenenergie pro Volumeneinheit stellt die treibende Kraft auf die Korngrenze dar, wobei die spezifische Korngrenzenenergie γ [Jm^{-2}] zu berücksichtigen ist.

$$p = \frac{3d^2\gamma}{d^3} = \frac{3\gamma}{d} \tag{14.13}$$

Der Faktor 3 ergibt sich, da jede der sechs Würfelflächen zu zwei Körnern gehört. Ein üblicher Wert für einen Korndurchmesser ist $d = 10^{-4}$ m und $\gamma = 1$ Jm^{-2}, so erhält man $p = 0,03$ MPa ($= 3 \cdot 10^4$ Jm^{-2}). Bei der **stetigen Kornvergrößerung** wäre dieser Wert viel kleiner, wodurch klar wird, daß die Kornvergrößerungserscheinungen viel langsamer und bei höheren Temperaturen ablaufen als die primäre Rekristallisation, die mit $p = 10$ MPa eine wesentlich größere treibende Kraft besitzt.
Die treibende Kraft ist durch den Druck auf die Oberfläche der Korngrenze gegeben. Betrachtet man zur Berechnung der Kraft die Änderung der Oberfläche und des Volumens bei der Schrumpfung eines Kugelsegments mit dem Kugelradius R, so ergibt sich:

$$p = \frac{8\pi R\gamma\, dR}{4\pi R^2\, dR} = \frac{2\gamma}{R} \tag{14.14}$$

Ist R so groß wie der Korndurchmesser, stimmen die beiden nach den Gleichungen 14.13 und 14.14 bestimmten Werte für p gut überein. Im Allgemeinen ist die Krümmung der Korngrenze jedoch viel geringer und folglich der Krümmungsradius viel größer. Daher ist die treibende Kraft bei der stetigen Kornvergrößerung (Gl. 14.14) um diesen Faktor kleiner als die treibende Kraft für die unstetige Kornvergrößerung (Gl. 14.13), sodaß die stetige Kornvergrößerung viel langsamer abläuft als die unstetige. Der Faktor, um den die unstetige Kornvergrößerung schneller ist als die stetige, liegt in der Größenordnug von $5 \ldots 10$.
Die tertiäre Rekristallisation wird von der Energie der freien Oberfläche getrieben. Wenn ein Korn die kleinste Dimension der Probe (z. B. die Blechdicke) erreicht hat, so verläuft die Korngrenze senkrecht zur Oberfläche durch den gesamten Querschnitt. Das Korn wird dann trotzdem noch wachsen, wenn es einen hinreichend großen Orientierungsunterschied zum Nachbarkorn und eine geringere Oberflächenenergie als dieses aufweist ($\gamma_1 < \gamma_2$). Die treibende Kraft ist gegeben durch:

$$p = \frac{2(\gamma_2 - \gamma_1)B\, dx}{Bh\, dx} = \frac{2\Delta\gamma}{h} \tag{14.15}$$

Hierin sind: h - Blechhöhe, B - Blechbreite, γ_1, γ_2 - Oberflächenenergien der Nachbarkörner und dx - Korngrenzendicke. Die treibende Kraft wird von der Oberfläche auf die im Volumen verlaufende Korngrenze übertragen, weil die Bewegung der Korngrenze an der Oberfläche eine Krümmung verursacht. Setzt man $\Delta\gamma_0 = 0,1$ Jm^{-2} und $h = 10^{-4}$ m, so gilt $p = 2 \cdot 10^{-3}$ MPa ($= 2 \cdot 10^3$ Jm^{-2}). Da die Oberflächenenergie von der umgebenden Atmosphäre abhängt, kann durch geeignete Wahl der Glühatmosphäre $\Delta\gamma$ vergrößert oder verkleinert werden. In einigen Fällen ist es sogar möglich, das Vorzeichen zu ändern und damit die tertiäre Rekristallisation zu beeinflussen.

14.3.3 Stetige Kornvergrößerung in Legierungen

Enthält eine Probe Ausscheidungen und wird die Probe bei einer Temperatur geglüht, bei der sich die Ausscheidungen nicht auflösen, so findet die stetige Kornvergrößerung nur solange statt, bis sich eine

maximale Korngröße eingestellt hat. Diese hängt von der Teilchengröße und von der Menge der Ausscheidungen (oder Dispersoide) ab. Die Korngröße ist kleiner als in einem einphasigen oder vergleichbaren Werkstoff. Die Hemmung der stetigen Kornvergrößerung durch Ausscheidungen beruht auf der Wirkung der Zener Kraft. Zum Losreißen der Korngrenze muß eine Kraft überwunden werden.

$$p_{\mathrm{R}} = -\frac{3}{2}\gamma\frac{f}{r}$$

Die treibende Kraft für die stetige Kornvergrößerung wird mit fortschreitender Kornvergrößerung immer kleiner, da die Krümmung der Korngrenzen immer geringer wird.
Die stetige Kornvergrößerung kommt zum Stillstand, wenn die treibende Kraft und die rückhaltende Kraft gleich groß sind.

$$\begin{aligned} p &= p_{\mathrm{R}} \\ \frac{2\gamma}{\alpha d} &= 3\gamma\frac{f}{d_{\mathrm{P}}} \end{aligned} \tag{14.16}$$

Hierin sind: d_{P} - Durchmesser und f - Volumenanteil der Dispersoide, γ - Korngrenzenenergie, d - Korndurchmesser, α - Proportionalitätskonstante zwischen d und r. Daraus ergibt sich für die (maximale) Korngröße:

$$d = \frac{2}{3}\frac{1}{\alpha}\frac{d_{\mathrm{P}}}{f} \tag{14.17}$$

Da es oft zu einer Vergröberung der Ausscheidungen kommt, steigt mit d_{P} auch der zu erwartende maximale Korndurchmesser an. Dieser bleibt experimentell jedoch oft hinter den hier berechneten zurück, da für diese Berechnungen einige Vereinfachungen vorgenommen wurden.

14.4 Korngrenzenbewegungen

Bewegt sich eine Korngrenze unter dem Einfluß einer äußeren Kraft p [Jm^{-2}], so gewinnt jedes Atom, das dem wachsenden Korn angelagert wird, eine freie Enthalpie, die auf das Atomvolumen bezogen ist. Nähert man das Atomvolumen mit b^3, so beträgt die gewonnene freie Enthalpie pro Atom pb^3. Die Geschwindigkeit einer Korngrenze ergibt sich aus der Differenz der thermisch aktivierten Diffusionssprünge von schrumpfenden zum wachsenden Korn (und umgekehrt)

$$v = b\nu_0 x_{\mathrm{L}}\left(\exp\left[-\frac{G_{\mathrm{W}}}{kT}\right] - \exp\left[-\frac{G_{\mathrm{W}} + pb^3}{kT}\right]\right) \tag{14.18}$$

Hierin sind: ν_0 - atomare Schwingungsfrequenz, G_{W} - freie Aktivierungsenthalpie für einen Diffusionssprung durch die Korngrenze x_{L} - Leerstellenkonzentration an der Korngrenze. Die Gleichung 14.18 läßt sich vereinfachen, da bei der Rekristallisation stets $pb^3 \ll kT$ gilt:

$$\begin{aligned} v &\simeq b\nu_0 x_{\mathrm{L}}\left(1 - 1 + \frac{pb^3}{kT}\right)\exp\left[-\frac{G_{\mathrm{W}}}{kT}\right] \\ &\simeq \frac{pb^4\nu_0 x_{\mathrm{L}}}{kT}\exp\left[-\frac{G_{\mathrm{W}}}{kT}\right] = mp \end{aligned} \tag{14.19}$$

Der Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit m und dem Diffusionskoeffizienten D_{m} für Sprünge in die Korngrenze wird durch die Nernst-Einstein-Beziehung beschrieben

$$\begin{aligned} m = \frac{b^2 D_{\mathrm{m}}}{kT} &= \frac{b^2 D_0}{kT}\exp\left[-\frac{Q_{\mathrm{m}}}{kT}\right] \\ &= m_0 \exp\left[-\frac{Q_{\mathrm{m}}}{kT}\right] \end{aligned} \tag{14.20}$$

Die Sprünge durch die Korngrenze sind thermisch mit Q_{m} aktiviert.

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Korns in einem verformten Gefüge kann als Funktion des Orientierungsunterschiedes, der Lage der Korngrenze, des Verformungsgrades und der Temperatur prinzipiell gemessen werden. Diese Messungen zeigen vor allem, daß die Korngrenzengeschwindigkeit von dem Orientierungsunterschied beiderseits der Korngrenze abhängt. Die besonders leicht beweglichen Korngrenzen sind solche, die eine große Anzahl von Koinzidenzgitterpunkten in sich vereinigen. Kleinwinkelkorngrenzen sind nur schwer beweglich. Daß die Beweglichkeit mit zunehmendem Orientierungsunterschied zunimmt klingt plausibel, wenn man bedenkt, wie offen die Struktur von Großwinkelkorngrenzen ist. Bei Kleinwinkelkorngrenzen wird hingegen der umgekehrte Trend beobachtet. Dies wird durch die Abnahme der Beweglichkeit der Korngrenze mit zunehmender Versetzungsdichte erklärt.

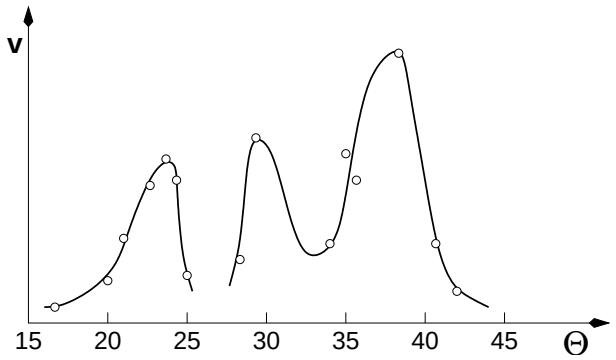


Abbildung 14.14: Geschwindigkeit von Großwinkelkorngrenzen in Abhängigkeit von der Orientierungsdifferenz (Winkel).

Die Abbildung 14.14 zeigt die Korngrenzengeschwindigkeit als Funktion des Orientierungsunterschiedes Θ bei Drehung um die [1 0 0] Achse eines kubisch-flächenzentrierten Systems. Die Maxima korrespondieren zu den Koinzidenzgitterlagen mit einem Orientierungsunterschied von $\Theta = 23°$, $28°$ und $37°$.
Die Aktivierungsenergie und die Beweglichkeit verhalten sich umgekehrt proportional zur Korngrenzengeschwindigkeit. Daß die Koinzidenzgitterlagen so beweglich sind, liegt daran, daß diese geschlossene, beziehungsweise kompakte Struktur, besonders wenig Fremdatome aufnehmen kann. Im Vergleich zu anderen Orientierungen wird damit die Korngrenzenbeweglichkeit deutlich weniger herabgesetzt. Damit ist die Orientierungsabhängigkeit an die Reinheit der Probe gekoppelt. In besonders reinen Proben wird diese Abhängigkeit der Beweglichkeit der Korngrenzen von der Orientierung nicht erwartet.

ZUM NACHDENKEN:

- Warum kommt es zu Kornvergrößerungen?
- Wodurch und wie bewegt sich eine Korngrenze?
- Wie sieht die Korngrenzenenergie als Funktion des Orientierungsunterschiedes der benachbarten Körner aus?

14.5 Unstetige Kornvergrößerung

Unter bestimmten Voraussetzungen kann durch eine Wärmebehandlung ein sehr inhomogenes Gefüge entstehen, das aus vielen kleinen und wenigen extrem großen Körnern besteht. Unter den gegebenen Voraussetzungen wachsen die meisten Körner praktisch nicht, oder extrem langsam. Die anderen Körner wachsen und entwickeln sich zu extrem großen Körnern. Die Wachstumskinetik dabei ist sehr ähnlich zu der, die bei der stetigen Kornvergrößerung beobachtet wird. Die unstetige Kornvergrößerung, die auch als **sekundäre Rekristallisation** bezeichnet wird, beginnt bei einer bestimmten Temperatur t_{sr}. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des Wachstums der einzelnen Körner ab, da mehr Keime für die unstetige Kornvergrößerung gebildet werden. Gleichzeitig nimmt mit wachsender Temperatur auch das normale Kornwachstum zu, sodaß bei sehr hohen Temperaturen keine unstetige Kornvergrößerung mehr beobachtet wird.
Demzufolge entwickelt sich die unstetige Kornvergrößerung nur in einem bestimmten Temperaturintervall. Die Abbildung 14.15 zeigt im Vergleich die Korngröße von stetig und unstetig wachsenden Körnern in

Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung.

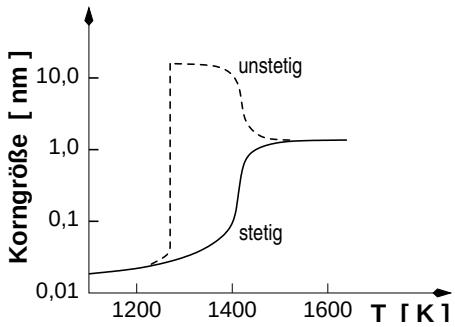


Abbildung 14.15: Variation der Korngröße für unstetiges und stetiges Kornwachstum in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die prinzipielle Frage lautet nun, warum einige Körner gut und die anderen schlecht wachsen können, das heißt, warum also die Matrix stabilisiert sein kann. Die Matrix kann zum Beispiel durch Dispersoide stabilisiert sein. Wenn diese nicht homogen verteilt sind, ergeben sich zwangsläufig Bereiche mit geringerer Dichte der Dispersoide, in denen verhältnismäßig große Körner entstehen können. Eine andere Ursache kann auf einer bei der stetigen Kornvergrößerung möglicherweise entstandenen Rekristallisationstextur beruhen. Diese Textur kann zum Beispiel auf einer Vorzugsorientierung der Rekristallisationskeime beruhen oder durch eine Auslese der günstig orientierten Körner über eine orientierungsabhängige Wachstumsgeschwindigkeit verursacht sein. Wenn die Matrix eine Textur aufweist, dann werden zwischen den Körnern im wesentlichen schwer bewegliche Kleinwinkelkorngrenzen sein. Hat nun doch ein Korn einen großen Orientierungsunterschied zu seinen Nachbarkörnern und damit zur Matrix, so kann dieses Korn leichter wachsen. Je perfekter die Textur ist, desto deutlicher stellt sich die unstetige Kornvergrößerung in ihrem Erscheinungsbild dar. Es sei noch angemerkt, daß es neben diesen auch andere Ursachen für ein inhomogenes und stabilisiertes Korngefüge gibt, das die Grundvoraussetzung für die unstetige Kornvergrößerung ist.
Nach der unstetigen Kornvergrößerung werden bevorzugt Korngrenzen mit niedriger Energie beobachtet. Dies sind insbesondere die Koinzidenzkorngrenzen (z. B. $\Sigma = 3$).

14.6 Dynamische Rekristallisation

Bei der Warmumformung kann die Rekristallisation auch während der Verformung auftreten, wenn die Temperatur größer als die Hälfte der Schmelztemperatur ist und damit auch oberhalb der Rekristallisationstemperatur liegt. Diese während der Verformung auftretende Rekristallisation wird als dynamische Rekristallisation bezeichnet.

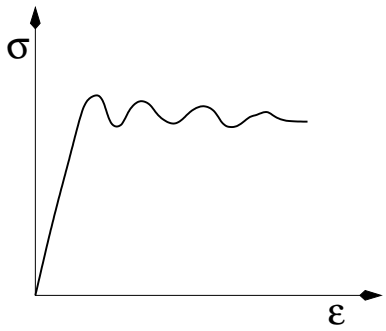


Abbildung 14.16: Typische Spannungs-Dehnungs-Kurve mit mehreren Maxima der Fliesspannung.

In einer Verfestigungskurve können ein oder mehrere Maxima der Fliesspannung beobachtet werden.

Dieser Vorgang ist technologisch wichtig, da während der Umformung die Fliesspannung klein gehalten werden soll, damit hierdurch die bei der Umformung wirkenden Kräfte auf einem niedrigen Niveau gehalten werden können. Da mit steigender Fliesspannung die Korngröße abnimmt, kann durch geeignete Wahl der Parameter das Gefüge gezielt eingestellt werden.

15

Ordnung und Unordnung

Die Begriffe Ordnung und Unordnung sind schwer faßbar. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ($dS = \delta Q/\delta T \geq 0$: in einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie niemals ab, oder anders gesagt: Es gibt keinen Vorgang der nichts weiteres bewirkt, als die Abkühlung eines Wärmereservoirs und der Erzeugung von äquivalenter mechanischer Arbeit) geht hervor, daß bei der Erzeugung von Ordnung eine mehr als gleichwertige Erzeugung von Unordnung (Entropie) erfolgt. Beiden Begriffen liegt damit keine Erhaltungsgröße zugrunde, sondern man kann sie am ehesten als Bilanzgrößen verstehen.
Anhand von Kristallstrukturen läßt sich der Begriff der Ordnung leicht erkennen. Die Strukturen schreiben fest vor, auf welchem Gitterplätzen Atome sitzen. Dies ist in der theoretischen Vorstellung leicht zu sehen, aber schon beim Übergang zu einem realen Kristall wird klar, daß reale Ordnung immer ihre Grenzen hat. Die atomare Anordnung kann zum Beispiel in ihrer perfekten Wiederholung gestört sein (Leerstellen, Fremdatome, Versetzungen, sowie Korn- und Phasengrenzen) oder äußere Spannungen verzerren das Gitter. Den perfekten Kristall kann es nicht geben und damit genauso wenig eine perfekte Ordnung. Geht man nun von einem Mischkristall aus, so können die verschiedenen Atome regellos auf den Gitterplätzen verteilt sein, oder nach einem speziellen Muster diese belegen. Im letzteren Fall, da ein Muster erkannt wird, kann dieser Struktur ein höherer Grad an Ordnung zugesprochen werden, ohne daß dieser quantifiziert wird. Diese Muster werden als Überstruktur bezeichnet und werden experimentell beobachtet.

15.1 Überstrukturen

Wenn die Legierungspartner nach besonderen Mustern auf die Gitterplätze verteilt werden, so entstehen sogenannte Untergitter, die zum Beispiel nur eine Komponente enthalten. Dieses Untergitter hat eine größere Elementarzelle als das eigentliche Kristallgitter. Man spricht dann von geordneten Substitutionsmischkristallen. Diese treten zum Beispiel dann auf, wenn die Bindungsverhältnisse zwischen den Legierungspartnern und den Atomen gleicher Sorte verschieden stark sind. Ist die Bindung zwischen den ungleichen Legierungspartnern stärker, als die zwischen gleichen Atomen, so versucht jedes Atom, sich mit Atomen der anderen Komponente zu umgeben. Die Vertauschungsenergie für den Fall der regulären Lösung (siehe Abschnitt **??**) ist negativ.

$$\epsilon = \epsilon_{\mathrm{AB}} - \frac{1}{2}\left(\epsilon_{\mathrm{AA}} + \epsilon_{\mathrm{BB}}\right) \ll 0 \tag{15.1}$$

Anhand der Vertauschungsenergie wird bemessen, ob ein System entmischt, oder wie in diesem Fall die Legierungsbildung begünstigt.
Bisher wurde die Betrachtung an dieser Stelle abgebrochen und entschieden, ob das System mischt, oder Tendenz zur Entmischung zeigt. Die Temperatur bewirkt eine Bewegung der Atome - auch innerhalb eines Kristallverbundes. Hierdurch wirkt die Entropie einer geordneten Atomverteilung entgegen. Mit abnehmender Temperatur kann der Ordnungsgrad daher weiter erhöht werden. Dies wird aber wesentlich durch die Vertauschungsenergie bestimmt. Ist diese nämlich sehr klein (also das Streben

nach Ordnung schwach ausgeprägt) so muß das System sehr weit unter die Solidustemperatur abgekühlt werden, bis ein geordneter Zustand stabil vorliegen kann. Allerdings wird die geordnete Struktur durch Platzwechselvorgänge (Diffusion) eingestellt, die mit abnehmender Temperatur weniger stark ausgeprägt sind. Die Kinetik der Ordnungsbildung wird damit durch die Vertauschungsenergie und die Temperatur bestimmt.
Bei bestimmten Zusammensetzungen einer Legierung können sich die Atome zu streng periodischen Strukturen anordnen, bei denen zum Beispiel jedes Atom mit einer maximalen Zahl von Legierungsatomen umgeben ist.

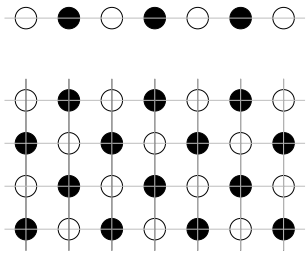


Abbildung 15.1: Perfekt geordnete ein- (oben) und zweidimensionale (unten) Struktur eines zweikomponentigen Systems mit gleichverteilter Konzentration der Atomsorten.

In einer Kette kann bei einer 50-prozentigen Zusammensetzung der Legierung jedes Atom ein Legierungsatom als nächsten Nachbarn haben. In diesem Fall wechseln sich beide Atomsorten einander ab. In einer zweidimensionales Struktur hat jedes Atom vier nächste Nachbarn. Auch in diesem Fall kann jedes Atom ein Legierungsatom als nächsten Nachbarn haben, wenn die Zusammensetzung 50-prozentig ist. In dreidimensionalen Strukturen hängt die Zahl der nächsten Nachbarn eines Gitterplatzes von der Gittersymmetrie ab, die damit zu berücksichtigen ist. In einem kubisch raumzentrierten Gitter gibt es ein Atom auf der Ecke der kubischen Elementarzelle und ein Atom im Zentrum derselbigen. Aufgrund der Gittersymmetrie wird das Atom auf dem Eckplatz auf alle acht Ecken des Würfels gebracht. Allerdings befinden sich die Eckatome in acht Würfeln, wodurch diese Lagen nur mit 1/8 zur Besetzung der Elementarzelle beitragen. Das kubisch raumzentrierte Gitter wird oft auch durch zwei ineinander gestellt einfach kubische Gitter beschrieben, die im Folgenden als Untergitter bezeichnet werden. Das eine Gitter wird durch die Eckatome gebildet und das Andere durch die innenzentrierten Atome. Wird das Untergitter, welches durch die Ecken des ursprünglich kubisch raumzentrierten Gitters beschrieben wird, mit A-Atomen und das andere Untergitter, welches durch die innenzentrierten Atome des eigentlich kubisch raumzentrierten Gitters beschrieben wird, mit B-Atomen besetzt, so bilden beide Untergitter einfach kubische Gitter aus A- beziehungsweise B-Atomen (s. Abb. 15.2). Dieser Ordnungszustand ist möglich, wenn das Verhältnis von A- zu B-Atomen in der Legierung 50 Prozent beträgt. Setzt sich diese Ordnung über viele Elementarzellen fort, so spricht man von einer ferngeordneten Überstruktur; die Dimension dieser Überstruktur erstreckt sich bin in makroskopische Bereiche.

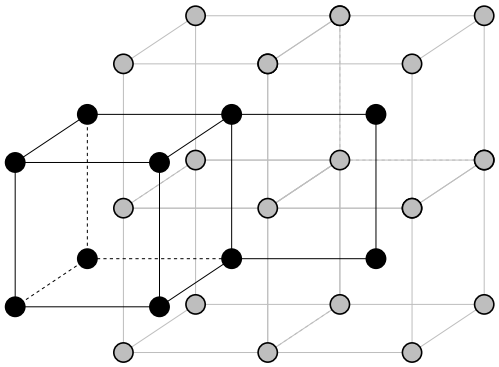


Abbildung 15.2: Ordnungsphase eines zweikomponentigen Systems, die aus der kubisch raumzentrierten Struktur abgeleitet wird - auch B2-Phase.

Diese Überstruktur wird auch als Typ AB bezeichnet. Sie tritt nur in kubisch raumzentrierten Gittern auf. Das kubisch flächenzentrierte Gitter kann hingegen nicht mit einer 50 prozentigen Zusammensetzung in eine perfekt ferngeordnete Struktur überführt werden. Man könnte je zwei Teilgitter mit den A und B Atomen besetzen, jedoch erhält man dann immer eine Schichtstruktur, wodurch die kubische Symmetrie verloren geht. Die Kristallsymmetrie ist dann tetragonal.
Für die Systeme CuAg, FePt oder NiAl (um nur einige wenige zu nennen) wird diese Ordnungsphase experimentell beobachtet. Man bezeichnet sie als $L1_0$-Phasen.

ZUM NACHDENKEN:

- Was besagt die Vertauschungsenergie?
- Welche Überstrukturen werden im kfz Gitter beobachtet?

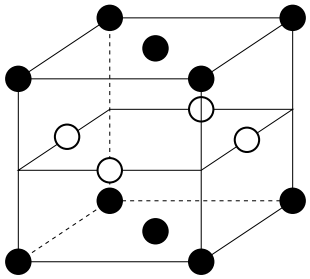


Abbildung 15.3: Ordnungsphase eines zweikomponentigen Systems, die aus der kubisch flächenzentrierten Struktur abgeleitet wird - auch $L1_0$-Phase.

Diese Bezeichnungen entstammen dem Strukturbericht, für den Barrett und Massalski eine Beziehung zwischen dem Strukturbericht-Typen und der komplexität der Verbindung entwickelt haben.

Strukturbericht	Kristall-Typ
A	Elemente
B	AB-Verbindungen
C	AB_2-Verbindungen
D	A_mB_n-Verbindungen
E,F,G,H... K	komplexere Verbindungen
L	Legierungen
O	organische Verbindungen
S	Silikate

Tabelle 15.1: Nomenklatur des Strukturberichts zur teilweisen Klassifizierung der Kristallstruktur.

Die Symbole des Strukturberichts dienen zur teilweise Klassifizierung der Kristallstruktur. Die Zahlen hinter den Buchstaben geben die historische Reihenfolge wider, mit der sie erstellt wurden. Dummerweise ist diese Schema nicht immer gültig, so wie für A15 (Cr_3Si).
Für das kubisch flächenzentrierte Gitter wird eine Überstruktur für eine Zusammensetzung der Legierung von 1:3 gefunden. Die Legierungen müssen also vom Typ AB_3 sein. Das kubisch flächenzentrierte Gitter wird auch durch vier Teilgitter beschrieben; eins welches durch die Ecken gebildet werden und drei weitere, die durch die flächenzentrierten Atome auf den Basisfächen (c), den Seiten (b), und den Stirnflächen (a) beschrieben werden. Die Basis des kubisch flächenzentrierten Gitters besteht aus vier Atomen, die sich auf den zuvor beschriebenen Lagen befinden. Diese vier Atome bilden die Basen der möglichen Untergitter. In einem kfz-Gitter befinden sich die flächenzentrierten Atome in jeweils zwei Elementarzellen. Bei sechs flächenzentrierten Atomen befinden sich damit drei in jeder Elementarzelle. Hinzu kommt das Atom auf den Eckplätzen (macht zusammen vier). Mit der Beschreibung der Untergitter ist auch die Überstruktur beschrieben, in der eine Atomsorte auf dem Untergitter sitzt, welches durch die Ecklagen des ursprünglich kubisch flächenzentrierten Gitters beschrieben wird und in der die drei Untergitter, die durch die ursprünglich flächenzentrierten Atome gebildet werden durch die andere Atomsorte besetzt ist. Alle vier Untergitter haben eine einfach kubische Symmetrie.

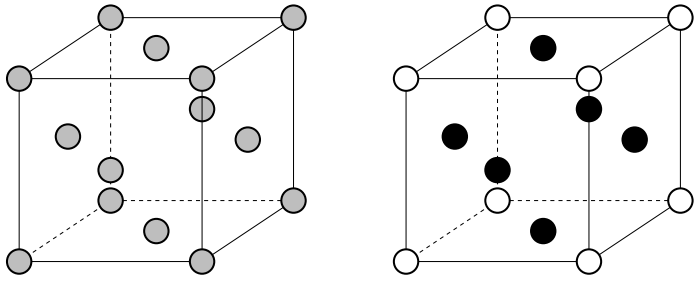


Abbildung 15.4: Ordnungsphase eines AB_3-Systems (rechts), die aus einer kubisch flächenzentrierten Struktur (links) abgeleitet wird - auch $L1_2$-Phase (rechts).

Die kubisch flächenzentrierte Struktur wird als A1-Typ bezeichnet (was für elementare Kristalle gilt und erstaunlicherweise auch für Verbindungen, die ungeordnet sind). Die zuvor besprochene Überstruktur wird als $L1_2$-Phase bezeichnet.
Noch einmal zum kubisch raumzentrierten Gitter: Dies wird als A2-Typ bezeichnet, egal ob es nur mit einer Atomsorte, oder mit statistisch verteilten Atomen auf den Gitterplätzen gebildet wird. Ordnet sich die Struktur derart, daß die Untergitter, die durch die Ecken und die innenzentrierten Atomen beschrieben werden können, mit verschiedenen Elementen besetzt werden, so bezeichnet man die Struktur als B2-Typ. Typische Beispiele sind $\beta' -$ CuZn und $\beta -$ AuCd. Weitere Überstrukturen, die auf A2 basieren sind die Heusler Legierungen (Cu_2MnAl), die als eisenfreie Ferromagnete technische Anwendung finden.

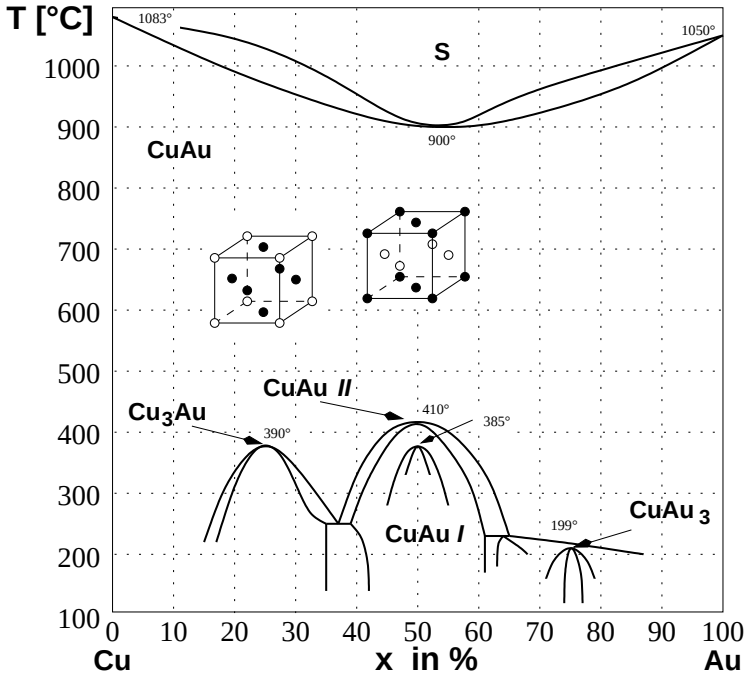


Abbildung 15.5: Cu-Au-Phasendiagramm mit den Ordnungsphasen Cu_3Au ($L1_2$-Phase), CuAu II (Überstruktur von $L1_0$), CuAu I ($L1_0$-Phase) und $CuAu_3$.

Im System Cu-Au werden die $L1_0$ und die $L1_2$-Phasen beobachtet, wie es aus den Phasendiagrammen ersichtlich ist. Zusätzlich tritt eine langreichweitige Überstruktur auf, CuAu II. Diese Überstruktur entsteht durch einen Wechsel in der Atombesetzung des Gitters. Die Legierung CuAu II ist auf den Würfelebenen abwechselnd mit Cu oder Au besetzt. Nach jeder fünften Würfelebene wechselt die Besetzung, das heißt es tritt eine Antiphasengrenze auf. Die einzelnen Strukturen zwischen den Antiphasengrenzen bestehen damit aus fünf aneinander gereihten CuAg I-Strukturen ($L1_0$)

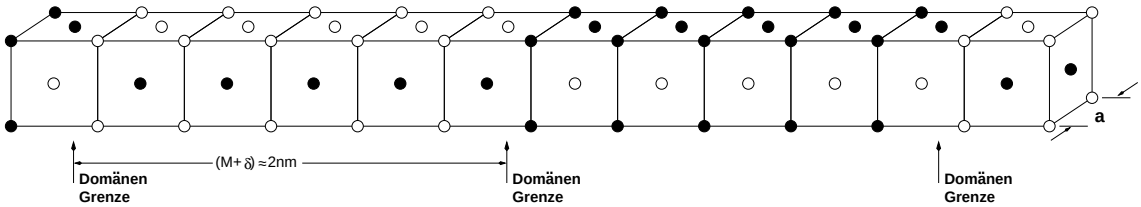


Abbildung 15.6: Einheitszelle der CuAu II Struktur, mit einer Superperiode von $M = 5$ (10 kristallographische Einheitszellen).

Die kristallographische Einheitszelle besteht aus zehn Einheitszellen der tetragonalen CuAu I-Struktur, die entlang der b-Richtung aneinander gereiht sind. Die Kupfer-Atome werden an den Antiphasengrenzen durch den Vektor $1/2(\vec{a} + \vec{c})$ auf die Positionen der Gold-Atome „verschoben“. Diese eindimensionale Überstruktur wird auch für Cu_3Au II beobachtet, wobei in diesem Fall die kristallographische Einheitszelle aus 18 Einheitszellen besteht ($M = 9$). Für andere Systeme, wie zum Beispiel Cu-Pd, Au-Zn werden für den A_3B-Typ auch langreichweitige zweidimensionale Überstrukturen beobachtet.
Aus dem Phasendiagramm ist ersichtlich, daß die Phasen die Überstrukturen aufweisen in engen Homogenitätsbereichen liegen. Dies ist die Regel für solche Phasen. Diese intermetallischen Verbindungen werden oft auch als intermediäre Mischkristalle bezeichnet, um sie hierdurch von streng stöchiometrischen und wertigkeitsbestimmten Legierungen abzugrenzen. Anhand des Phasendiagramms ist ebenfalls ersichtlich, daß zwischen den geordneten Phasen und der Schmelze ein Bereich liegt, der durch das vollständige Fehlen der Fernordnung gekennzeichnet ist. Nur unter 410°C liegt CuAu im geordneten Zustand vor. Darüber, bis zur Schmelztemperatur von 889°C liegt das System als homogener Mischkristall vor, bei dem die Cu und Au Atome statistisch auf den Gitterplätzen verteilt sind.

15.1.1 Nachweis von Überstrukturen

Überstrukturen lassen sich anhand von Streuexperimenten nachweisen. Dies setzt allerdings voraus, daß die an der Verbindung beteiligeten Atome einen unterschiedlichen Streuquerschnitt in Bezug auf die verwendete Strahlung (z. B. Röntgen oder Neutronen) haben. Infolge dieser unterschiedlichen Streueigenschaften der beiden Atomsorten verlieren die Auslöschungsregeln ihre Gültigkeit, Eine B2-Struktur liefert ein Beugungsbild einer einfach kubischen Struktur, wobei die eigentlich verbotenen Reflexe (Innenzentrierung) auftreten.
Der nukleare Strukturfaktor lautet

$$F_{\mathrm{N}}(\vec{\tau}) = \sum_d b_d \, \exp\left[i\vec{\tau}\vec{d}\right] \tag{15.2}$$

$\vec{d}$ - Vektor zum Atom in der Elementarzelle (Position des Streuzentrums); $\vec{\tau}$ - Streuvektor. Bei der Berechnung der Intensität eines Bragg-Reflexes muß also die Position und die Art des Atoms berücksichtigt werden.
Es gilt zum Beispiel für $\tau = \frac{2\pi}{a}(1,\ 0,\ 0)$:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{N}} &= b_{\mathrm{A}} + b_{\mathrm{B}} \, \exp\left[i\frac{2\pi}{a}\frac{1}{2}a\right] \\ &= b_{\mathrm{A}} + b_{\mathrm{B}} \, \exp\left[i\pi\right] = b_{\mathrm{A}} - b_{\mathrm{B}} \end{aligned} \tag{15.3}$$

... für $\tau = \frac{2\pi}{a}(1,\ 1,\ 0)$:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{N}} &= b_{\mathrm{A}} + b_{\mathrm{B}} \, \exp\left[i\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)a\right] \\ &= b_{\mathrm{A}} + b_{\mathrm{B}} \, \exp\left[2\pi i\right] = b_{\mathrm{A}} + b_{\mathrm{B}} \end{aligned} \tag{15.4}$$

... und für $\tau = \frac{2\pi}{a}(1,\ 1,\ 1)$:

$$F_{\mathrm{N}} = b_{\mathrm{A}} + b_{\mathrm{B}} \, \exp\left[i\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)a\right]$$

$$= \quad b_A + b_B \ \exp[3\pi i] = b_A - b_B \tag{15.5}$$

Diese Berechnungen erfolgen immer unter der Annahme, daß das A-Atom auf (0, 0, 0) sitzt, sonst wird der Strukturfaktor wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} F_N &= b_A \left[\exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + 1\right] \\ &\quad + b_B \left[\exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp[-i\pi h] + \exp[-i\pi k] + \exp[-i\pi l]\right] \end{aligned} \tag{15.6}$$

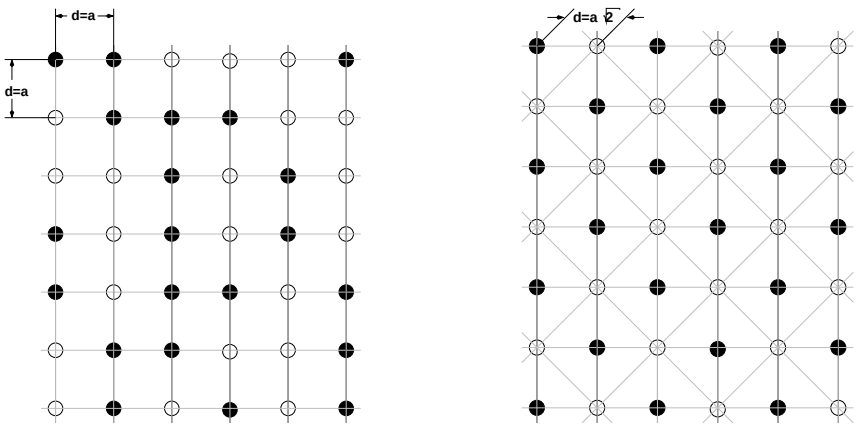


Abbildung 15.7: Regellose Atomverteilung im quadratischen Gitter (links) und geordnete Atomverteilung (rechts). Durch die Überstruktur entsteht eine größere Elementarzelle der Untergitter, die Bragg-Reflexe bei kleineren Winkeln verursachen.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie werden Überstrukturen nachgewiesen?
- Wodurch kommt es zur Auslöschung von Reflexen bei Streuexperimenten?

Allgemein gilt mit $\tau = \frac{2\pi}{a}(h,\ k,\ l)$:

$$\begin{aligned} F_N &= b_A - b_B \quad \text{für } h+k+l \text{ ungerade} \\ &= b_A + b_B \quad \text{für } h+k+l \text{ gerade} \end{aligned}$$

Wenn die Streuquerschnitte der beiden Atome gleich sind ($b_A = b_B$), müssen sich die Auswahlregeln für ein zentriertes Gitter ergeben, ansonsten kommt es zu nicht verschwindender Intensität an der zugeordneten Position.

Beispiel: NaCl-Struktur; die Na und Cl-Atome bilden jeweils ein kubisch flächenzentriertes Gitter.

$$d_{Na} = a(0,\ 0,\ 0)$$
$$d_{Cl} = a(\frac{1}{2},\ 0,\ 0)$$

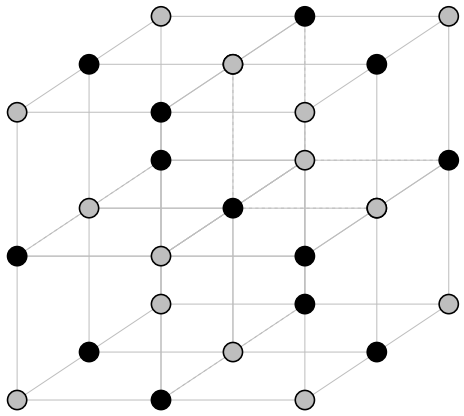


Abbildung 15.8: Struktur von NaCl.

Die Auswahlregeln für ein kubisch flächenzentriertes Gitter besagen, daß Reflexe dann entstehen, wenn die Millerschen Indices h, k und l entweder alle gerade oder alle ungerade sind. Damit gilt für den Strukturfaktor von NaCl:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{N}} &= b_{\mathrm{Na}} + b_{\mathrm{Cl}} \exp\left[i\tau d_{\mathrm{Cl}}\right] \\ &= b_{\mathrm{Na}} + b_{\mathrm{Cl}} \exp\left[i\frac{2\pi}{a}(h\ k\ l)\cdot a\left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right)\right] \end{aligned} \tag{15.7}$$

Wenn alle h, k und l gerade sind gilt: $F_{\mathrm{N}} = b_{\mathrm{Na}} + b_{\mathrm{Cl}}$ und wenn alle ungerade sind gilt: $F_{\mathrm{N}} = b_{\mathrm{Na}} - b_{\mathrm{Cl}}$.
Wären b_{Na} und b_{Cl} gleich, so würden wieder die Auswahlregeln für ein einfach kubisches Gitter gelten. In diesem Fall allerdings mit einer Elementarzelle $\frac{1}{2}a$. Durch Auftreten von Überstrukturen wird die Elementarzelle ja größer.

Überstrukturen lassen sich aber auch anhand des elektrischen Widerstandes nachweisen, der an der Legierung gemessen werden kann. Da der Widerstand unter anderem von der Störung der Periodizität des Gitters bestimmt wird, nimmt der Widerstand stark ab, wenn das Gitter einen hohen Ordnungsgrad aufweist. Die streng periodische Überstruktur äußert sich im Vergleich zum Mischkristall (trotz gleicher Anzahl von Atomen) durch einen mit unter erheblich geringeren Widerstand.

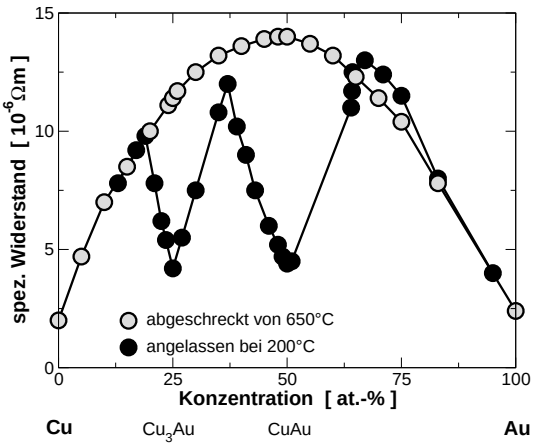


Abbildung 15.9: Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Zusammensetzung. Die $L1_2$ und $L1_0$ Phasen zeigen deutlich geringere Wiederstandswerte als die homogene (statistisch besetzte) Mischung.

Warum für die geordnete $CuAu_3$ Legierung, für die ebenfalls eine Überstruktur beobachtet wird, kein Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes beobachtet wird konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden.

15.2 Fernordnung

Bisher war stets von vollständiger Ordnung die Rede. Gemeint ist damit, daß die Überstruktur überall und vollständig ausgebildet ist. Dies ist schon aufgrund der Entropie eines Systems (Temperaturen sind endlich :-) nicht der Fall. Zweckmäßigerweise wird ein Ordnungsgrad eingeführt, der genau diesem Problem Rechnung trägt.
Der Grad langreichweitiger Ordnung wird durch ein Verhältnis S definiert, das zwischen Null und Eins liegt (s. Gl. 15.9). Hierbei bedeutet $S = 1$ vollständige Ordnung und $S = 0$ das vollständige Fehlen jeglicher Ordnung.
Der Grad der Fernordnung ist definiert druch den Bruchteil der A-Atome, die auf dem richtigen Untergitter sitzen in Bezug zu den A-Atomen auf dem falschen Untergitter (wobei das richtige Untergitter durch die Ordnung bestimmt ist).

$$P_{\mathrm{A1}} = \frac{1}{2}(1+S) \quad \text{richtiges Untergitter}$$
$$P_{\mathrm{A2}} = \frac{1}{2}(1-S) \quad \text{falsches Untergitter}$$

Für die regellose Verteilung ist $P_{\mathrm{A1}} = P_{\mathrm{A2}} = \frac{1}{2}$ und $S = 0$. Für die vollständige Ordnung ist $S = 1$ und $P_{\mathrm{A2}} = 0$ oder $S = -1$ und $P_{\mathrm{A1}} = 0$. Der Fall $S = -1$ entspricht einer 100% ig falschen Besetzung und ist damit wieder vollständig geordnet. Damit gilt

$$-1 \leq S \leq 1 \tag{15.8}$$

Der Fernordnungsparameter ist nach einem Vorschlag von Bragg-Williams gegeben durch:

$$S = \frac{P_{\mathrm{A1}} - x}{1 - x} \tag{15.9}$$

x ist der Anteil der A-Atome in der Legierung. Im Fall einer kubisch raumzentrierten Struktur vom Legierungs-Typ AB ($x = 0,5$) gilt:

$$S = \frac{P_{\mathrm{A1}} - 0,5}{0,5} = 2P_{\mathrm{A1}} - 1 \tag{15.10}$$

Genau wie das Vorhandensein von Überstrukturen kann auch der Fernordnungsgrad durch (Röntgen-) Strukturuntersuchungen ermittelt werden.
Die Größe von S hängt erwartungsgemäß von der Temperatur und der Vertauschungsenergie ab. Die Temperaturabhängigkeit von S erhält man, indem $E(S) = TS^{\mathrm{M}}(S)$ minimiert wird. Damit kann der Boltzmannsche Verteilungssatz wie folgt aufgeschrieben werden:

$$\frac{P_{\mathrm{A2}}}{P_{\mathrm{A1}}} = \frac{1-S}{1+S} = \exp\left[\frac{n\epsilon S}{kT}\right] \tag{15.11}$$

In Gleichung 15.11 ist $n\epsilon S$ die Energiedifferenz zwischen den beiden Plätzen des A-Atoms. Die Entordnungsenergie nimmt mit dem Ordnungsgrad ab. Die Gleichung 15.11 kann umgeformt werden:

$$\frac{1-S}{1+S} = \exp\left[\frac{n\epsilon S}{kT}\right] = \exp[B]$$

... nach S umstellen ergibt:

$$1 - S = \exp[B](1 + S)$$
$$1 = \exp[B] + s \cdot \exp[B] + S$$
$$1 - \exp[B] = S\,(\exp[B] + 1)$$

$$S = \frac{1 - \exp[B]}{1 + \exp[B]}$$

ZUM NACHDENKEN:

- Wodurch unterscheiden sich Nah- und Fernordnung?
- Was geht schneller: Ordnung einstellen oder auflösen?

dies wird nun intelligent erweitert

$$\begin{aligned} S &= \frac{\exp\left[-\frac{B}{2}\right] - \exp\left[\frac{B}{2}\right]}{\exp\left[-\frac{B}{2}\right] + \exp\left[\frac{B}{2}\right]} \\ &= -\tanh\left[\frac{B}{2}\right] = -\tanh\left[\frac{n\epsilon S}{2kT}\right] \qquad (15.12) \\ &= -\tanh(x) \qquad (15.13) \end{aligned}$$

mit $\frac{n\epsilon S}{2kT} = x$ folgt $S = \frac{2kTx}{n\epsilon}$ (ϵ ist negativ)

$$S = \frac{2kTx}{n|\epsilon|} = \tanh(x) \qquad (15.14)$$

Gleichung 15.14 ist in Abbildung 15.10 graphisch dargestellt. Der Verlauf von $S(T)$ kann aus dieser Darstellung ermittelt werden

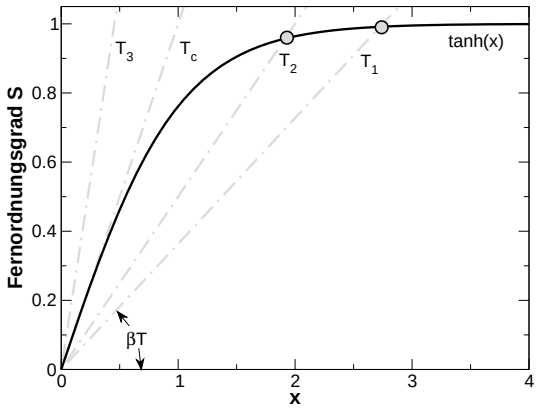


Abbildung 15.10: Graphische Lösung der Gleichung 15.14 für verschiedene Temperaturen $T_c > T_2 > T_1$. Für $T_3 < T_c$ wird keine Lösung gefunden.

Zunächst einmal beginnt die Funktion $\tanh(x)$ bei $x = 0$ mit der Steigung 1, flacht ab und $\tanh(x)$ geht gegen 1 für große x. Die Steigung 1 am Nullpunkt definiert die kritische Temperatur.

$$kT_c = \frac{n|\epsilon|}{2} \qquad (15.15)$$

Für größere Temperaturen, die in diesem Bild in der Steigung von $\tanh(x)$ drin stecken, gibt es keinen Schnittpunkt zwischen der Funktion $\tanh(x)$ und der Temperatur-Linie. Demzufolge existiert bei dieser Temperatur keine Lösung, die auf einen Ordnungsparameter S führt. Lösungen (also Schnittpunkte zwischen $\tanh(x)$ und der Temperatur-Geraden) gibt es für tiefe Temperaturen ($T < T_c$). Je tiefer die Temperatur (geringere Steigung), desto größer ist der Wert für S, bei dem sich die beiden Funktionen gleichen (Schnittpunkt). Aus diesen Wertepaaren wird die schon erwähnte Abhängigkeit des Ordnungsparameters von der Temperatur gewonnen.

Abbildung 15.11 zeigt die Abhängigkeit des Ordnungsparameters S von der Temperatur T für geordnete Legierungen vom Typ AB und AB_3. Der Fernordnungsgrad ändert sich bei T_c unstetig im Fall von AB_3, was einem Phasenübergang erster Ordnung entspricht.

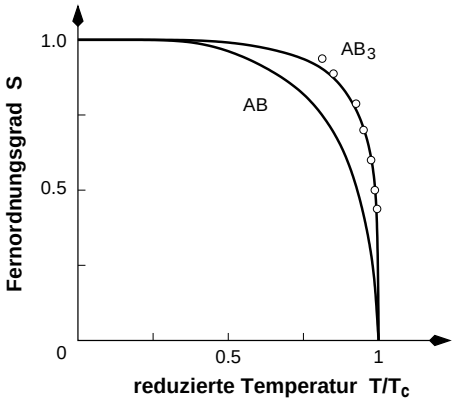


Abbildung 15.11: Temperaturabhängigkeit des Fernordnungsgrades S.

15.3 Nahordnung

Wenn in verschiedenen Bereichen eines Kristalls die Untergitter zwar vollständig geordnet aber mit der jeweils anderen Atomsorte besetzt sind, kommt es zu Problemen bei der Definition eines Fernordnungsparameters. In diesem Fall sind zwar alle Atome in eine Überstruktur eingebaut, aber die verschiedenen Bereiche sind nicht mehr alle gleich geordnet. An den Grenzen der Bereiche ist die nächste-Nachbar Reihenfolge gestört. Diese Grenzen werden als Antiphasengrenze bezeichnet. Die Abbildung 15.12 veranschaulicht einen solchen Fall.

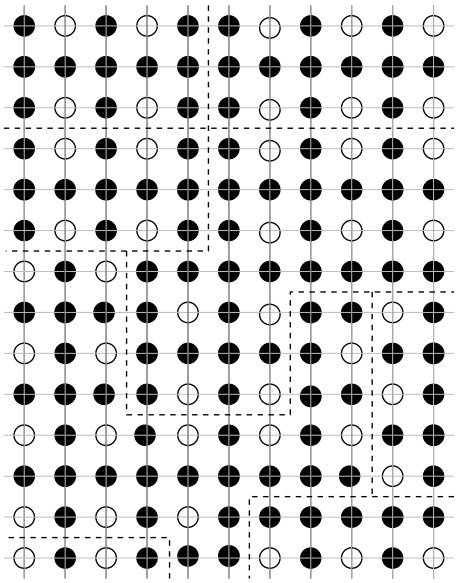


Abbildung 15.12: Vollständig ferngeordneter Kristall der in Bereiche aufgeteilt ist, die zwar jeder für sich vollständige Fernordnung aufweisen, sich von ihren jeweiligen nächten Nachbarn jedoch durch Antiphasengrenzen agbrenzen. Die ferngeordnete Struktur entspricht der $L1_0$-Phase.

Eine derartige Struktur kann zum Beispiel entstehen, wenn die Keimbildung zur Ordnungseinstellung in verschiedenen Bereichen beginnt. Zu dieser Zeit sind die Keime nicht korreliert. Die Auswahl der

Besetzung der Teilgitter bei der Keimbildung beruht auf dem Zufallsprinzip. Die perfekt geordneten, aber unter Umständen auf unterschiedlichen besetzten Untergittern besetzten Bereiche werden als Domänen bezeichnet. Das weitere Wachstum der Domänen führt schließlich dazu, daß diese aneinanderstoßen. Aufgrund der zufälligen Auswahl der Untergitter bei der Keimbildung können diese an den Grenzen entweder in Phase oder außer Phase sein. Im zweiten Fall ändert sich die Besetzung der Untergitter an der Grenze sprunghaft (Antiphasengrenze).
Im statistischen Mittel treten die verschiedenen Besetzungen der Untergitter mit der selben Häufigkeit auf. Damit wäre wegen der statistischen Besetzung aber $S = 0$, was in diesem Fall dem wahren Grad der Ordnung in keiner Weise Rechnung trägt, da alle Teilgitter des Kristalls vollständig geordnet sind.
Ein Ausweg aus diesem Dilemma wird durch die Definition des Nahordnungsparameters gefunden:

$$\sigma = \frac{q - q_\mathrm{u}}{q_\mathrm{m} - q_\mathrm{u}} \tag{15.16}$$

Hierin sind: q - Anteil der B-Atome als Nachbar von A-Atomen; q_u - Anteil von B-Atomen als Nachbar von A-Atomen im vollständig ungeordneten Zustand; q_m - Anteil von B-Atoman als Nachbar von A-Atomen im vollständig geordneten Zustande. q_m ist für die jeweilige Legierung eine Konstante, zum Beispiel gilt für AB-Legierungen $q_\mathrm{m} = 1$.
Die Idee hinter dem Nahordnungsparameter ist, daß jedes Atom-Paar als nächste Nachbarn betrachtet werden. Damit gibt der Nahordnungsparameter σ die Nachbarschaftsverhältnisse eines beliebig herausgegriffenen A-Atoms an. Hierbei wird angegeben, ob dieses Atom in Bezug auf seine nächsten Nachbarn in einer geordneten Struktur eingebunden ist, oder nicht. Langreichweitige Beziehungen werden hierbei völlig außer Acht gelassen. Prinzipiell kann dieser Nahordnungsparameter auch auf übernächste Nachbarn erweitert werden.
Wenn Überstrukturen vorhanden sind (also $S = 1$ gilt), so wird der Nahordnungsparameter $\sigma = 1$ sein. Allerdings ist der Wertebereich des Nahordnungsparameters beschränkt, es gilt: $0 \leq \sigma \leq 1$.
Der Nahordnungsparameter hängt erwartungsgemäß ebenfalls von der Temperatur ab. Unterhalb der kritischen Ordnungstemperatur weisen $S(T)$ und $\sigma(T)$ einen ähnlichen Verlauf auf. Der Nahordnungsparameter geht bei T_c aber nicht sofort auf Null, sondern bleibt oberhalb von T_c endlich und fällt langsam mit steigender Temperatur ab. Dies liegt an der zufälligen Anordnung der Nachbaratome, die eben auch eine nächste Nachbar Ordnung hervorbringen kann, die der geordneten Anordnung entspricht.

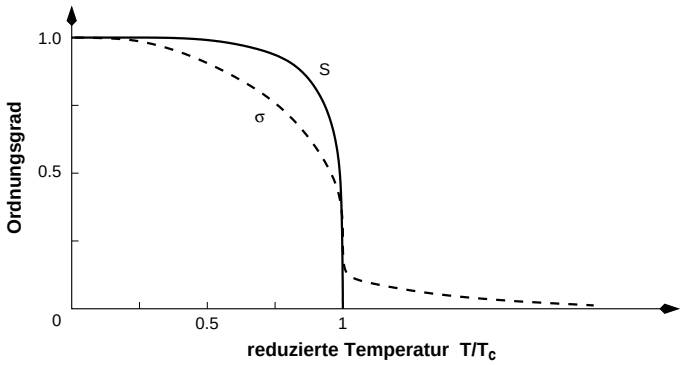


Abbildung 15.13: Temperaturabhängigkeit von Fernordnungsgrade S und Nahordnungsgrad σ in Abhängigkeit von der auf T_c reduzierten Temperatur. σ ist auch für $T > T_\mathrm{c}$ endlich, da geordnete nächste Nachbarbeziehungen im statistischen Mittel vorkommen.

Bei fehlender Überstruktur ist es extrem schwierig Nahordnung nachzuweisen. Dies gelingt zum Beispiel durch die Analyse des Untergrundes in der Nähe von Röntgenreflexen. Dieser ist an der Reflexposition niedriger und an den Positionen, wo Überstrukturreflexe zu erwarten sind erhöht. Die Auswertung von Widerstandsmessungen liefert hingegen keine zuverlässigen Aussagen über die Nahordnung, da sowohl ein Zu- als auch ein Abnehmen des Widerstandes mit zunehmenden Ordnungsgrad beobachtet wird.

15.4 Ordnungsdomänen

Da die verschiedenen Untergitter im Allgemeinen gleichwertig sind, können die A- oder B-Atome bei einer an verschiedenen Stellen beginnenden Keimbildung das gleiche Untergitter besetzen. In diesem Fall kommt es beim Zusammenwachsen der Ordnungsdomänen zur Bildung von Antiphasengrenzen.

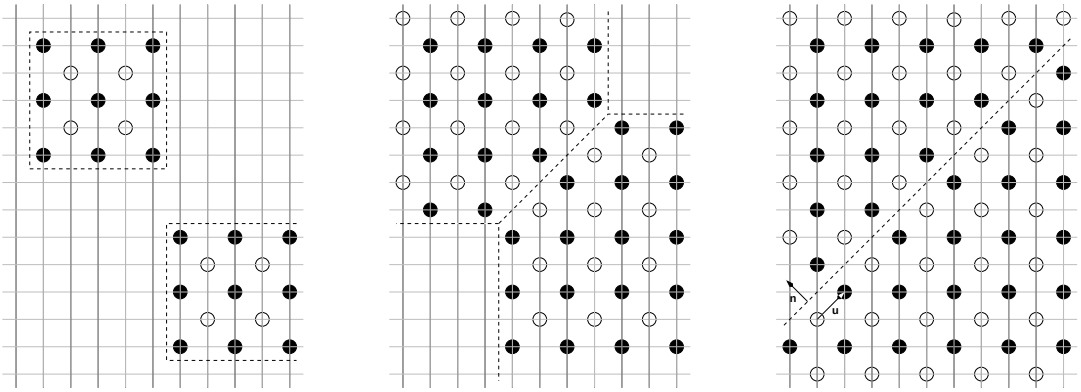


Abbildung 15.14: Bildung (links) und Wachstum (mitte) von Ordnungsdomänen. Die Besetzung unterschiedlicher Untergitter in den Ordnungsdomänen führt beim Aneinanderstoßen der wachsenden Domänen zur Bildung von Antiphasengrenzen (mitte und rechts). $\vec{n}$ bezeichnet die Flächennormale der Antiphasengrenze und $\vec{u}$ ist der Verschiebungsvektor, der den Phasensprung beschreibt.

Eine beliebige Antiphasengrenze kann durch zwei Vektoren beschrieben werden. Dies sind der Vektor, der Flächennormalen $\vec{n}$ der Antiphasengrenze und weiterhin der Vektor $\vec{u}$, der eine Verschiebung einer Atomsorte von einem Untergitter auf das Andere beschreibt. Die Verschiebung $\vec{u}$ ist Ausdruck eines Phasensprungs. Diese Verschiebung kann aber auch durch eine von außen angelegte Spannung erzeugt werden. In diesem Fall ist die Phasengrenze durch eine Versetzung erzeugt worden. Der Burgers-Vektor ist kleiner als der Translationsvektor der Überstruktur.
Jede im Kristall endende Antiphasengrenze wird von einer Versetzung begrenzt. Auch in diesem Fall wird die Antiphasengrenze vollständig durch $\vec{n}$ und $\vec{u}$ beschrieben, wenn man sich die Grenze als stückweise gerade denkt.

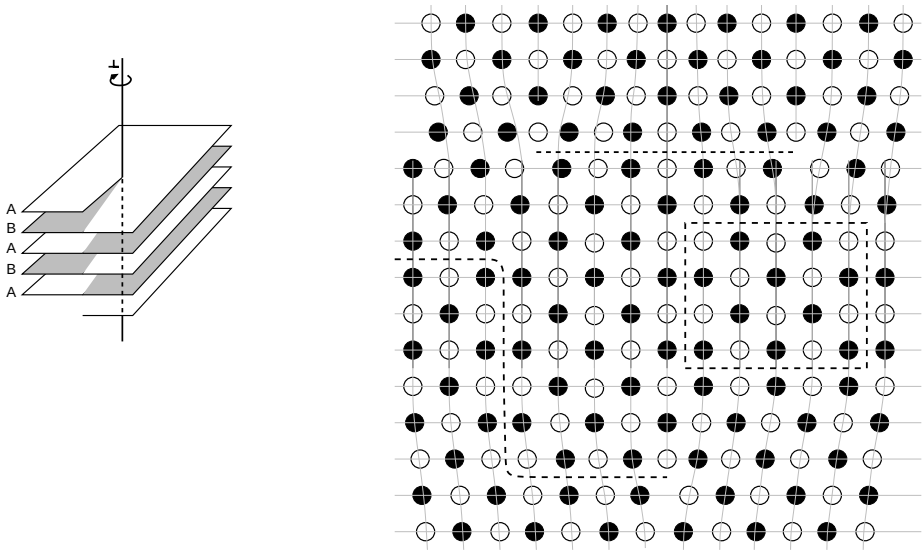


Abbildung 15.15: Überstruktur, die mehrere Antiphasengrenzen enthält (links). Diese umschließen entweder eine Ordnungsdomäne, oder verlaufen zwischen Versetzungen bzw. Korngrenzen.

15.4.1 Energie von Antiphasengrenzen

Die Flächenenergie $\tilde{E}_{\mathrm{APG}}$ der Antiphasengrenze hängt von dem Vektor $\vec{u}$ ab, der den Phasensprung beschreibt. $\tilde{E}_{\mathrm{APG}}$ ist minimal, wenn $\vec{u}$ in der Antiphasengrenze liegt. In diesem Fall wird die Antiphasengrenze durch eine Translation erzeugt, es werden keine Atome hinzugefügt oder weggenommen - wodurch ersichtlich wird, daß die Flächenenergie für diese Konfiguration einen minimalen Wert annimmt. Wenn die Antiphasengrenze durch eine Translation erzeugt wird hat sich lediglich eine Versetzung durch den Kristall und damit durch die Ordnungsdomäne bewegt. Für alle anderen Orientierungen von $\vec{u}$ ist die Energie der Antiphasengrenze größer; in diesen Fällen ist $\vec{u} \cdot \vec{n} \neq 0$.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist eine Antiphasengrenze?
- Unter welchem Umstand entsteht eine Antiphasengrenze bei Versetzungsbewegung?
- Können sich zwei Antiphasengrenzen annihilieren?
- Warum findet bei der Ordnungseinstellung kein langreichweitiger Materialtransport statt?

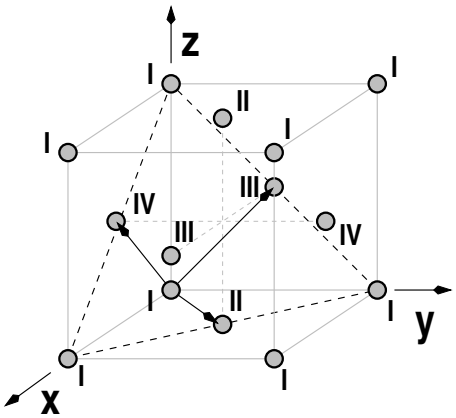


Abbildung 15.16: Die Untergitter I und II (A), sowie III und IV (B) eines AB_3 Systems. Die Pfeile kennzeichnen die den Phasensprung erzeugenden Vektoren ($\vec{u}$).

Abbildung 15.16 zeigt die vier Untergitter der $L1_0$ Struktur. Die drei Vektoren, die die Verschiebung der einen Atomsorte von dem Untergitter, welches durch die Eckatome gebildet wird, auf eins der anderen Untergitter beschreibt lauten:

$$\vec{u}_1 = \frac{a}{2}\,[1\ 1\ 0] \tag{15.17}$$

$$\vec{u}_2 = \frac{a}{2}\,[1\ 0\ 1] \tag{15.18}$$

$$\vec{u}_3 = \frac{a}{2}\,[0\ 1\ 1] \tag{15.19}$$

Wenn die Antiphasengrenze in der $x-y$-Ebene liegt, ist $\vec{n} = [0\,0\,1]$ und damit liegt $\vec{u}_1$ in der Ebene der Antiphasengrenze. Nur für diesen Fall gilt $(\vec{u}_1 \cdot \vec{n}) = 0$. Die Antiphasengrenze ist vom sogenannten Typ 1, alle Anderen sind vom Typ 2. Prinzipiell gibt es vier mögliche Ordnungsdomänen; die ursprüngliche und die drei, die durch die Verschiebung entlang $\vec{u}_1$ $\vec{u}_2$ und $\vec{u}_3$ hervorgehen (s. Abb. 15.16).
Die freie Energie der Antiphasengrenze $\tilde{F}_{\mathrm{APG}}$ kann unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarn abgeschätzt werden und damit die freie Energie als Funktion der Orientierung der Antiphasengrenze wie folgt schreiben (ohne Herleitung):

$$\tilde{F}_{\mathrm{APG}}\left(\vec{u} = [1\,1\,0]\right) = \frac{2\epsilon_1 n_1 S^2}{a^2\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}} \tag{15.20}$$

Für $\vec{n} = [0\,0\,1]$ ist $\tilde{F}_{\mathrm{APG}} = 0$, was einer bevorzugten Lage der Antiphasengrenze in den Würfelebenen entspricht. Unter Berücksichtigung von übernächsten Nachbarn bleibt $\tilde{F}_{\mathrm{APG}}$ für diese Orientierung zwar endlich, nimmt aber dennoch ein Minimum ein.

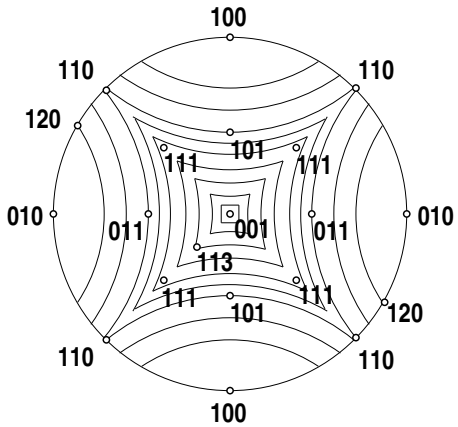


Abbildung 15.17: Linien konstanter freier Energie $\tilde{F}_{\mathrm{APG}}$ für eine durch $\vec{u} = \frac{a}{2}[1\,1\,0]$ erzeugte Antiphasengrenze in AB_3 als Funktion der Flächennormale $[h\,k\,l]$.

Die Orientierungsabhängigkeit von $\tilde{F}_{\mathrm{APG}}$ ist in Abbildung 15.17 durch Linien konstanter freier Energie für eine durch $\vec{u} = a/2\ [1\,1\,0]$ erzeugte Antiphasengrenze als Funktion der Flächennormale $\vec{n} = [h\,k\,l]$ dargestellt. Neben dem Minimum für $\vec{n} = [0\,0\,1]$ gibt es Maxima für $[1\,0\,0]$ und $[0\,1\,0]$, sowie Sattelpunkte für $[1\,1\,0]$ und $[1\,\overline{1}\,0]$.

15.5 Ordnungskinetik

Der zeitliche Ablauf, der die Einstellung von Ordnungszuständen beschreibt, wird in einer Legierung durch atomare Platzwechsel(Diffusion) bestimmt. Die während dieses Prozesses ablaufenden Platzwechsel rufen keine großen Konzentrationsunterschiede hervor, oder gleichen sie aus, da der Materialtransport nicht langreichweitig ist. Damit unterscheidet sich die Einstellung von Ordnung wesentlich von Prozessen, wie Entmischungs- oder Ausscheidungsvorgängen. Grob kann die Einstellung von Ordnung in drei Phasen eingeteilt werden:

1. Keimbildung

2. Keimwachstum bis die Ordnungsdomänen aneinander stoßen

3. Vergröberung des Domänengefüges bis zum geordneten Kristall ohne Antiphasengrenzen

Gleichzeitig zu diesen Vorgängen kann sich der Ordnungsgrad innerhalb einer Domäne ändern. Dieser als homogene Ordnungseinstellung bezeichnete Vorgang läßt sich wie folgt beschreiben:

$$\frac{dP_{\mathrm{A1}}}{dt} = K\uparrow \cdot P_{\mathrm{A2}} P_{\mathrm{B1}} - K\downarrow \cdot P_{\mathrm{A1}} P_{\mathrm{B2}} \tag{15.21}$$

Wie schnell die Reaktion abläuft hängt damit von er Besetzung der Untergitter und den Geschwindigkeitskontanten $K\uparrow$ und $K\downarrow$ ab.

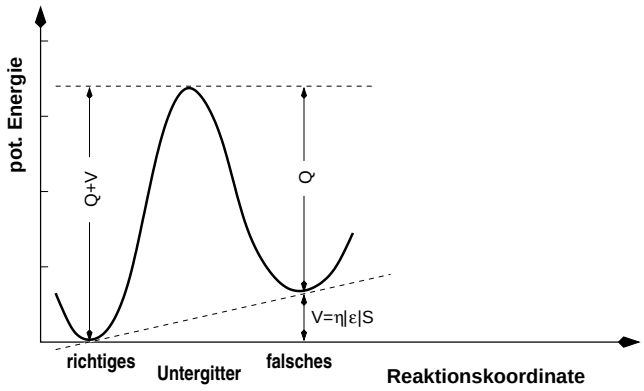


Abbildung 15.18: Potentielle Energie eines Atoms auf einem richtigen bzw. falschen Untergitterplatz. Der Platzwechsel vom falschen zum richtigen Untergitter ($K\downarrow$) wird mit zunehmendem Fernordnungsgrad S erleichtert, da das falsche Untergitter energetisch ungünstiger wird ($V = \eta|\varepsilon|S$).

Letztere werden durch eine Arrheniusgleichung beschrieben

$$K\uparrow = \nu_0 \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right] \quad \text{und} \quad K\downarrow = \nu_0 \exp\left[-\frac{Q+V}{kT}\right] \tag{15.22}$$

Mit $S = (P_{\mathrm{A1}} - x)/(1-x)$ (Gl. 15.9) liefert dies die zeitliche Änderung des Fernordnungsgrades, wie er in Abbildung 15.19 für eine A_3B-Legierung mit $T_c = 205$ K dargestellt ist.
Bei kleinen Ordnungsgradienten ist $dS/dt = 0$ und bei mittleren Fernordnungsgraden S gibt es ein Maximum von dS/dt, welches knapp unterhalb von T_c besonders ausgeprägt ist. Weit unterhalb von T_c ist die Geschwindigkeit dS/dt (für $t = 0$) negativ. Dies bedeutet, daß eine größere Schwankung abgewartet werden muß bevor die Ordnung weiter ansteigt, die dann schließlich auf einen endlichen Ordnungsgrad führt.

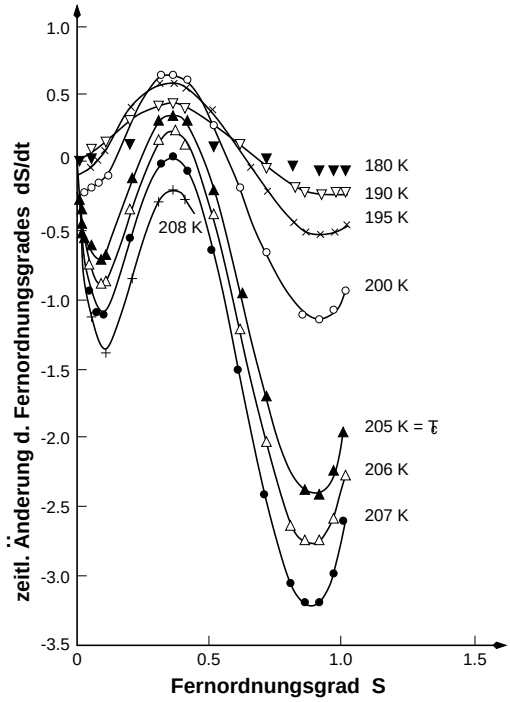


Abbildung 15.19: Zeitliche Änderung des Fernordnungsgrades einer AB_3 Legierung als Funktion des Fernordnungsgrades S für verschiedene Temperaturen.

In der Praxis kann aber nicht unterschieden werden, ob sich ein Ordnungszustand wir zuvor beschrieben homogen einstellt, oder ob die Domänen wachsen. Das Domänenwachstum wird analog zur Rekristallisationskinetik beschrieben. Man nimmt an, daß es zu Beginn des Prozesses N Domänenkeime pro cm^3 gibt, deren Größe mit der konstanten Geschwindigkeit v in jede Richtung wächst (bis die Domänen aneinaderstoßen).
Jede Domäne wächst dann um $dV = 4\pi v^3 t^2 dt$ und der geordnete Volumenantiel X wächst in den ungeordneten $(1 - X)$ hinein.

$$dX = 4\pi v^3 N t^2 dt(1 - X) \tag{15.23}$$

Damit gilt für den geordneten Volumenanteil

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3} v^3 N(T) t^3\right] \tag{15.24}$$

Das Wachstum soll gemäß der Voraussetzung linear erfolgen, also gilt

$$v = \frac{D(T)}{kT} \cdot \frac{\Delta E(S)}{a} \tag{15.25}$$

Hierin ist: D - Diffusionskonstante; ΔE - Energie pro Atomvolumen. Bei tiefen Temperaturen wird D exponentiell klein und für $T \simeq T_c$ verschwindet ΔE, also zeigt die Temperaturabhängigkeit von v ein Maximum unterhalb von T_c.
Qualitativ ist der zeitliche Verlauf des Ordnungsgrades mit

$$s = \int SX(S)\frac{dV}{V} \tag{15.26}$$

nicht wesentlich von demjenigen verschieden, der für die homogene Ordnungseinstellung beobachtet wird. Dies spiegelt sich nicht zuletzt in der Tatsache wider, daß in der Praxis schwer zwischen beiden Mechanismen unterschieden werden kann. Mehr noch: Es hat den Anschein, daß beide Prozess, die auf Nahordnung (homogene Ordnungseinstellung) und Fernordnung (Wachstum von Ordnungsdomänen) abzielen, nebeneinander ablaufen, was zum Teil sogar gegeneinander statt findet.

ZUM NACHDENKEN:

- Beeinflusst die Entropie den Gleichgewichtszustand oder nur die Kinetik?
- Wie ändert sich die Triebkraft für die Ordnungseinstellung während derselben?
- Wie bestimmt die Temperatur die Ordnungseinstellung?

Die Vergröberung der Ordnungsdomänen führt nach dem Ende des Domänenwachstums zu einer weiteren Verringerung der Energie, da nach Abschluß des Wachstums Antiphasengrenzen vorhanden sind, die eine zusätzliche Energie beherbergen (dieser Vorgang ist damit äquivalent zur sekundären Rekristallisation zu sehen). Einzelne Domänen vergrößern sich auf Kisten benachbarter Domänen. Die treibende Kraft beruht auf der Verringerung der Fläche der Antiphasengrenzen. Damit kann die spezifische Energie aller Antiphasengrenzen genutzt werden, um die treibende Kraft zu berechnen:

$$\Delta E \simeq \frac{\tilde{E}_{\mathrm{APG}} L^2}{L^3} a^3 \tag{15.27}$$

Hierin sind: a^3 - Atomvolumen; L - Domänendurchmesser; $\tilde{E}_{\mathrm{APG}}$ - spez Energie der Antiphasengrenzen. Gleichung 15.27 führt zu

$$v = \frac{dL}{dt} = \frac{D(T)}{kT} \cdot \frac{\tilde{E}_{\mathrm{APG}} a^2}{L} = \frac{K}{L} \tag{15.28}$$

Die Integration von Gleichung 15.28 ergibt das Zeitgesetz, das von der Ostwald-Reifung bekannt ist

$$L^2 - L_0^2 = Kt \tag{15.29}$$