# Materialphysik I

Ferdinand Haider
Institut für Physik
Universität Augsburg

28. April 1998

# Inhaltsverzeichnis


**1 Einführung** **5**

**2 Struktur von Reinmetallen** **7**

2.1 Gitterstrukturen von Reinmetallen . . . . . 7

2.2 Nichtperfekte Kristalle - Baufehler . . . . . 12

2.2.1 Erstarren eines Kristalls . . . . . 12

2.2.2 Korngrenzen im Kristall . . . . . 15

2.3 Weitere flächenhafte Defekte im Kristall . . . . . 20

2.3.1 Anhang: Funktionsweise von Elektronenmikroskopen . . . 23

**3 Legierungen** **27**

3.1 Thermodynamische Grundlagen . . . . . 27

3.1.1 Die Gibbssche Phasenregel . . . . . 32

3.1.2 Das Hebelgesetz . . . . . 33

3.2 Eutektische und peritektische Phasendiagramme . . . . . 35

3.3 Mehrkomponentige Systeme: . . . . . 37

3.4 Erstarrung von Schmelzen . . . . . 40

3.4.1 mischbares System . . . . . 40

3.4.2 Eutektisches System . . . . . 40

3.5 Mikroskopische Modelle für die freie Energie binärer Legierungen . 43

3.5.1 Verfahren zum Ausmessen von Phasendiagrammen . . . . . 48

3.5.2 Stahl ($FeC$) . . . . . 51

**4 Strukturen metallischer Phasen, intermetallische Phasen** **54**

4.1 Strukturen wichtiger intermetallischer Phasen . . . . . 55

4.1.1 Überstrukturen . . . . . 55
4.2 Strukturen aufgrund von Raumfüllung . . . . . 56
4.2.1 Interstitielle Phasen . . . . . 56
4.2.2 Laves-Phasen . . . . . 59
4.2.3 $\sigma$-Phasen . . . . . 59
4.3 Elektronische Zustandsdichte als Grund für Strukturen . . . . . 61
4.3.1 Hume-Rothery-Regeln . . . . . 61
4.3.2 Valenzbindungen, (8-N)-Verbindungen . . . . . 62
4.4 Special-Point-Strukturen . . . . . 62
4.5 Kanamori-Ungleichungen . . . . . 64
4.6 Technische Eigenschaften von intermetallischen Phasen . . . . . 66
4.6.1 Nickel-Aluminide . . . . . 66
4.6.2 Titan-Aluminide . . . . . 66
4.6.3 Eisen-Aluminide . . . . . 66
4.7 Methoden der Strukturbestimmung . . . . . 67
4.7.1 Streumethoden . . . . . 67
4.8 Metallische Gläser . . . . . 67
4.8.1 Kriterien für Glasbildung . . . . . 68
4.8.2 Struktur von metallenen Gläsern . . . . . 69
4.8.3 Anwendung . . . . . 69
4.8.4 Quasikristalle . . . . . 69

**5 Atomare Transportvorgänge in Kristallen 73**
5.1 Diffusion . . . . . 73
5.2 Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient . . . . . 76
5.2.1 Der Kirkendall-Effekt . . . . . 76
5.2.2 Der Thermodynamische Faktor . . . . . 78
5.3 Atomare Mechanismen der Diffusion . . . . . 81
5.3.1 Zwischengitterdiffusion . . . . . 81
5.3.2 Leerstellendiffusion . . . . . 82
5.3.3 Kollektive Mechanismen . . . . . 83
5.3.4 Korrelationsfaktor . . . . . 84

5.3.5 Random-Walk . . . . . 84
5.3.6 Legierungseffekte . . . . . 87
5.3.7 Zusammenfassung: Die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten . . . . . 89
5.4 Korngrenz- und Versetzungsdiffusion . . . . . 89
5.5 Elektro- und Thermotransport . . . . . 90
5.5.1 Elektrotransport . . . . . 90
5.5.2 Thermotransport . . . . . 92
5.6 Oxidation und Korrosion . . . . . 93
5.6.1 Oxidation . . . . . 94
5.6.2 Korrosion . . . . . 96
5.7 Experimentelle Verfahren zur Untersuchung von Diffusionsprozessen 99
5.7.1 Makroskopische Verfahren . . . . . 99
5.7.2 Mikroskopische Methoden . . . . . 101
5.7.3 Messungen von Leerstellenkonzentration . . . . . 105
5.7.4 Messung der Leerstellenwanderungsenthalpie . . . . . 107
5.7.5 Messung des Korrelationsfaktors . . . . . 108
5.7.6 Weitere Bemerkungen zur Diffusion . . . . . 109

**6 Ordnungsumwandlungen 110**
6.1 Der Ordnungsparameter . . . . . 110
6.2 Thermodynamik von Ordnungsumwandlungen . . . . . 113
6.3 Nahordnung . . . . . 116
6.4 Ordnungsdomänen, Antiphasengrenzen . . . . . 117
6.5 Ordnungskinetik . . . . . 119
6.5.1 Homogene Ordnungseinstellung . . . . . 119
6.5.2 Johnson-Mehl-Kinetik . . . . . 121
6.5.3 Ostwaldreifung . . . . . 124
6.6 Experimentelle Methoden zum Nachweis von Ordnungsvorgängen . 125

**7 Entmischung 129**
7.1 Entmischung durch Keimbildung und Wachstum . . . . . 130
7.1.1 Keimbildung . . . . . 130

7.1.2 Wachstum . . . . . 133
7.1.3 Ostwaldreifung, Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie . 135
7.1.4 Clusterdynamische Beschreibung . . . . . 138
7.1.5 Experimentelle Untersuchungen zur Entmischung . . . . . 141
7.2 Spinodale Entmischung . . . . . 144
7.3 Diskontinuierliche Entmischung, Eutektoider Zerfall . . . . . 148

**8 Martensitische und displazive Phasenumwandlungen 150**
8.1 Martensitische Umwandlungen . . . . . 151
8.1.1 Thermodynamik und Kinetik martensitischer Umwandlungen 153
8.1.2 Martensit im $FeC$ . . . . . 154
8.1.3 Der Formgedächtniseffekt in $NiTi$ . . . . . 156
8.2 Displazive Umwandlungen . . . . . 158

**9 Zusammenfassung des Wintersemesters 161**

# Kapitel 1

# Einführung

"Material, von spätlateinisch materialis — das zur Materie gehörende — allgemein sinnverwandt zu Stoff, Substanz, Werkstoff, im Bereich der Fertigung übliche Bezeichnung für die Roh-, Hilfs und Betriebsstoffe ..., die im Rahmen der Fertigung eingesetzt werden" (Meyers Lexikon).

Material ist also (fast) alles, was von Menschen eingesetzt wird, um daraus etwas anderes herzustellen. Etwas genauer ist vielleicht der Begriff *Werkstoff*, der genau dies sagt — der Stoff, aus dem man ein Werk herstellt. Heute unterscheidet man bei Werkstoffen häufig zunächst zwei Gruppen:

- Funktionswerkstoffe — das sind alle die Materialien, die für einen Zweck jenseits mechanischer Eigenschaften eingesetzt werden, also z.B. das große Gebiet der Halbleiter, Supraleiter, elektrokeramischen Materialien, Magnetwerkstoffe usw.
- Strukturwerkstoffe — die Materialien, die für einen im weitesten Sinn mechanischen Zweck, Herstellung einer Struktur eben, eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere die meisten Einsatzgebiete der Metalle und Polymere, aber auch etwa Beton, Ton, Glas usw.

Natürlich ist eine solche Unterscheidung niemals streng möglich, denn häufig muß ein Kompromiß verschiedener Eigenschaften gefunden werden, wobei mechanische gegen andere Eigenschaften abgewogen werden. Eine Hochspannungsleitung etwa muß natürlich zunächst einen kleinen elektrischen Widerstand haben, andererseits darf sie nicht zu schwer sein, muß über eine möglichst große Länge ihr Gewicht tragen, muß korrosionsfest sein etc.

In dieser Vorlesung soll die *Physik von Materialien* behandelt werden, wobei praktisch ausschließlich auf Strukturmaterialien eingegangen wird, denn die anderen Gebiete bilden jedes für sich Stoff für eigene Vorlesungen.

Natürlich kann man sich dann fragen, weshalb man nach der Festkörperphysik noch eine eigene Materialphysik braucht. Auch hier ist die Grenze fließend, doch beinhaltet die klassische Festkörperphysik im wesentlichen das Studium perfekter (oder idealisierter) Strukturen, während die Materialphysik die realen Strukturen mit ihren *Defekten*, die für sehr viele Eigenschaften von zentraler Bedeutung sind, untersucht. Dazu kommen dann in der Materialphysik eine Reihe von Anleihen bei der Thermodynamik/statistischen Physik und bei der Chemie, die für das Verständnis von Phasenumwandlungen und Transportprozessen wichtig sind.

Weiter wird sich die Vorlesung in vielen Fällen auf *metallische* Materialien beschränken, denn für diese sind die physikalischen Konzepte häufig entwickelt worden. Allerdings sind sie meist so allgemein, daß sie auch auf andere Werkstoffklassen übertragbar sind.

Allerdings soll am Ende des Kurses ein Abschnitt über die nichtmetallischen Werkstoffklassen, also über Polymere, Keramiken und Verbunde stehen. Hier wird es aber nur um Stoffgruppen an Beispielen, um Präparation und um spezifische Probleme gehen.

Die zwei Teile der Vorlesung gliedern sich in

- Strukturen und Thermodynamik im ersten Teil,
- mechanische Eigenschaften im zweiten Teil.

Sie wird beginnen mit den Strukturen und Eigenschaften von Reinmetallen, dann wird der für Metalle zentrale Begriff der *Legierung* eingeführt. Existenzbereiche von Legierungen, also Phasendiagramme, ihre Erklärung aus thermodynamischen Modellen und ihre Strukturen werden folgen. Anschließend wird es um Transportphänomene im Festkörper, im wesentlichen Diffusion, gehen. Danach soll die Kinetik von strukturellen Phasenumwandlungen im Festkörper, vor allem Entmischungsreaktionen, aber auch nichtdiffusive Reaktionen wie die Bildung von Martensit, behandelt werden.

Der zweite Teil der Vorlesung wird zunächst mit einem Abschnitt über Elastizitätstheorie beginnen, dann werden die Träger der Plastiziät, die Versetzungen mit ihren Reaktionen eingeführt. Daran wird sich ein Teil über mechanische Härtung anschließen, danach das Versagen bei Überbeanspruchung, Bruch und Ermüdung, und schließlich werden Erholung und Rekristallisation, also die Wiederherstellung stark verformter Gefüge behandelt. Am Ende wird schließlich ein Abschnitt über nichtmetallische Werkstoffe stehen, wobei neben einer allgemeinen Übersicht auch auf spezifische Probleme (Sprödigkeit bei Keramiken, Plastizität von Polymeren) eingegangen wird.

# Kapitel 2

# Struktur von Reinmetallen

## 2.1 Gitterstrukturen von Reinmetallen

Wie man dem Periodensystem (Abb. 2.1) entnehmen kann, sind die weitaus meisten der Reinelemente im festen Zustand Metalle, also durch delokalisierte Leitungselektronen gebunden (metallische Bindung). Die metallische Bindung, die im wesentlichen ungerichtet ist, bewirkt die meisten Eigenschaften der Metalle, etwa ihre Leitfähigkeit, ihren Glanz, aber auch ihre leichte Verformbarkeit. Erst in Verbindung mit anderen Elementen, Sauerstoff, Stickstoff u.a., werden daraus Nichtmetalle. Die metallischen Elemente liegen bis auf wenige Ausnahmen in ganz wenigen einfachen Gitterstrukturen vor,

- dem kubisch flächenzentrierten Gitter (abgekürzt kfz oder fcc, face centered cubic) mit vier Atomen in der Einheitszelle und zwölf nächsten Nachbarn um jedes Atom,
- dem hexagonal dicht gepackten Gitter (abgekürzt hdp oder hcp, hexagonally closed packed) mit zwei Atomen in der Einheitszelle und ebenfalls zwölf nächsten Nachbarn um jedes Atom,
- und dem kubisch raumzentrierten Gitter (abgekürzt krz oder bcc, body centered cubic) mit zwei Atomen in der Einheitszelle und acht nächsten Nachbarn um jedes Atom.

Die ersten beiden Strukturen sind *dichte Kugelpackungen*, die sich nur in der Stapelfolge der hexagonal dicht gepackten Ebenen unterscheiden: in der fcc-Struktur hat man eine Stapelfolge der (111)-Ebenen vom Typ $ABCABCABC$, während man in der hcp-Struktur die Stapelfolge der (0001)-Ebenen[1] die Folge $ABABAB$

[1] Häufig gibt man als Millersche Indices für hexagonale Strukturen vier Größen an, um die Symmetrie deutlich zu machen. In üblicher Dreier-Notation $(hkl)$ist z.B. $\{110\} = \{\bar{1}20\}$. Daher

| | Ia | IIa | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIII | Ib | IIb | IIIb | IVb | Vb | VIb | VIIb | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H 1 | | | | | | | | | | | | | | | He 2 |
| 2 | bcc hex Li 3 | hex Be 4 | | | | | | | | | B 5 | C 6 | N 7 | O 8 | F 9 | Ne 10 |
| 3 | bcc hex Na 11 | hex Mg 12 | | | | | | | | | fcc Al 13 | Si 14 | P 15 | S 16 | Cl 17 | Ar 18 |
| 4 | bcc K 19 | bcc fcc Ca 20 | hex fcc Sc 21 | bcc hex Ti 22 | bcc V 23 | bcc Cr 24 | bcc fcc Mn 25 | bcc fcc bcc Fe 26 | fcc hex Co 27 | fcc Ni 28 | fcc Cu 29 | hex Zn 30 | rh Ga 31 | Ge 32 | As 33 | Se 34 | Br 35 | Kr 36 |
| 5 | bcc Rb 37 | bcc fcc hex Sr 38 | bcc hex Y 39 | bcc hex Zr 40 | bcc Nb 41 | bcc Mo 42 | hex Tc 43 | hex Ru 44 | fcc Rh 45 | fcc Pd 46 | fcc Ag 47 | hex Cd 48 | tetr In 49 | tetr diam. Sn 50 | Sb 51 | Te 52 | I 53 | Xe 54 |
| 6 | bcc Cs 55 | bcc Ba 56 | fcc hex La* 57 | bcc hex Hf 72 | bcc Ta 73 | bcc W 74 | hex Re 75 | hex Os 76 | fcc Ir 77 | fcc Pt 78 | fcc Au 79 | Hg 80 | bcc hex Tl 81 | fcc Pb 82 | Bi 83 | komp. sc Po 84 | At 85 | Rn 86 |
| 7 | Fr 87 | Ra 88 | Ac 89 | ** 90-103 | | | | | | | | | | | | | | |

* Lanthanide **Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu**

** Actinide **Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr**

Abbildung 2.1: Das Periodensystem. Grau unterlegt sind die metallischen Elemente, dunkelgrau die, die als fcc-Struktur vorkommen

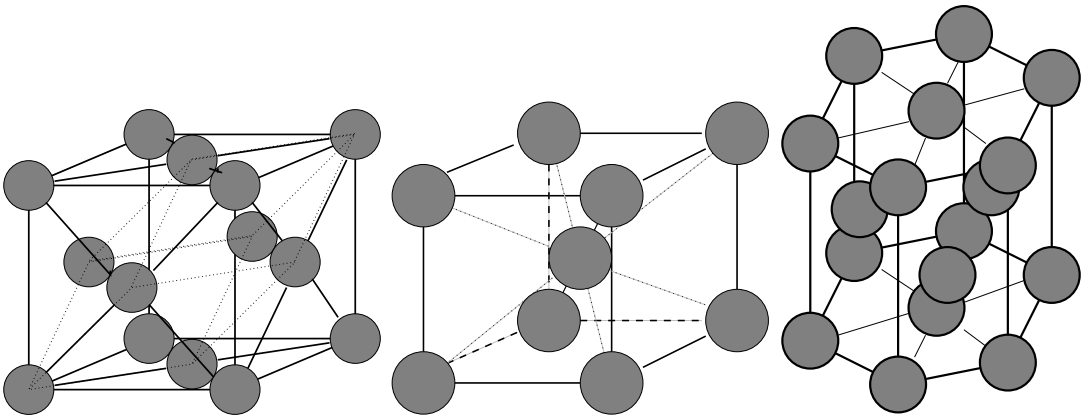


Abbildung 2.2: Die wichtigsten Strukturen von Reinmetallen, das fcc-, das bcc- und das hcp-Gitter

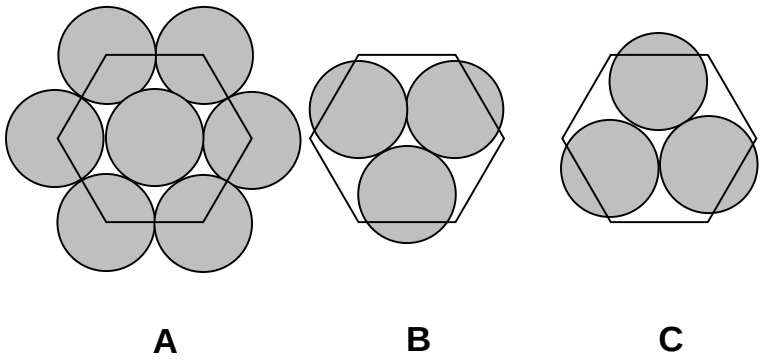
findet. Diese enge Verwandtschaft und leichte Transformation der einen in die andere wird später mehrfach eine Rolle spielen. Auch die Bevorzugung der dichten Kugelpackungen hat ihre Ursache in der metallischen Bindung — bei ungerichteten Bindungen erreicht man im allgemeinen den Zustand niedrigster Energie durch dichtes Packen der Atome.

Die hexagonale Struktur wird zwar i.a. als dichte Kugelpackung angesehen; dies ist jedoch nur der Fall, wenn $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1.633$ ist. In den meisten Metallen weicht der $\frac{c}{a}$-Wert hiervon mehr oder weniger ab:

---

fügt man einen vierten Index $t$ für die dritte Achse in der Basalebene hinzu mit $t = -(h + k)$. Dann wäre das Beispiel $\{110\}_3 = \{11\overline{2}0\}_4 = \{\overline{1}20\} = \{\overline{1}2\overline{1}0\}_4$. Für die Richtungen ist die Transformation auf Viererindices $[hkl] \rightarrow [HKTL]$

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{3}(H - T) \qquad H = 2h - k \\ k &= \frac{1}{3}(K - T) \qquad K = 2k - h \\ l &= L \qquad T = -h - k \end{aligned}$$




Hexagonal: ABABABABA

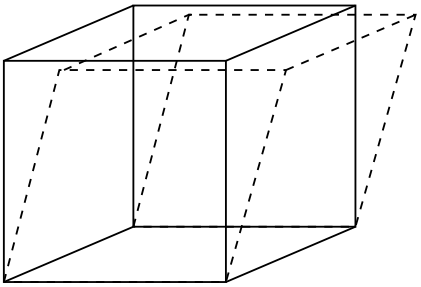
kubisch flachenzentriert: ABCABCABC

Abbildung 2.3: Die dicht gepackten Ebenen des fcc- und des hcp-Gitters

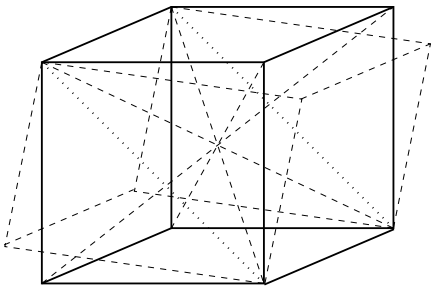
| Element | $\frac{c}{a}$ |
|---|---|
| He | 1.633 |
| Be | 1.581 |
| Mg | 1.623 |
| Ti | 1.586 |
| Zn | 1.861 |
| Cd | 1.886 |
| Co | 1.622 |

Die nicht ganz so häufige bcc-Struktur ist keine dichte Kugelpackung. Sie hat jedoch, wenn man ein einfaches Bindungsmodell ungerichteter Paarbindungen zugrunde legt, ein gegen Schwingungen weicheres Gitter. Daher findet man bei einigen Metallen (etwa beim "wichtigsten" Metall, dem Eisen) eine bcc-Hochtemperaturphase, die durch die höhere Schwingungsentropie dieser Struktur begünstigt wird. Allerdings spielen vor allem in bcc-Strukturen auch Bindungen zu übernächsten Nachbarn eine Rolle, die diese einfachen Argumente komplizieren.

Ein Element, das Polonium, liegt auch in einer einfach kubischen Struktur (sc, simple cubic) vor. Bei Annahme ungerichteter Bindungen wäre eine solche Struktur instabil, sie würde durch eine seitliche Scherung wegknicken. Hier scheinen also stark gerichtete Bindungen wichtig zu sein.



Scherinstabilitat des kubisch
primitiven Gitters



Scherinstabilitat des
raumzentrierten Gitters

Abbildung 2.4: Die Scherinstabilität des sc- und des bcc-Gitters.

## 2.2 Nichtperfekte Kristalle - Baufehler

In der Regel findet man Metalle allerdings nur in kleinen Bereichen in ihrer perfekten Struktur vor, den sogenannten Körnern. Diese sind durch zweidimensionale Grenzen, die Korngrenzen, voneinander getrennt, die meist schon bei der Herstellung entstehen. Korngrenzen zu vermeiden, also Einkristalle herzustellen, ist ein häufig schwieriges Unterfangen, für das es verschiedene Verfahren gibt.

### 2.2.1 Erstarren eines Kristalls

Die Erstarrung eines flüssigen Materials beginnt mit der Bildung von Kristalliten an vielen Stellen, die wachsen und *Korngrenzen* ausbilden.

In vielen Fällen ist es möglich, einen solchen Prozeß (der eine Phasenumwandlung erster Ordnung ist) in mehrere Teilschritte zu unterteilen, nämlich in eine Keimbildungsphase, eine Wachstumsphase und gelegentlich noch in eine Vergröberungsphase.

Die Umwandlung in die thermodynamisch stabile Phase (hier den Festkörper) bringt zwar Volumenenergie ein, andererseits muß zwischen erstarrtem Keim und umgebender Flüssigkeit eine Grenzfläche aufgebaut werden, die Energie kostet. Daher gibt es eine Mindestgröße, die ein Keim haben muß, ehe er stabil weiterwächst.

Man stellt also die Energiebilanz zwischen dem Gewinn an freier Enthalpie pro Volumen, $\Delta f_V$

$$\Delta f_V = f_L - f_S \approx \alpha \cdot \Delta T \qquad (\Delta T \text{Unterkühlung}) \tag{2.1}$$

und der für die Bildung einer Grenzfläche aufzuwendenden Energie $\Delta F_g$

$$\Delta F_g = \tilde{E}_{SL} \cdot 4\pi r^2 \qquad (\tilde{E}_{SL} : \text{spez.Grenzflächenenergie}) \tag{2.2}$$

also

$$\Delta F = -\Delta f_V \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \tilde{E}_{SL} \cdot 4\pi r^2 \tag{2.3}$$

auf ($f_{S,L}$ freie Enthalpie der festen/flüssigen Phase). Diese Funktion hat ein Maximum bei $r^*$ — Keime mit Radien kleiner als $r^*$ würden im Mittel schrumpfen, größere wachsen. $r^*$ wird daher als Radius des kritischen Keims bezeichnet. Er ergibt sich aus

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 0 \tag{2.4}$$

$$r^* = \frac{2\tilde{E}_{SL}}{\alpha \Delta T} \tag{2.5}$$

$$\Delta F^* = \frac{16\pi \tilde{E}_{SL}^3}{3\alpha^2 \Delta T^2} \tag{2.6}$$

Das heißt, je größer $\Delta T$ ist , um so kleiner wird $r^*$. Typische Zahlwerte sind:

- kritischer Keim enthält einige hundert Atome,
- Unterkühlung um mehr als hundert Grad ist möglich, aber extrem schwierig wegen heterogener Keimbildung, etwa an der Tiegelwand

Haben sich nun Keime aus der unterkühlten Schmelze gebildet, können diese wachsen durch Anlagerung neuer Atome aus der Schmelze an Kanten. Hierbei können sich insbesondere sogenannte Wachstumsspiralen an Schraubenversetzungen bilden: an Durchstoßpunkten solcher Versetzungen auf einer Oberfläche liegt eine Kante, die sich bei Anlagerung von Atomen spiralförmig nach oben fortsetzt.

Eine Betrachtung wie hier, Aufteilung einer Phasenumwandlung in eine Keimbildungs- und eine Wachstumsphase wird uns in späteren Kapiteln noch öfter begegnen, desgleichen die Abschätzung der Keimgröße durch eine Energiebilanz zwischen aufzuwendender Grenzflächenenergie und gewonnener Volumenenergie.

### Stabilität der Wachstumsfront - Dendritenbildung

Wenn das Material nicht homogen abgekühlt wird, sondern (was praktisch unvermeidbar ist) sich ein Temperaturgradient ausbildet, findet das weitere Wachstum nicht in alle Richtungen gleichmäßig statt, sondern es bildet sich eine Erstarrungsfront.

Diese Erstarrungsfront bleibt nicht in allen Fällen glatt, wenn das Material erstarrt. Wird die Unterkühlung sehr hoch oder wird die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme im wesentlichen durch die Schmelze abgeführt, kann die Erstarrungsfront instabil werden und es kommt zur Bildung baumartiger, stark verzweigter Strukturen, den sogenannten Dendriten.

Fließt die Wärme

(a) durch den schon erstarrten Bereich ab, sinkt die lokale Geschwindigkeit der Erstarrungsfront an jeder Ausbuchtung ab, eine Fluktuation wird also gedämpft,

(b) auch durch die Schmelze ab, steigt die Unterkühlung an jeder Ausbuchtung, die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront nimmt lokal also zu, eine planare Grenze wird instabil. (Dendritenbildung) (siehe Abbildung 2.5).

Im Prinzip sollten sich also immer feinere Strukturen ausbilden, da jede Fluktuation der Grenzfläche anwächst. Stattdessen ergeben sich jedoch geometrische Muster mit einer charakteristischen Größe der Dendriten, die aus einem Kompromiß aus aufzuwendender Grenzflächenenergie (begünstigt grobes Gefüge) und rascher Erstarrung (begünstigt feines Gefüge) folgt. Je höher die Unterkühlung ist, desto feiner wird auch das Dendritengefüge.

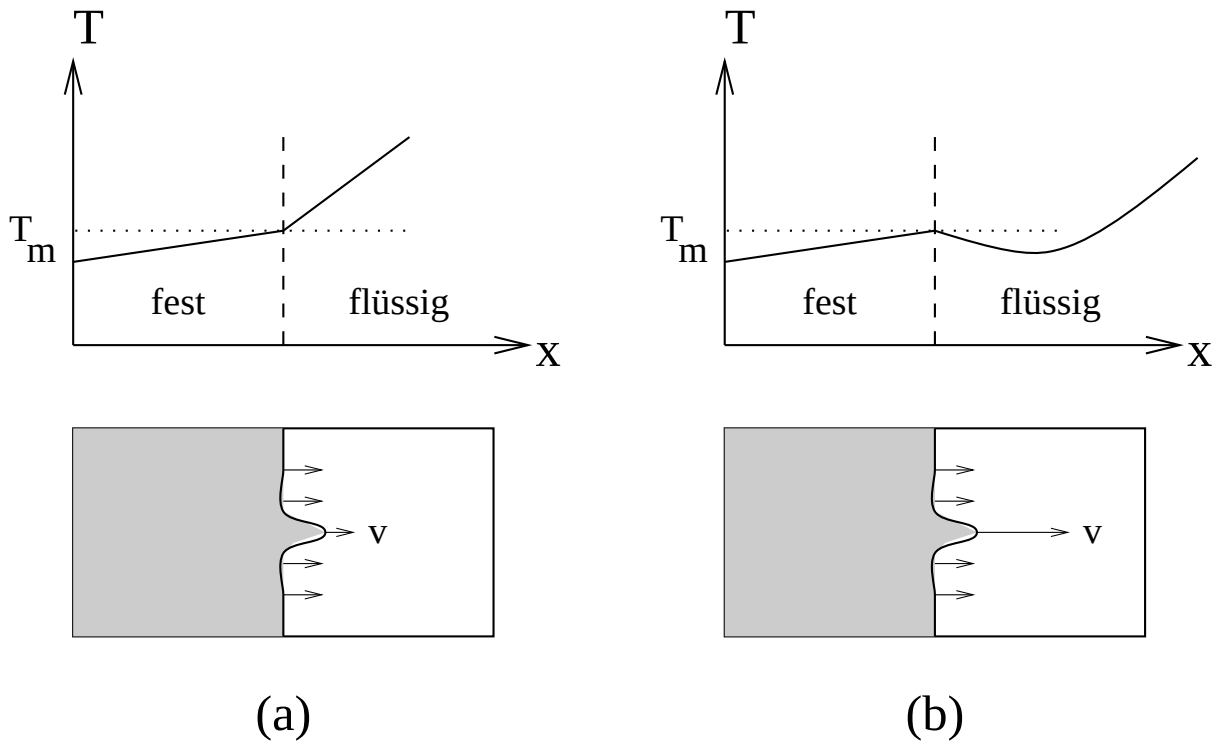



Abbildung 2.5: (a) Thermische Stabilität einer Erstarrungsfront, wenn die Wärme durch den erstarrten Kristall abfließt, (b) Instabilität, falls die Wärme nur über die Schmelze abgeführt wird

### 2.2.2 Korngrenzen im Kristall

Treffen die an verschiedenen Stellen der Probe gebildeten kristallinen Bereiche aufeinander, bilden sich, da diese Bereiche i.a. unterschiedlich orientiert sind, Grenzflächen, sog. Korngrenzen aus. Dies sind spezielle zweidimensionale Defekte des Kristallgitters. Andere flächige Defekte (also Grenzflächen), die teils anschließend behandelt werden, sind

- Oberflächen — Grenzfläche zwischen Vakuum (oder Luft) und Volumen,
- Stapelfehler — flächiger Baufehler in der Stapelfolge dicht gepackter Ebenen,
- Antiphasengrenzen — Grenzflächen zwischen geordneten Domänen,
- Phasengrenzen — Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Strukturen.

Korngrenzen sind (atomar) scharfe Übergangsbereiche zwischen unterschiedlich orientierten Bereichen eines Kristalls. Sie können makroskopisch charakterisiert werden durch die Verdrehung der Kristallite gegeneinander ( Drehachse,- winkel — hierfür sind drei Parameter nötig), und durch die Orientierung der Grenze selbst (Flächennormale), wofür zwei Parameter nötig sind. Das bedeutet, daß eine Korngrenze insgesamt fünf makroskopische Freiheitsgrade besitzt. Diese Freiheitsgrade werden als *makroskopisch* bezeichnet, da sie nur aus der Geometrie der gegeneinander verdrehten Halbkristalle folgen, aber noch nichts über die atomare Struktur der Korngrenze aussagen. Auf atomarer (oder mikroskopischer) Ebene können noch weitere Freiheitsgrade auftreten, etwa eine leichte Verschiebung der Kristallite gegeneinander oder Relaxationen der atomaren Positionen.

Darüberhinaus werden Korngrenzen noch nach anderen Kriterien klassifiziert:

- Drehwinkel $\Phi < 15^0$: "Kleinwinkel-Korngrenze"
  sonst "Großwinkel-Korngrenze"
- Flächennormale senkrecht auf Drehachse: "Kippgrenze"
  Flächennormale parallel zur Drehachse: "Drehgrenze"

Die Unterscheidung (a) wird gemacht, da Kleinwinkel-Korngrenzen sich als periodische Anordnung von Versetzungen darstellen lassen. Kleinwinkel-Kippgrenzen werden gebildet durch eine periodische Anordnung von parallelen Stufenversetzungen, Kleinwinkel-Drehgrenzen durch ein Netz von Schrauben, wobei mindestens zwei Sets nicht paralleler Schrauben benötigt werden.

Der Drehwinkel ist

$$\tan \phi = \frac{b}{d} \tag{2.7}$$

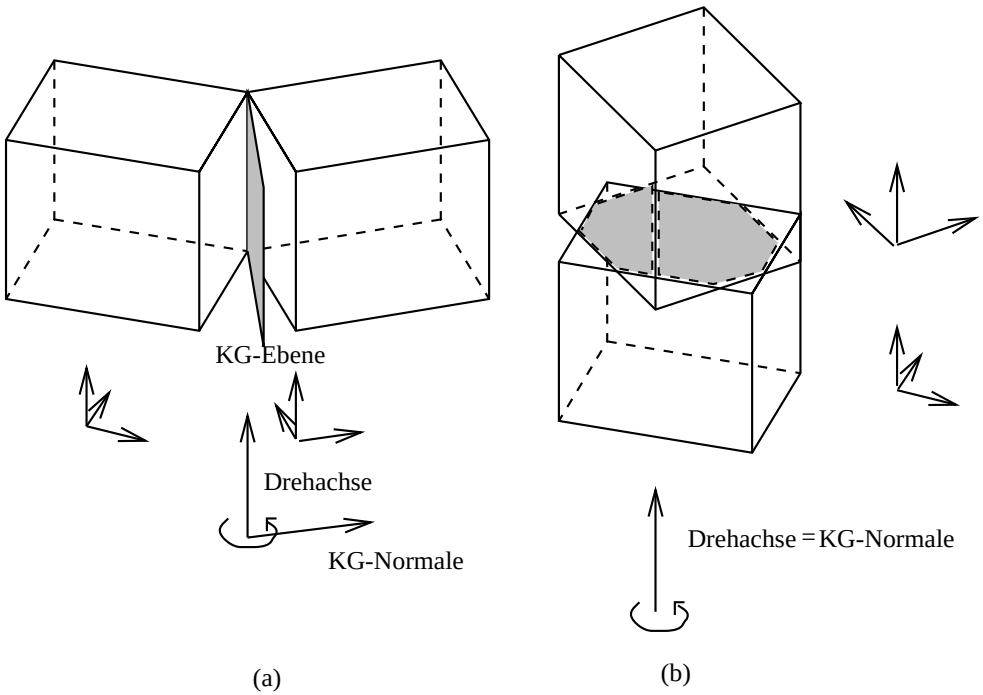



Abbildung 2.6: (a)Kippgrenze , (b) Drehgrenze

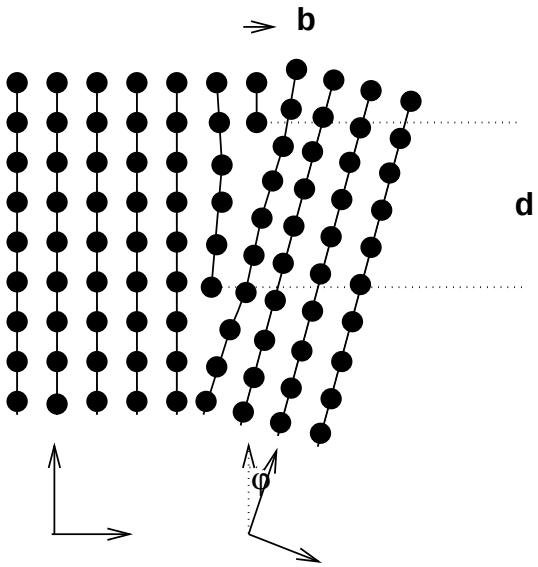



Abbildung 2.7: Kleinwinkel-Kippgrenze, aufgebaut aus Stufenversetzungen

wobei $b$ der Burgersvektor (s. Teil II der Vorlesung) der Versetzung ist und $d$ ihr Abstand.

Großwinkel-Korngrenzen lassen sich weiter unterscheiden. Als "spezielle Grenzen" bezeichnet man Grenzen, die eine große Zahl von gemeinsamen Gitterplätzen über beide Halbkristalle hinweg besitzen. Das Gitter dieser gemeinsamen Plätze wird als *Koinzidenzgitter* bezeichnet, der Kehrwert des Bruchteils gemeinsamer Plätze als "$\Sigma$"-Wert der jeweiligen Korngrenze.

Beispiele: Für die Zwillingsgrenze, die im kubisch flächenzentrierten Gitter entsteht, wenn man das Kristallgitter an einer {111}-Ebene spiegelt, (Stapelfolge $ABCABCABCAB \rightarrow ABCAB\mathbf{C}BACBA$) ist $\Sigma = 3$, die $\Sigma$9-Grenze wird häufig als Zwilling 2. Ordnung bezeichnet. Weitere häufig gefundene Grenzen sind die $\Sigma$5- und $\Sigma$11-Grenze[2] Allerdings ist der $\Sigma$-Wert nur eine Kurzbeschreibung bestimmter Grenzen, im allgemeinen ist die Grenze durch seine Angabe nicht festgelegt.

### Energie von Korngrenzen

Da Korngrenzen eine erhebliche Störung des Gitteraufbaus darstellen, hat ein Kristall mit Korngrenze eine höhere Energie als ohne. Damit läßt sich eine spezifische Korngrenzenergie angeben als die Energie der Korngrenze (Differenz der Energie des Kristalls mit Korngrenze und ohne), dividiert durch ihre Fläche. Sie läßt sich auf verschiedene Arten messen:

(a) Kräftegleichgewicht an Tripelpunkten:
befinden sich die Korngrenzen in einem Kristall in einem (metastabilen) Gleichgewicht, muß an den Tripelpunkten gelten:

$$\frac{E_{12}}{\sin\gamma} = \frac{E_{23}}{\sin\alpha} = \frac{E_{13}}{\sin\beta} \tag{2.8}$$

$E_{ij}$ ist die spezifische Energie der Korngrenze zwischen Korn $i$ und $j$.

(b) Kugel-Platte-Experiment:
Auf eine einkristalline Platte werden feine Kugeln aufgesintert. Jede Korngrenze vermindert ihre Energie, indem sie in eine möglichst günstige Position rotiert. Sortieren nach Häufigkeit bestimmter Orientierungsbeziehungen liefert mittlere relative Energien.

(c) Gleichgewichtsgestalt von Ausscheidungen auf Korngrenzen:
Dies ist eine Variation des ersten Verfahrens. In einigen Legierungen kann man durch interne Oxidation Oxidpartikel auf der Korngrenze bilden. Haben sie innerhalb des Korns Kugelgestalt, so sind sie auf der Korngrenze etwas

[2] in der Regel wird das Gleichheitszeichen bei der $\Sigma$-Kennzeichnung weggelassen

linsenförmig abgeplattet, und aus dem Winkel der Spitze läßt sich wiederum die relative Korngrenzenergie berechnen.

Solche Messungen ergeben

- Für Kleinwinkel-Korngrenzen: Anstieg der Korngrenzenergie $\propto \Phi$, dem Kipp- oder Drehwinkel (da dieser proportional zur Versetzungsdichte ist) bis zu einem Plateau, der Energie einer allgemeinen Großwinkelgrenze.
- Es gibt spezielle niederenergetische Korngrenzen mit:
  - niedrigem $\Sigma$-Wert (gute Passung)
  - niedrig indizierter Korngrenzebene
  - einfachen Struktureinheiten / guter atomare Passung

Es existieren unterschiedliche Konzepte, die Energie einer Korngrenze aus ihrer Struktur vorherzusagen:

Neben den fünf makroskopischen Freiheitsgraden besitzt eine Korngrenze drei mikroskopische (Translations-)Freiheitsgrade, die Verschiebung der Teilkristalle gegeneinander. Die Verschiebung in z-Richtung ergibt eine Volumenexpansion, und es hat sich gezeigt, daß das freie Volumen ein wesentlicher Parameter ist. Daneben ist natürlich die atomare Passung über die Korngrenze weg bedeutsam, wie man sie etwa in Bildern mit dem Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskop (HREM) sieht, in denen man häufig eine Facettierung erkennt. Schließlich kann eine Korngrenze aus mehreren Untereinheiten bestehen, also ein Sekundärstruktur besitzen: häufig stellt sich bei Orientierungen nahe einer niederenergetischen Konfiguration eine überlagerte Kleinwinkelkorngrenze ein.

### Charakterisierung von Korngrenzen

Entsprechend ihrer verschiedenen Freiheitsgrade können Korngrenzen auf unterschiedliche Weise experimentell untersucht werden.

- Ihr Verlauf sowie Form und Größe der Körner im Kristall können mit metallographischen Methoden dargestellt werden (Abb. 2.2.2). Hierzu wird mit geeigneten Ätzverfahren entweder die Kornflächenstruktur (unterschiedlicher Abtrag auf unterschiedlichen kristallographischen Ebenen) oder die Korngrenzstruktur (stärkerer Abtrag im gestörten Bereich der Korngrenze) präpariert und anschließend entweder im Auflicht- oder im Rasterelektronenmikroskop beobachtet.

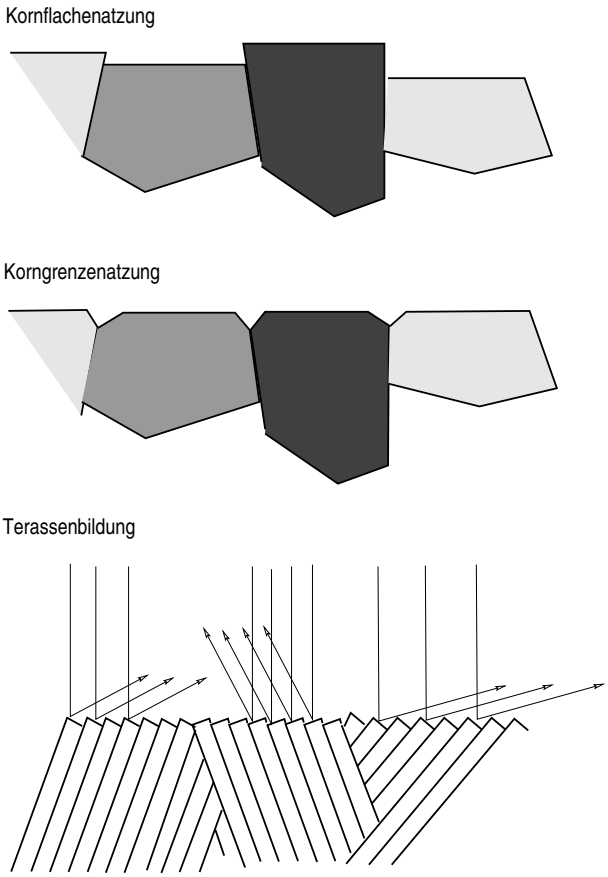



Abbildung 2.8: Metallographische Verfahren, die Kornstruktur eines Materials sichtbar zu machen

- Die Kornorientierungen und Orientierungsbeziehungen können mit Röntgenverfahren (Laueverfahren) oder im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit Elektronenbeugung untersucht werden

- Eine gemittelte Aussage über die Orientierungsverteilung liefert die Messung der Textur im Texturgoniometer — hier wird für einen fest eingestellten Braggwinkel die Probe über einen möglichst großen Raumwinkelbereich verkippt und hierbei Intesität des Röntgenreflex für die Probenposition, damit die Zahl der in Bragglage befindlichen Körner ausgemessen.

- Die atomare Struktur einer Korngrenze kann im hochauflösenden TEM (HREM) untersucht werden. Neuere Geräte sind in der Lage, ein metallisches Gitter mit einer Auflösung von besser als $0.2nm$ abzubilden, wobei allerdings zum einen nur eine Projektion beobachtet wird (es wird in Transmission an typischerweise einige zehn Nanometer dicken Proben gearbeitet), andererseits die Details des elektronenmikroskopischen Abbildungsprozesses durch geeignete Rechenverfahren zu berücksichtigen sind.

- Mit dem Feldionenmikroskop (FIM/AS) ist es möglich, die Chemie der Korngrenze (Segregation,also Anreicherung einer Atomsorte auf der Grenzfläche) auf atomarer Skala zu untersuchen.

- Mit Augerelektronenspektroskopie kann an im Ultrahochvakuum interkristallin (d.h. an der Korngrenze) gebrochenen Proben ebenfalls, allerdings mit kleinerer lateraler Auflösung, die Chemie der Korngrenze studiert werden

## 2.3 Weitere flächenhafte Defekte im Kristall

Wie oben schon erwähnt, gibt es neben den Korngrenzen in Kristallen weitere zweidimensionale Defekte, nämlich:

- Stapelfehler: wird in kubisch flächenzentrierten Kristallen in der Stapelfolge der dichtgepackten {111}-Ebenen ($ABCABCABC$) eine Ebene weggelassen, so entsteht ein intrinsischer Stapelfehler ($ABCABABC$), wird eine eingefügt, ein extrinsischer($ABCAB\mathbf{A}CABC$) (Abb.2.9).

  Ein Stapelfehler kann (a) als halbe Zwillingsgrenze, (b) als kurzes Stück hexagonales Material (Stapelfolge $ABABAB$) angesehen werden. Wird die Energie (pro Fläche) eines Stapelfehlers null, sind fcc und hdp also gleichberechtigt. Später werden wir sehen, daß die Stapelfehlerenergie eine wichtige Größe in der Versetzungstheorie ist; sie bestimmt die innere Struktur von Versetzungen und damit, wie leicht Versetzungen ausheilen können.

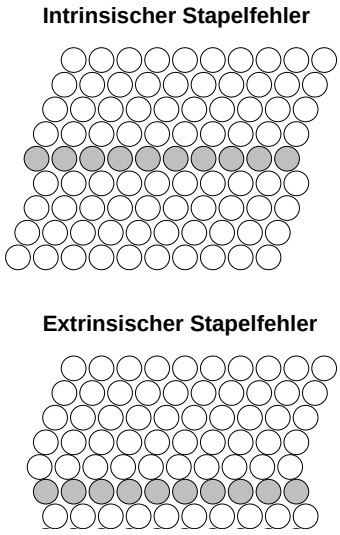



Abbildung 2.9: Intrinsischer und extrinsischer Stapelfehler im fcc-Gitter

- Oberflächen sollen in dieser Vorlesung nicht genauer behandelt werden
- Antiphasengrenzen: in geordneten Phasen (d.h. mit Überstruktur, s. Kapitel 6) kann ein "Phasensprung" in der Besetzung der Gitterplätze auftreten. Die Grenzfläche wird als "Antiphasengrenze" (APB) bezeichnet.
- Phasengrenzen sind Grenzflächen zwischen Bereichen unterschiedlicher Struktur und/oder Zusammensetzung (Abb.2.10).

  Wir unterscheiden zwischen:

  - kohärenten Phasengrenzen, d.h. einer perfekten Gitterpassung, wobei eine mögliche Fehlpassung durch elastische Verzerrung ausgeglichen wird
  - semikohärenten Phasengrenzen, in denen in geeigneten Abständen "misfit-" (Fehlpassungs-) Versetzungen eingebaut sind und
  - inkohärenten Phasengrenzen, die praktisch keine atomare Passung über die Grenze haben

Inkohärente Grenzen haben im allgemeinen die höchste Grenzflächenenergie, dagegen muß, wenn sich eine kohärente Grenze ausbildet, die Verzerrungsenergie aufgewendet werden. Daher findet man eine kohärente Grenze nur, wenn eine hinreichend gute Passung vorhanden ist, aber auch, wenn der Bereich der zweiten Phase nur klein ist, so daß die Verzerrungsenergie klein bleibt. Semikohärente Grenzen liegen zwischen beiden Grenzfällen — hier wird die Verzerrung in einzelnen Versetzungen lokalisiert, was weniger weitreichende Verzerrungen bewirkt.

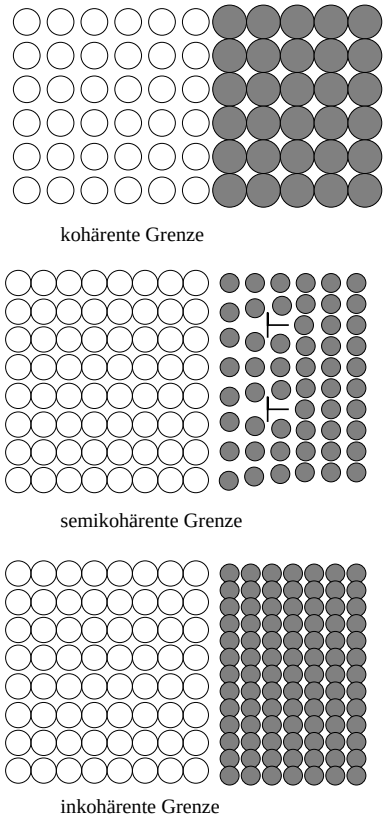



Abbildung 2.10: Die drei Arten von kristallinen Phasengrenzen

### 2.3.1 Anhang: Funktionsweise von Elektronenmikroskopen

Als ein wichtiges Instrument der quantitativen Metallographie soll an dieser Stelle kurz das Elektronenmikroskop in seinen wichtigsten Bauformen vorgestellt werden.

Mit Elektronen läßt sich in ähnlicher Weise wie mit Licht eine Abbildung erzeugen, wobei die Wechselwirkung mit den Atomen der Probe natürlich eine andere ist. Die "optischen" Elemente in einem Elektronenmikroskop sind in der Regel magnetische Linsen, die aufgrund der Lorentzkraft die Elektronen ablenken, bei geeigneter Bauform fokussieren.

**Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Prinzip (Abb. 2.11):

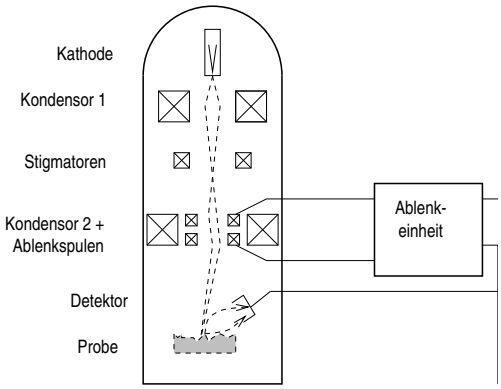



Abbildung 2.11: Prinzipieller Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Ein fein fokussierter Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung $E_0 = 10 - 100kV$, Durchmesser typ. $< 100nm$, in speziell optimierten Geräten bis $0,5nm$) rastert durch ein Ablenksystem von mehreren Ablenkspulen die Probe ab. Aus der Probe können unterschiedliche Rückstreusignale detektiert werden (Abb. 2.12):

- Rückstreuelektronen mit einer Energie von $E \approx 0.5E_0$. Sie liefern Informati-

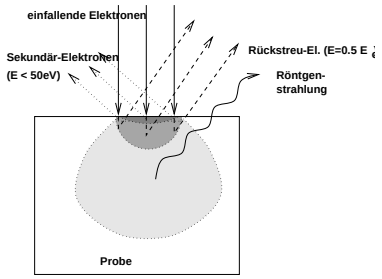



Abbildung 2.12: Signale, die im REM zur Abbildung genutzt werden

on über die Oberflächentopographie und zeigen Materialkontrast (Rückstreuwahrscheinlichkeit wächst mit Z). Die Auflösung ist schlechter als mit Sekundärelektronen, die Ausbeute beträgt ca. 0.2 - 0.5 Elektronen pro einfallendes Elektron

- Sekundärelektronen (SE) mit einer Energie von $E \approx 50eV$ sind das am häufigsten verwendete Signal. Sie liefern ebenfalls Information über die Oberflächentopographie, Materialkontrast, dazu eventuell einen Orientierungskontrast. Die Ausbeute beträgt ca. 1-5 SE pro Elektron.

- charakteristische Röntgenstrahlung, die von den einfallenden Elektronen angeregt wird, kann mit energieauflösenden (EDX) oder wellenlängenauflösenden (WDX) Detektoren analysiert werden und ergibt die chemische Zusammensetzung der Probe. Ein Problem ist die echte quantitative Analyse — im Prinzip entspricht das Signal jeder Atomsorte der Konzentration, aber es können Korrekturen wegen unterschiedlicher Anregungswahrscheinlichkeiten ("k-Faktor") für die verschiedenen Elemente, unterschiedlicher Absorption für die verschiedenen Wellenlängen, Winkelabhängigkeit der Anregung, Dickenabhängigkeit (bei dünnen Filmen!) und Orientierungsabhängigkeit ("Channeling") nötig sein.

Die Vergrößerung kann (im optimalen Fall) bis ca.$10^5$, teils sogar bis $10^6$ gehen. Wegen der langen Brennweite der zweiten Kondensorlinse C2 besitzt ein REM eine sehr hohe Tiefenschärfe. Das Auflösungsvermögen geht bis hinab zu einigen Nanometern und ist limitiert durch die Strahlverbreiterung in der Probe sowie durch Erzeugung von Sekundärelektronen durch Rückstreuelektronen.

**Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**

Eine dünne Probe (typ. Probendicke $10 - 100nm$) wird mit energiereichen ($E = 100...1000kV$) Elektronen durchstrahlt. Die an den Netzebenen des durchstrahlten Kristalls braggreflektierten Elektronen (100keV-Elektronen haben eine deBroglie-Wellenlänge von ca 3.4 pm) werden vom Objektiv in der hinteren Brennebene gesammelt ("Beugungsbild") und in der Zwischenbildebene wieder zu Bildpunkten vereint (Abb2.13).

Man unterscheidet zwei Betriebsarten: Je nach Erregung der Zwischenlinse wird entweder die Brennebene oder die Zwischenbildebene auf den Leuchtschirm (stark vergrößert) abgebildet (Beugungs- oder Abbildungsmodus). Im Abbildungs-Modus wird üblicherweise in der Brennebene eine Kontrastblende eingesetzt, die die meisten Braggreflexe ausblendet. Bei Hellfeldabbildung wird nur der durchgehende Strahl für die Abbildung benutzt, bei Dunkelfeld ein abgebeugter Reflex. Bei Vielstrahlabbildung ergeben mehrere abgebeugte und der Nullstrahl eine sogenannte "Gitterabbildung".

Kontrast entsteht aufgrund unterschiedlicher Mechanismen:

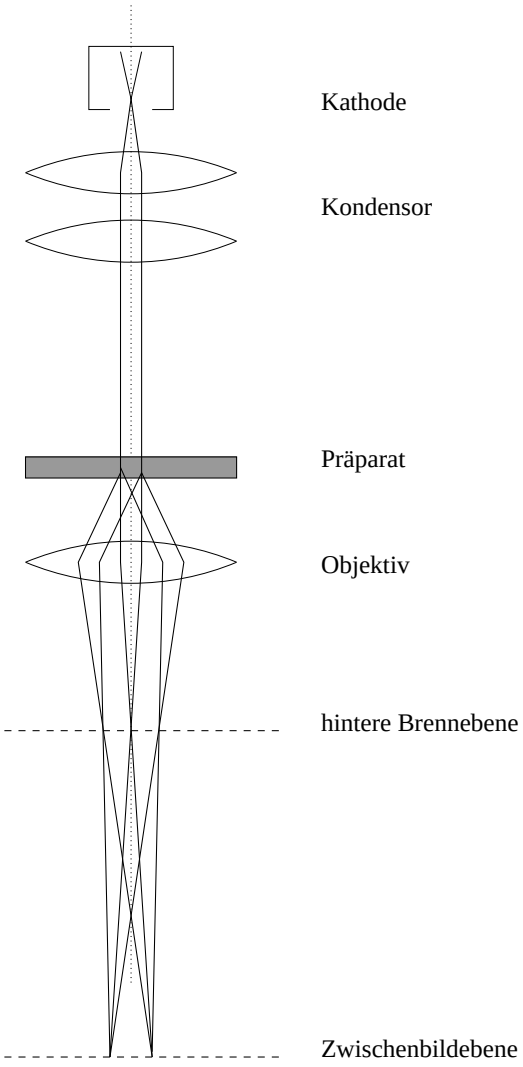



Abbildung 2.13: Prinzipieller Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

- Veränderung der lokalen Beugungsbedingung durch Gitterverbiegung "Verzerrungskontrast"
- lokal anderes Streuvermögen durch andere chemische Zusammensetzung, "Massenkontrast"
- andere Gitterstruktur oder -orientierung (Orientierungskontrast)

Ein TEM in konventioneller Betriebsart besitzt ein Auflösungsvermögen von ca. $0.5nm$, die Vergrößerung geht bis etwa $5 \cdot 10^5$. Anders als im Lichtmikroskop ist das Auflösungsvermögen nicht durch die Wellenlänge limitiert (diese beträgt nur einige Pikometer), sondern durch die geringe Qualität der magnetischen Linsen, denn es stehen nur Sammellinsen, keine Zerstreuungslinsen zur Verfügung. Daher kann man keine (oder nur sehr komplizierte) chromatisch korrigierten Objektive konstruieren. Im Beugungsmodus kann die Kristallstruktur von Bereichen bis zu einigen Nanometern untersucht werden. Ein gewisses Problem stellt häufig die Probenpräparation dar, da der durchstrahlbare Bereich nicht dicker als hundert Nanometer sein sollte. Meist wird entweder elektrochemisch oder durch Ionenbeschuß ein Loch mit sehr flachen Flanken in die Probe geätzt, an dessen Rändern sie dann elektronentransparent ist.

# Kapitel 3

# Legierungen

Als **Legierung** bezeichnet man in der Metallkunde ein Gemisch mehrerer Atomsorten mit gemeinsam metallischem Charakter, wobei die zwei (oder mehr) Atomsorten eine neue Kristallstruktur ausbilden können ("intermetallische Phasen"). Nicht notwendig ist jedes Metall mit jedem anderen mischbar und ebensowenig muß eine Legierung eine feste Zusammensetzung wie in einer chemischen Verbindung haben. Den Konzentrationsbereich, über den eine Legierung als einheitliche Phase existieren kann, bezeichnet man häufig als Existenzbereich dieser Phase. Die graphische Darstellung in der Ebene Konzentration-Temperatur des Existenzbereichs der verschiedenen Phasen (Gebiete homogener Struktur, aber variabler Zusammensetzung) bezeichnen wir als **Phasen-** oder **Zustandsdiagramm**. Beispiele sind $CuNi$, das eine komplette Mischbarkeit aufweist, $CuZn$ (Messing) mit einer ganzen Reihe intermetallischer Phasen, $FeC$ (Stahl), bei dem eine Komponente ein Nichtmetall ist und viele andere.

## 3.1 Thermodynamische Grundlagen

Wie läßt sich die Vielfalt möglicher Phasendiagramme thermodynamisch begründen und systematisieren?

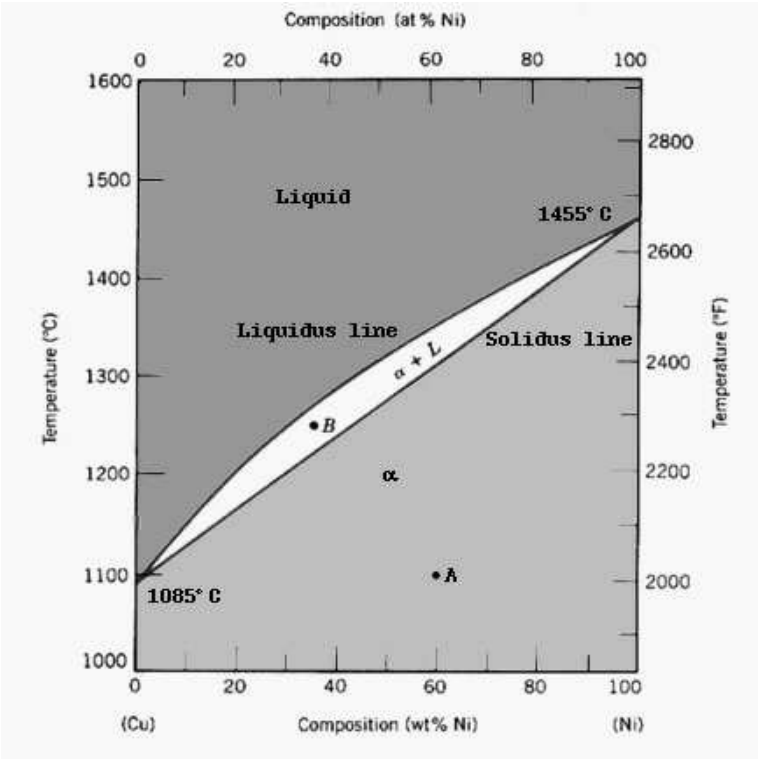
Wir haben eine Ansammlung von Atomen in einem Volumen, die miteinander wechselwirken und die (in gewissen Grenzen und über Mechanismen, die später diskutiert werden) ihre Anordnung verändern können. Welches ist die stabile (=Gleichgewichts-) Konfiguration, die eingenommen wird?

Aus der Thermodynamik wissen wir, daß für

$$T, V = \text{konstant} \quad : \quad F(T, V, n_i) = \text{min.} \tag{3.1}$$

$$T, p = \text{konstant} \quad : \quad G(T, p, n_i) = \text{min.} \tag{3.2}$$

gelten muß. Hier ist $F$ die freie Enthalphie, $G$ die freie Gibbssche Enthalpie,



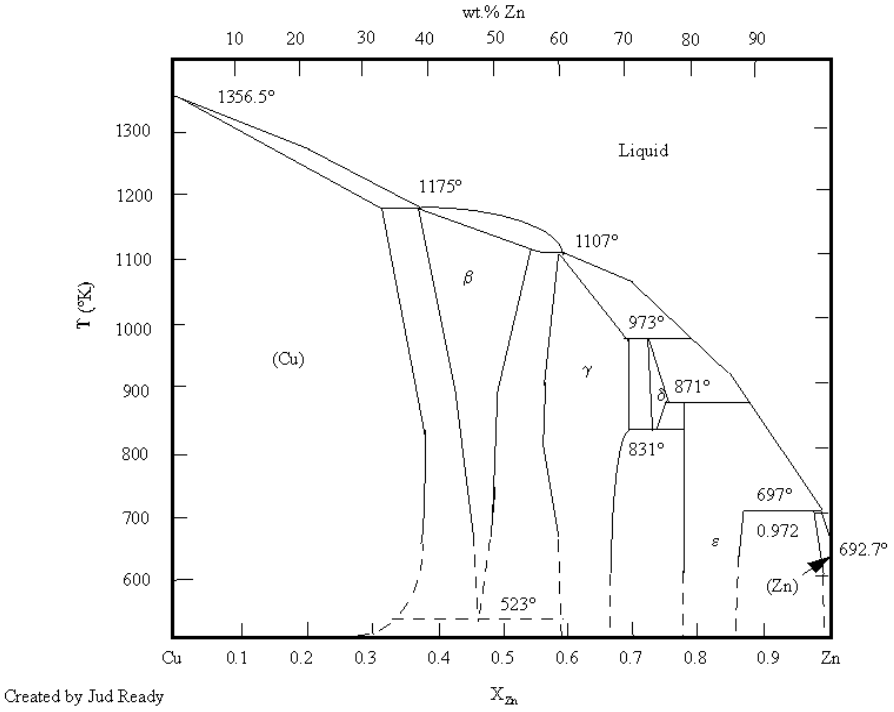




Abbildung 3.1: Phasendiagramme der Legierung CuNi und der Legierung CuZn (Messing)

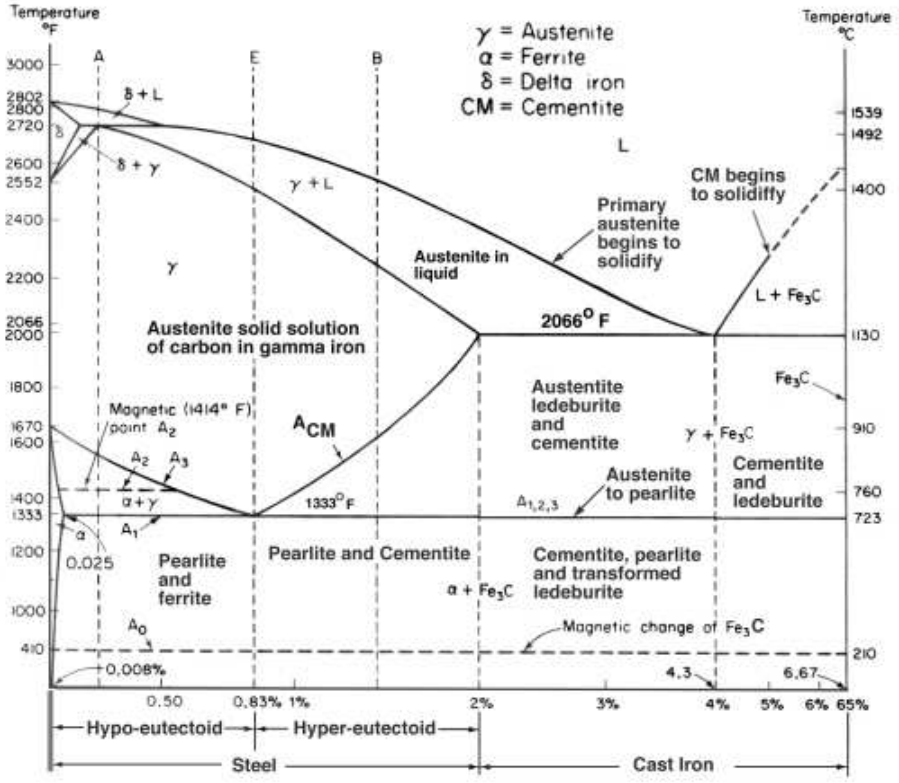



Abbildung 3.2: Phasendiagramm von Stahl (FeC)

$T, V, p$ Temperatur, Volumen und Druck und $n_i$ Anzahl von Atomen der Sorte $i$.

Da der Term $pdV$ im Festkörper meist klein ist, ist $dF \approx dG$.

Läßt man Atomaustausch mit einem Reservoir zu (großkanonische Gesamtheit), sind die Differentiale von $F$ und $G$:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T}dT + \frac{\partial F}{\partial V}dV + \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i}dn_i \tag{3.3}$$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T}dT + \frac{\partial G}{\partial p}dp + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i}dn_i \tag{3.4}$$

bzw. wegen

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial T} &= -S = \frac{\partial G}{\partial T} \\
\frac{\partial F}{\partial V} &= -p \\
\frac{\partial G}{\partial p} &= V \\
\frac{\partial F}{\partial n_i} &= \frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i
\end{aligned}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \tag{3.5}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \tag{3.6}$$

$\mu_i$ wird als "chemisches Potential" bezeichnet. Es ist die freie Energie, die man aufwenden muß, um ein i-Atom in die jeweilige Phase zu bringen. [1]

[1] Häufig betrachtet man statt der gesamten freien Energie die freie Energie pro Atom

$$f = \frac{F}{\sum_i n_i}$$

als Funktion des Molenbruchs $\nu_i$,

$$\nu_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Das chemische Potential ist dann

$$\mu_j = \frac{\partial F}{\partial n_j} = f + (1 - \nu_j)\frac{\partial f}{\partial \nu_j} \tag{3.7}$$

In der Auftragung $f(\nu_A)$ ist $\mu_A$ graphisch der Achsenabschnitt der Tangente an $f$ an der linken Ordinate, $\mu_B$ der an der rechten Ordinate.

Bei vorgegebenem T, p ($dT = dp = 0$),liegt Gleichgewicht vor, wenn

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \tag{3.8}$$

ist. ( Bei konstanter Temp. und Volumen ($dT = dV = 0$) lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$dF = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \tag{3.9}$$

Anstelle eines Reservoirs können auch $\nu$ verschiedene Phasen ($\alpha, \beta, \gamma, ...$), die die gleichen (insgesamt $N$) Atomsorten ($A, B, C, ...$) in unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten, miteinander in Kontakt stehen und Atome austauschen. Dieser Austausch führt ebenfalls auf ein Gleichgewicht, nur daß nun die Gleichgewichtsbedingung für alle Phasen $\nu$ zusammen gelten muß

$$\sum_\nu \sum_i \mu_i^\nu dn_i^\nu = 0. \tag{3.10}$$

Da die Gesamtzahl von Atomen jeder Sorte nun fest sein soll,

$$\forall i : \sum_\nu dn_i^\nu = 0, \tag{3.11}$$

läßt sich Gleichung 3.10 umschreiben zu

$$\begin{aligned} &(\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) dn_A^\alpha + (\mu_A^\beta - \mu_A^\gamma) dn_A^\beta + ... \\ &(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha + (\mu_B^\beta - \mu_B^\gamma) dn_B^\beta + ... \\ &(\mu_C^\alpha - \mu_C^\beta) dn_C^\alpha + (\mu_C^\beta - \mu_C^\gamma) dn_C^\beta + ... \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + ... \end{aligned} \tag{3.12}$$

Da $dn_i^\nu$ für die verschiedenen Atomsorten $i$ unabhängig variiert werden können, kann Gleichung 3.12 nur erfüllt werden, wenn

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = ... \tag{3.13}$$

für alle Atomsorten $i$ gilt.

Dies läßt sich auch anschaulich verstehen: das chemische Potential $\mu_i^\nu$ der Atomsorte $i$ in der Phase $\nu$ ist die freie Energie pro Atom, die man gewinnt oder aufwenden muß, um ein Atom herauszulösen oder hinzuzufügen. Gleichheit der chemischen Potentiale in den verschiedenen Phasen bedeutet, daß es gleichviel freie Energie kostet, die Atome von Phase $\alpha$ nach $\beta$ zu transferieren wie umgekehrt, daß also im Mittel kein Transport von der einen Phase in die andere mehr stattfindet.

Beispiel: 2 Komponenten $A, B$, 2 Phasen $\alpha, \beta$:

$$\begin{aligned} n_A^\alpha + n_A^\beta = N_A \qquad n_B^\alpha + n_B^\beta &= N_B \\ \mu_A^\alpha dn_A^\alpha + \mu_A^\beta dn_A^\beta + \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta &= 0 \\ \Rightarrow (\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) dn_A^\alpha + (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha &= 0 \end{aligned}$$

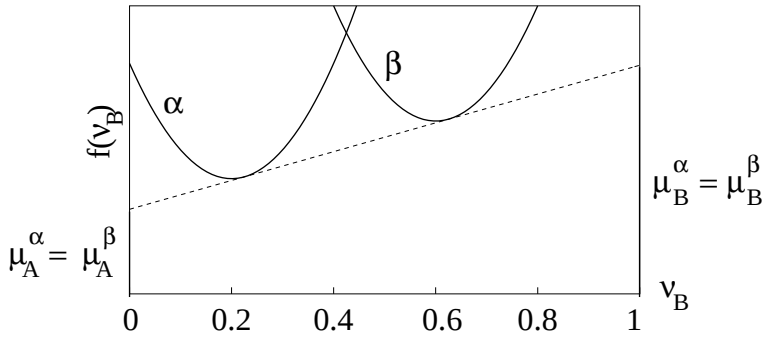



Abbildung 3.3: Illustration der Doppeltangentenregel: Das chemische Potential beider Atomsorten (gegeben durch den jeweiligen Achsenabschnitt) muß in beiden Phasen gleich sein.

Da $dn_A^\alpha$ und $dn_B^\alpha$ unabhängig variiert werden können, müssen die Vorfaktoren einzeln verschwinden:

$$\begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta \end{aligned}$$

Diese Gleichung läßt sich mit der Interpretation des chemischen Potentials entsprechend der vorangehenden Fußnote als "Doppeltangentenregel" (Abb. 3.1) interpretieren — die Gleichgewichtskonzentration zwischen den zwei Phasen $\alpha, \beta$ stellt sich so ein, daß die Tangenten an die zwei Kurven der freien Energiedichte in den jeweiligen Konzentrationen der Phasen $\alpha$, $\beta$ übereinstimmen. Dies hat insbesondere auch zur Folge, daß innerhalb der Berührungspunkte der Doppeltangente die zwei Phasen koexistieren, d.h. daß die Maximalkonzentration, bis zu der sich eine Phase als reine Phase herstellen läßt, im Gleichgewicht durch den Berührungspunkt gegeben ist.

### 3.1.1 Die Gibbssche Phasenregel

Eine weitere wichtige Folgerung aus der Gleichgewichtsbedingung ist die **Gibbssche Phasenregel**: Auf $r$ Phasen und $n$ Komponenten verallgemeinert hat man $n(r-1)$ Zwangsbedingungen (Gleichungen für die chemischen Potentiale)

$$\mu_i^\nu = \mu_i^\rho \qquad \forall \nu \neq \rho \in \{1, 2, 3, ...r\}, \quad i = 1...n,$$

Andererseits hat man pro Phase $n-1$ Konzentrationen zu wählen, also $r \cdot (n-1)$ Freiheitsgrade, dazu die Temperatur. Dies ergibt als Gesamtzahl von Freiheitsgraden

$$f = r(n-1) + 1 - n(r-1) = n - r + 1 \tag{3.14}$$

(Gibbs Phasenregel)

Werden Druck und Temperatur variiert (etwa bei Gleichgewicht mit einer Gasphase), ist $f = n - r + 2$.

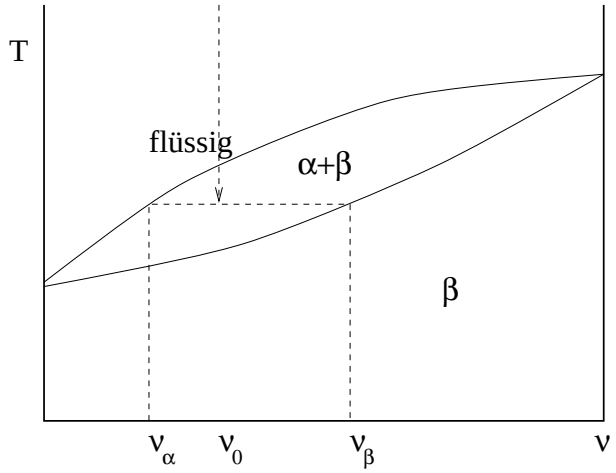



Abbildung 3.4: Illustration des Hebelgesetzes in mischbarem System

Beispiel wieder: $n = 2$ (zwei Komponenten), $r = 1$ (eine Phase)
$\Rightarrow f = 2$. Eine Phase kann in einem binären System in einem 2dimensionalen (Temperatur - Konzentrations)-Feld existieren.

$r = 2, \Rightarrow f = 1$ Zwei Phasen können nur entlang einer Linie koexistieren; die Zusammensetzung bei fester Temp. ergibt sich aus der Doppeltangentenregel. $r = 3 \Rightarrow f = 0$ Dreiphasengleichgewicht kann nur in einem Punkt eines binären Phasendiagramms auftreten.

### 3.1.2 Das Hebelgesetz

Stellt sich bei fester Ausgangskonzentration $\nu_0$ ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen $\alpha, \beta$ ein, so ergibt sich aus der Massenerhaltung eine einfache Beziehung für die Mengenanteile $X_\alpha, X_\beta$ der beiden gebildeten Phasen:

$$\begin{aligned} X_0 \cdot \nu_0 &= X_\alpha \cdot \nu_\alpha + X_\beta \cdot \nu_\beta, \\ X_0 &= X_\alpha + X_\beta \\ \Rightarrow X_\alpha(\nu_0 - \nu_\alpha) &= X_\beta(\nu_\beta - \nu_0) \\ \text{oder} \quad \frac{X_\alpha}{X_\beta} &= \frac{\nu_\beta - \nu_0}{\nu_0 - \nu_\alpha} \end{aligned} \tag{3.15}$$

Da dies Gesetz formal wie ein Hebelgesetz aussieht (siehe Abb.3.4), wird es häufig so genannt (Englisch "lever rule").

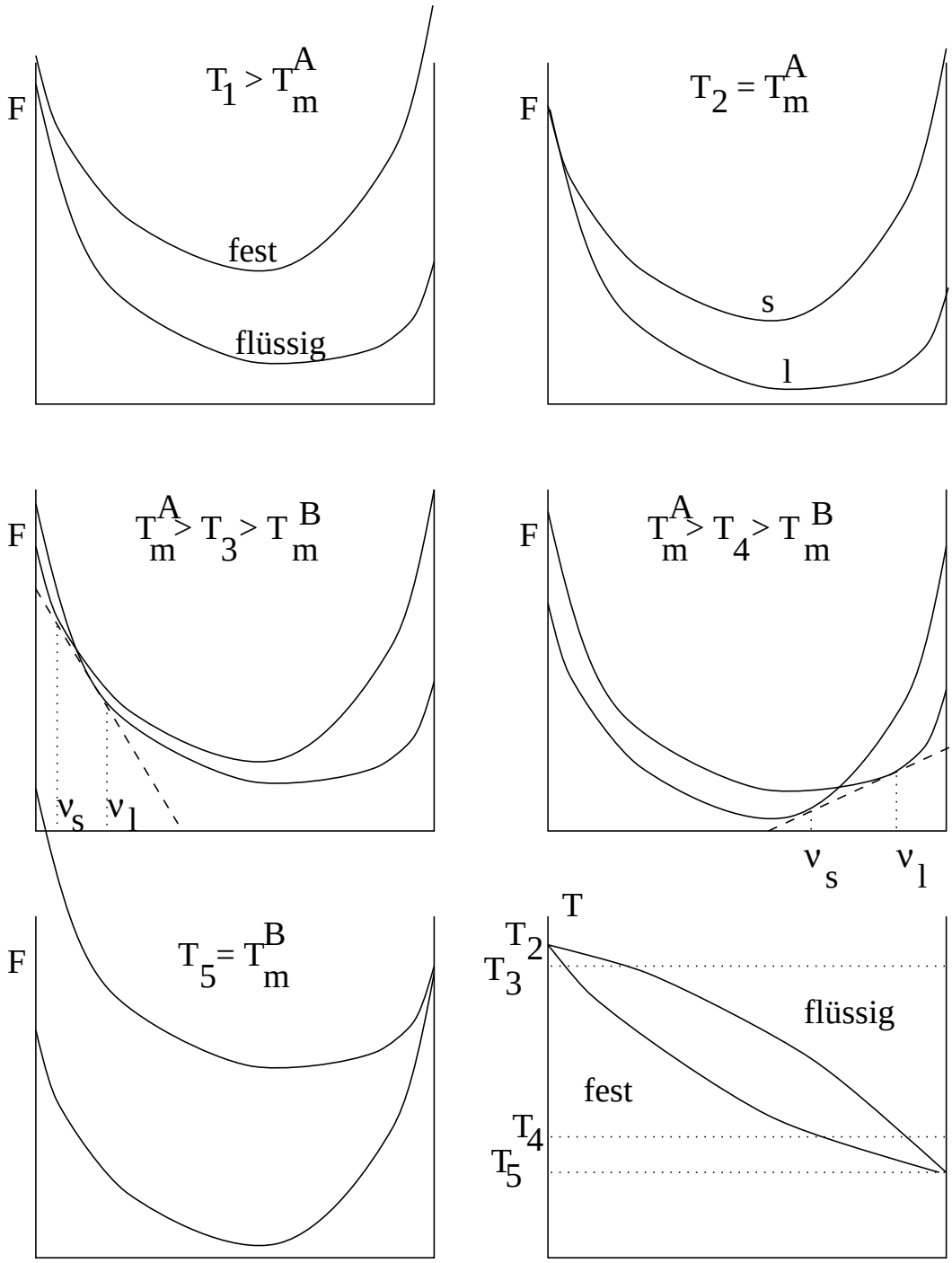



Abbildung 3.5: Herleitung eines mischbaren Phasendiagramms aus den Kurven der freien Enthalpie

## 3.2 Eutektische und peritektische Phasendiagramme

Aus dem Verlauf der freien Enthalpie mit der Temperatur können schematisch die wichtigsten Grundtypen von Phasendiagrammen hergeleitet werden. Abb. 3.5 zeigt am Beispiel eines vollständig mischbaren System, wie die freien Enthalpien der flüssigen und der festen Phase etwa verlaufen müssen: Oberhalb $T_m^A$ ist nur die Schmelze stabil. Ab $T_2$, der Schmelztemperatur der $A$-Komponente bildet sich festes Material, das mit der Schmelze im Gleichgewicht steht ($T_3$, $T_4$). Unterhalb $T_5$ ist die feste Phase allein stabil.

In analoger Weise erhält man ein **eutektisches** Phasendiagramm: Wir nehmen an, daß zwei kristalline Phasen in Konkurrenz mit der Schmelze stehen. Bei hoher Temperatur wird die flüssigen Phase für alle Konzentrationen unter denen der festen Phasen liegen (Abb. 3.6a). Erniedrigt sich nun die Temperatur, wird zunächst die freie Enthalpie der einen kristallinen Phase unter die der flüssigen rutschen, so daß nach der Doppeltangentenregel in einem gewissen Konzentrationsbereich flüssige und feste Phase koexistieren (Abb. 3.6b,c). Bei der **eutektischen Temperatur** schließlich werden alle drei Phasen im Gleichgewicht stehen. Dies ist nach der Gibbsschen Phasenregel nur bei einer Temperatur möglich, wie man auch sofort am Verlauf der Kurven der freien Enthalpie sieht (Abb. 3.6d). Bei noch tieferer Temperatur schließlich hat man nur noch die zwei festen Phasen, die innerhalb der Berührungspunkte der Doppeltangente im Gleichgewicht miteinander stehen (Abb. 3.6e). Trägt man diesen Ablauf in ein Phasendiagramm ein, erhält man die typische Gestalt eines **eutektischen Phasendiagramms**(Abb. (3.6f).

Merkmale eines eutektischen Systems:

- etwa gleiche Schmelzpunkte beider Reinkomponenten,
- mit sinkender Temperatur nimmt die Stabilität der kristallinen Phasen gegen die der flüssigen zu
- in beiden kristallinen Phasen findet durch Zulegieren der jeweiligen Minoritätskomponenten an den Rändern des Phasendiagramms eine Schmelzpunkterniedrigung statt

Ein Beispiel einer Legierung mit einem einfachen Eutektikum, nämlich Ag-Cu, zeigt Abb. 3.7.

Sind die Schmelzpunkte sehr unterschiedlich, so erhält man auf einer Seite eine Schmelzpunkterhöhung, damit ein **peritektisches Phasendiagramm**, das im folgenden beschrieben wird (Abb. 3.8):

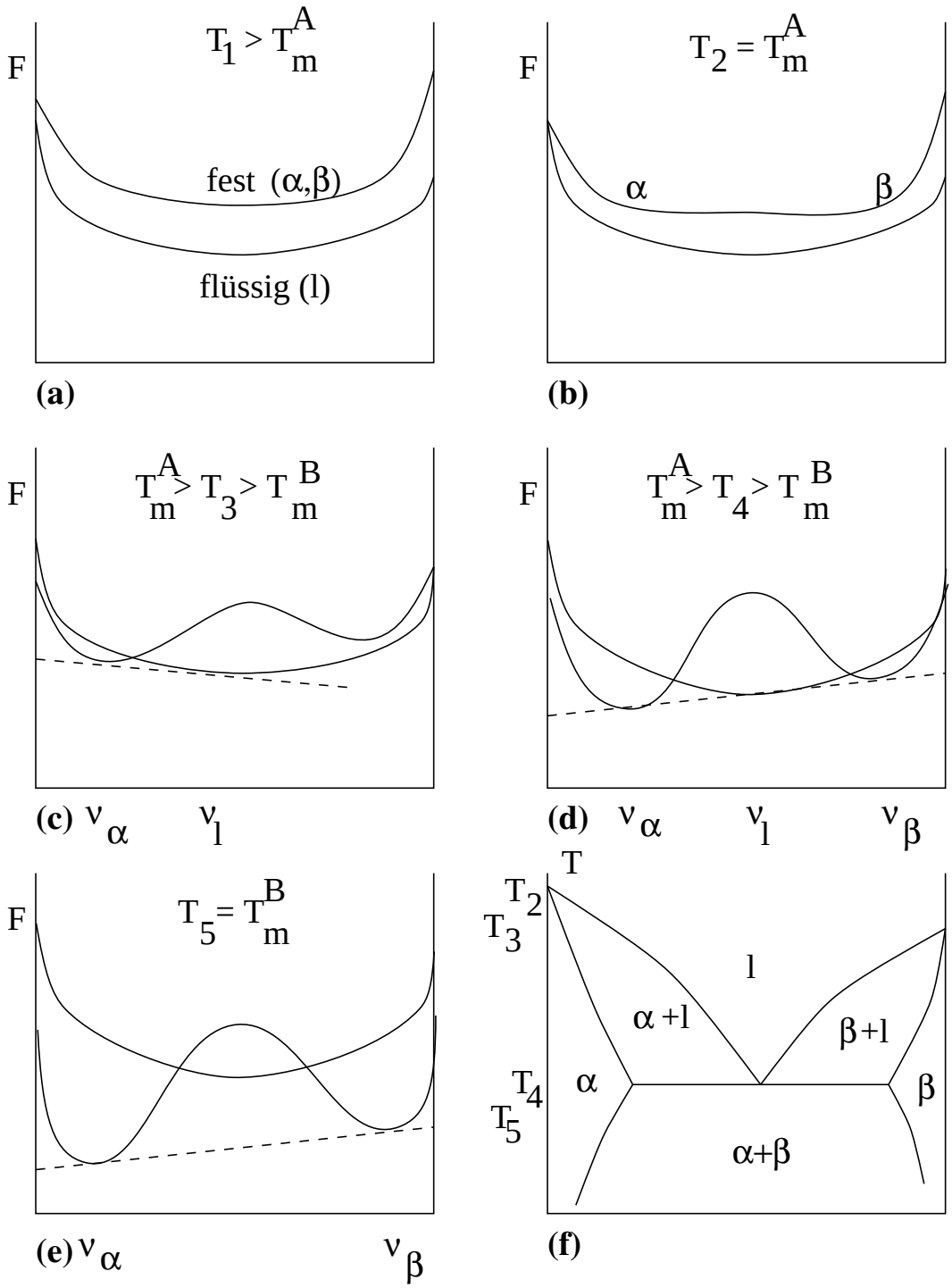



Abbildung 3.6: Herleitung eines eutektischen Phasendiagramms aus den Kurven der freien Enthalpie

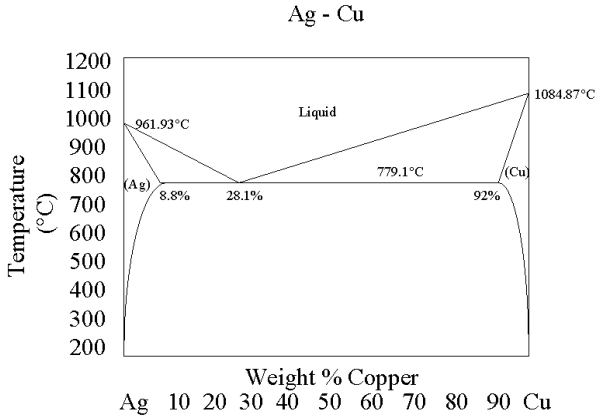



Abbildung 3.7: Eutektische Legierung AgCu

Die eine Phase erstarrt vollständig bevor die zweite beginnt. Die zweite Phase beginnt mit hoher A-Konzentration zu erstarren und hat ihren tiefsten Schmelzpunkt als reine B-Phase. Dies bewirkt, daß das eine "Ohr" des eutektischen Diagramms nach unten geklappt wird, und das Feld der reinen Phase sich entsprechend verschiebt.

Liegen mehr als zwei kristalline Phasen vor, erhält man durch Kombination der obigen Prinzipien kompliziertere Phasendiagramme mit intermetallischen Phasen, die jedoch im einzelnen keine neuen Strukturen aufweisen.

Schließlich können auch im festen Zustand noch Umwandlungen stattfinden, die ebenfalls obigem Schema folgen. Die zugehörigen Drei-Phasen-Gleichgewichte werden als eutektoide / peritektoide Punkte bezeichnet (Bsp. AlZn).

## 3.3 Mehrkomponentige Systeme:

Analog zu binären Legierungen können natürlich auch mehr als zwei Atomsorten legiert werden. Wieder kann der Existenzbereich der unterschiedlichen Phasen als Phasendiagramm dargestellt werden, wobei für eine 3-komponentige Legierung eine dreidimensionale Darstellung möglich (aber unübersichtlich) ist. In der Regel werden daher nur Schnitte, gelegentlich auch Projektionen gezeigt. Wichtig sind insbesondere isotherme Schnitte, in denen die Konzentrationsebene ein Dreieck ist ($\nu_A + \nu_B + \nu_C = 1$) (Abb. 3.9) und quasibinäre Schnitte, in denen ein Konzentrationsverhältnis festgehalten ist. Da natürlich die Gibbssche Phasenregel wie vorher gilt, unterliegt die Topologie den analogen Einschränkungen wie im Fall binärer Diagramme. Allerdings müßten in einem Phasendiagramm, damit es nützlich ist, die sogenannten **Konoden**, (tie-lines) in die Zweiphasengebiete eingezeichnet sein, wie es in (Abb. 3.9 unten) geschehen ist. Die Konoden ge-

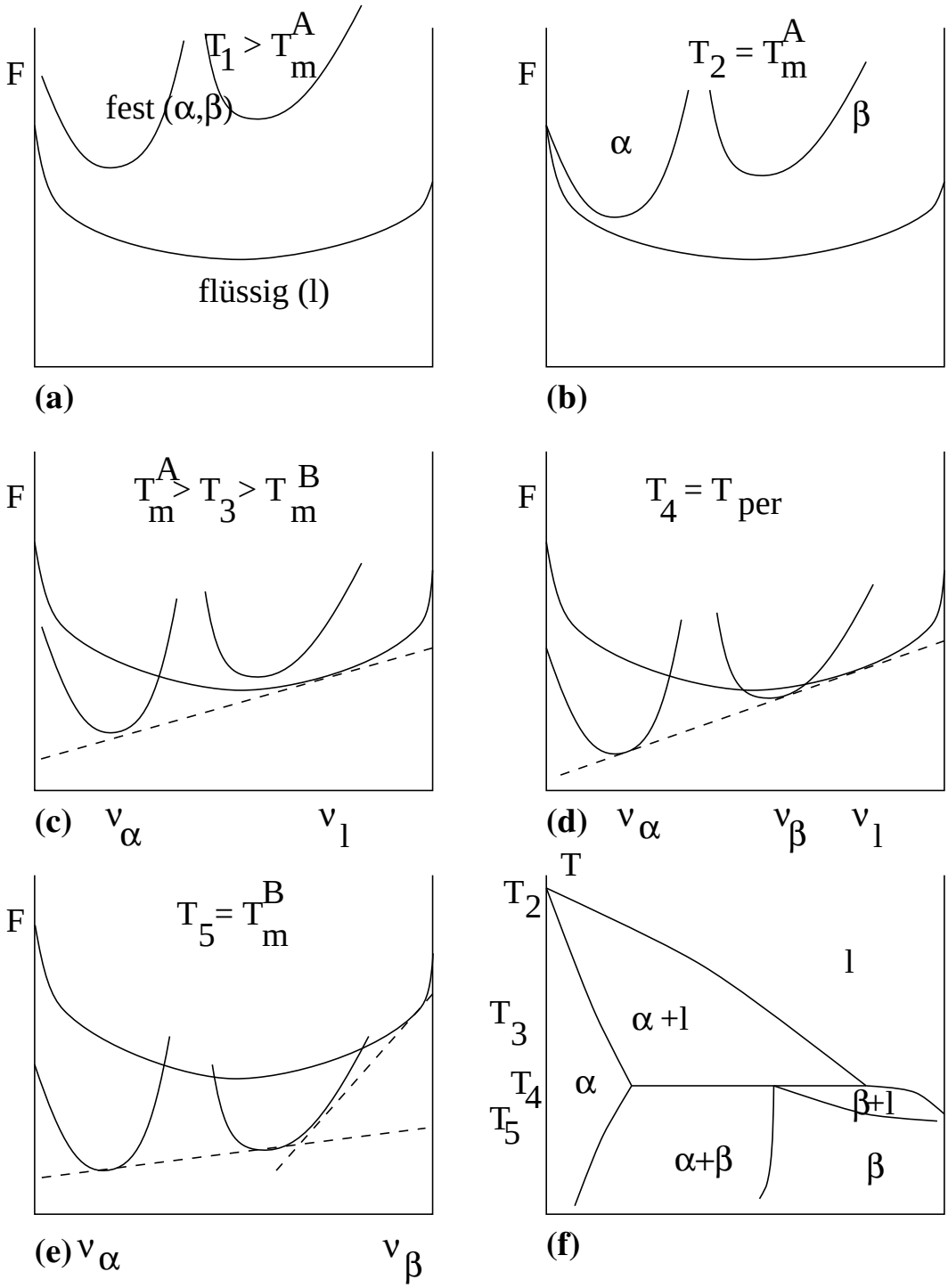
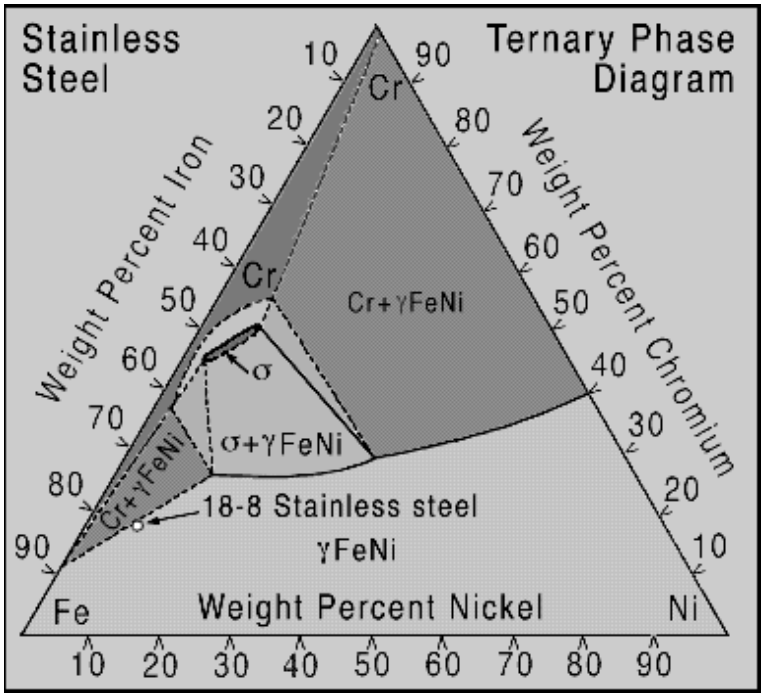



Abbildung 3.8: Herleitung eines peritektischen Phasendiagramms aus den Kurven der freien Enthalpie



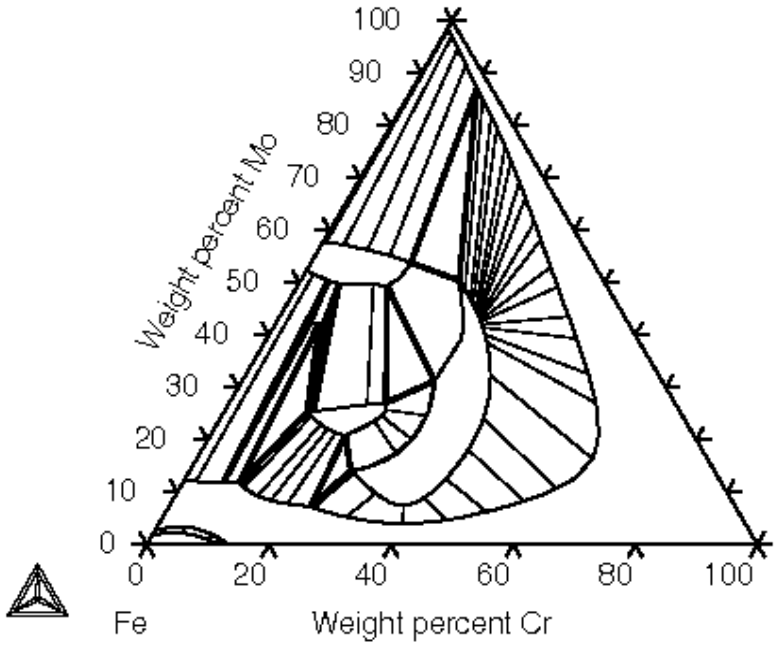




Abbildung 3.9: Isothermer Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm FeNiCr (rostfreier Stahl) und FeCrMo (Werkzeugstahl) mit Konoden

ben an, welche der möglichen Konzentrationen der zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, denn entsprechend der Gibbsschen Phasenregel hat man bei drei Komponenten und zwei Phasen neben der Temperatur noch einen weiteren Freiheitsgrad zu wählen.

Ternäre (und mehrkomponentige) Phasendiagramme lassen sich in analoger Weise aus (hier) Flächen der Freien Energie herleiten; anstelle der gemeinsamen Tangente treten nun Tangentialflächen. Wegen der großen Zahl möglicher Diagramme bei drei oder mehr Komponenten bestehen große Anstrengungen, die Phasendiagramme durch Interpolation bekannter binärer Daten herzuleiten aus thermodynamischen Meßwerten herzuleiten. Hierfür wird ein Ansatz mit freien Fitparametern für die freien Enthalpien der verschiedenen beteiligten Phasen gemacht, aus dem Ausdrücke für die unterschiedlichen thermodynamischen Meßgrößen hergeleitet werden. Durch einen least-square-fit werden die Parameter optimiert, und es können etwa die mit den Messungen optimal verträglichen Phasendiagramme bestimmt werden („CALPHAD"). Weiter können hiermit auch Extrapolationen in experimentell nicht oder schwer zugängliche Temperatur- oder Konzentrationsbereiche durchgeführt werden.

## 3.4 Erstarrung von Schmelzen

### 3.4.1 mischbares System

Eine Schmelze mit Konzentration $\nu_0$ beginnt bei $T_1$ zu erstarren, wobei der entstehende Festkörper die Konzentration $\nu_1$ habe. Dadurch verarmt die Schmelze an B-Atomen, und die B-Konzentration würde - falls sich in Schmelze und Festkörper ein Gleichgewicht einstellt - auf der liquidus-Linie bis $T_2$ hinunterlaufen. Zugleich wächst die solidus-Konzentration bis auf $\nu_0$ an. Stellt sich das Gleichgewichts nur in der flüssigen Phase ein, bilden sich sukzessive Bereiche zunehmender B-Konzentration, so daß die mittlere B-Konzentration auf $\nu_0$ asymptotisch zuläuft (unterer Pfeil in der Abbildung). Die Schmelze kann hierdurch unter $T_2$ abgekühlt werden.

### 3.4.2 Eutektisches System

Zunächst erstarrt wie im Fall des mischbaren System ein Teil der Legierung als primärer $\alpha$-Mischkristall. Erreicht man jedoch die Temperatur $T_E$, bleibt die Temperatur stehen, bis die gesamte Restschmelze eutektisch erstarrt ist in $\alpha$- und $\beta$-Phase mit Konzentrationen $\nu_{\alpha,E}$ und $\nu_{\beta,E}$. Häufig bildet sich hierbei eine Lamellenstruktur, deren Periodizität sich aus der Konkurrenz von Grenzflächenenergie ($\longrightarrow$ grobe Lamellen) und Diffusionswegen (kurze Diffusionswege $\longrightarrow$ rasche Ene-

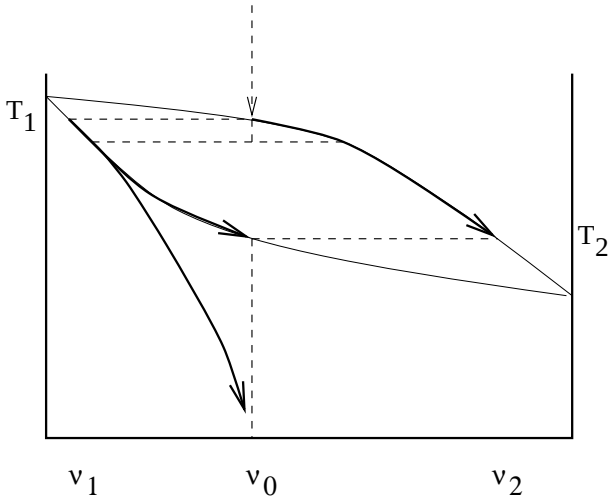



Abbildung 3.10: Konzentrationsverlauf von Schmelze und Kristall bei Erstarrung einer Legierung

giedissipation) ergeben (maximale Wachstumsgeschwindigkeit). Mit zunehmender Unterkühlung wird i.a. das Lamellengefüge feiner.

### Bestimmung des Lamellenabstands

In der Schmelze findet man vor den $\alpha$-Lamellen eine B-Anreicherung und umgekehrt. Dies muß durch einen entsprechenden Diffusionsstrom $j_B$ ausgeglichen werden

$$j_B = 2D_L \frac{\Delta c_L}{S/2} \tag{3.16}$$
$$2\Delta c_L = c_{L\alpha} - c_{L\beta}$$

Hier ist $D_L$ der Diffusionskoeffizient der B-Atome in der Schmelze, $S$ der Lamellenabstand, $c_{L\alpha,\beta}$ die B-Konzentration der Schmelze vor einer Lamelle der $\alpha$-, $\beta$-Phase. Der Diffusionsweg ist umso kürzer, je kleiner der Lamellenabstand ist. Andererseits muß mit sinkendem Lamellenabstand zusätzliche Grenzflächenenergie aufgebracht werden, was den Lamellenabstand nach unten limitiert. Diese Energie muß durch eine Unterkühlung

$$\Delta T_1 = \lambda_1 \cdot \frac{\tilde{E}_{\alpha\beta}}{S} \tag{3.17}$$

aufgebracht werden.

Der Diffusionsstrom aufgrund des Konzentrationsgradienten in der Schmelze ergibt sich ebenfalls aus einer Unterkühlung:

$$j_B \quad = \quad 4D_L \frac{\Delta c_L}{S/2} \tag{3.18}$$

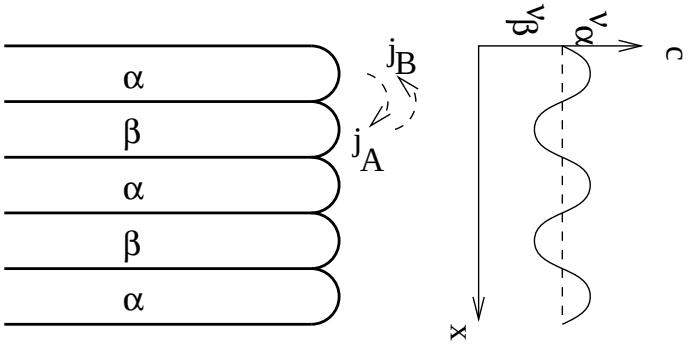



Abbildung 3.11: Skizze eines eutektischen Gefüges

$$= \quad (c_L - c_\alpha) \cdot v,$$

wobei $v$ die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront ist. Die letzte Gleichung folgt, da die in der festen $\alpha$-Phase nicht ausgeschiedenen B-Atome abtransportiert werden müssen.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \qquad \Delta c_L &= \frac{c_L - c_\alpha}{8D_L} \cdot S \cdot v. \\ \Delta T_2 &= \lambda_2 \Delta c_L \end{aligned} \tag{3.19}$$

ist die zur Erzeugung dieses Konzentrationsgradienten nötige Unterkühlung. Insgesamt muß die Schmelze also um

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_1 + \Delta T_2 \\ &= \lambda_1 \cdot \frac{\tilde{E}_{\alpha\beta}}{S} + \lambda_2 \frac{c_L - c_\alpha}{8D_L} \cdot S \cdot v \end{aligned} \tag{3.20}$$

unterkühlt werden,damit sie mit Geschwindigkeit v und Lamellenabstand S erstarrt. Bei gegebener Unterkühlung $\Delta T$ ergibt sich

$$v(S) = \frac{8D_L}{\lambda_2(c_L - c_\alpha)} \frac{1}{S} (\Delta T - \lambda_1 \frac{\tilde{E}_{\alpha\beta}}{S}) \tag{3.21}$$

Es wird sich der Lamellenabstand einstellen, der am schnellsten wächst:

$$\frac{\partial v}{\partial S} = 0,$$

also

$$\begin{aligned} 0 &= -\lambda_1 \cdot \frac{\tilde{E}_{\alpha\beta}}{S^2} + \lambda_2 \frac{c_L - c_\alpha}{8D_L} \cdot S \cdot (v + S \cdot \frac{\partial v}{\partial S}) \\ v^* S^2 &= \frac{\lambda_1 \cdot \tilde{E}_{\alpha\beta}}{\lambda_2(c_L - c_\alpha)} \cdot 8D_L \end{aligned} \tag{3.22}$$

Hinweis: eutektische Gefüge sind häufig sehr erwünscht wegen

- hoher Festigkeit (feine Mikrostruktur)
- Erstarrung bei fester Temperatur (keine Hohlraumbildung), wichtig für Gußwerkstoffe
- niedrige Schmelztemperatur, Bsp: Gußeisen Fe 17.1 % C, Al 11.3 % Si, Lötzinn 60 % Sn, 40 % Pb

## 3.5 Mikroskopische Modelle für die freie Energie binärer Legierungen

Das einfachste Modell, das die wichtigsten Züge einer realistischen Legierung wiederspiegelt, ist das sogenannte „Isingmodell". Es wird ein starres Gitter, dessen Plätze entweder mit A- oder mit B-Atomen besetzt sein können, angenommen. Zwischen den Atomen sollen Paarwechselwirkungen der Stärke $\varepsilon_{ij}, (i, j \in \{A, B\})$ bestehen.

Frage: Mit welcher Wahrscheinlichkeit finde ich eine gegebene Anordnung $C$ der Atome?

Im Prinzip liefert die statistische Mechanik die Antwort:

$$W(C) = \frac{1}{Z} \exp -\frac{E(C)}{kT} \tag{3.23}$$

$$Z = \sum_C \exp -\frac{E(C)}{kT} \qquad \text{"Zustandssumme"} \tag{3.24}$$

Allerdings besteht in der Realität das Problem, daß die Anzahl möglicher Konfigurationen enorm ist! ( $n_B$ B-Atome auf $(n_A + n_B)$ Gitterplätze verteilt ergibt $\binom{n_A+n_B}{n_B}$ Realisierungsmöglichkeiten. (z.B. 1000 Atome, 100 B-Atome $\Rightarrow 10^{141}$ Möglichkeiten.)

Die Energie $E(C)$ einer gegebenen Konfiguration läßt sich in diesem Modell berechnen, da nur die Energie der Paarbindungen berücksichtigt werden soll:

$$E(C) = N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB}. \tag{3.25}$$

Da die Zahl der Bindungen jedes A- und B-Atoms gegeben ist, muß gelten:

$$\begin{aligned} 2N_{AA} + N_{AB} &= Z \cdot n_A \\ 2N_{BB} + N_{AB} &= Z \cdot n_B \\ n_A + n_B &= n \end{aligned} \tag{3.26}$$

sodaß sich

$$\begin{aligned} E(C) &= \frac{1}{2}(Zn_A - N_{AB})\varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}(Zn_B - N_{AB})\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB} \\ &= \frac{Z}{2}(n_A\varepsilon_{AA} + n_B\varepsilon_{BB}) + \varepsilon N_{AB} \end{aligned} \tag{3.27}$$

ergibt. Hierbei ist $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$ die Paarvertauschungsenergie der Legierung, also die Energie, die es kostet, zwei $AB$-Bindungen durch eine $AA$- und eine $BB$-Bindung zu ersetzen.

$\varepsilon > 0 : \varepsilon_{AB} > \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$ Bindungen zwischen gleichen Atomen werden bevorzugt, es besteht eine Tendenz zur Entmischung.

$\varepsilon < 0 : \varepsilon_{AB} < \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$ unterschiedliche Bindungen werden bevorzugt, es besteht eine Tendenz zur Mischbarkeit und/oder Bildung geordneter Phasen.

Diese Vereinfachung nützt allerdings noch nicht sehr viel, da noch immer die Zahl von $AB$-Paaren einer Konfiguration unbekannt ist. Man ist daher gezwungen, Näherungen zu machen.

Die einfachste ist das

### Modell der idealen Lösung

Die Energie sei unabhängig von der Anordnung der Atome, sie soll nur von der Gesamtzahl an B-Atomen abhängen, also $\varepsilon = 0$. Dann ergibt sich die Anzahl von Möglichkeiten, das System mit einer gewissen Zahl B-Atome zu finden, aus oben angegebenem Binominalterm:

$$W(n_B) = \frac{n!}{n_A! n_B!}$$

Mit Hilfe der Stirlingschen Formel für große $n$, $\log n! \approx n \log n - n$ folgt

$$\begin{aligned} \log W &\approx n\log n - n - n_A \log n_A + n_A - n_B \log n_B + n_B \\ &= n(\log n - \nu_A \log \nu_A - \nu_B \log \nu_B - (\nu_A + \nu_B)\log n) \\ &= -n(\nu_A \log \nu_A + \nu_B \log \nu_B) \end{aligned} \tag{3.28}$$

wobei wie üblich $\nu_i = n_i/n$ gesetzt wurde. Die freie Enthalpie im Modell der idealen Lösung ist damit

$$\begin{aligned} F &= E - TS \\ S &= k \log W \\ F &= n\left(\frac{Z}{2}(\nu_a\varepsilon_{AA} + \nu_B\varepsilon_{BB}) + kT(\nu_A \log \nu_A + \nu_B \log \nu_B)\right) \end{aligned} \tag{3.29}$$

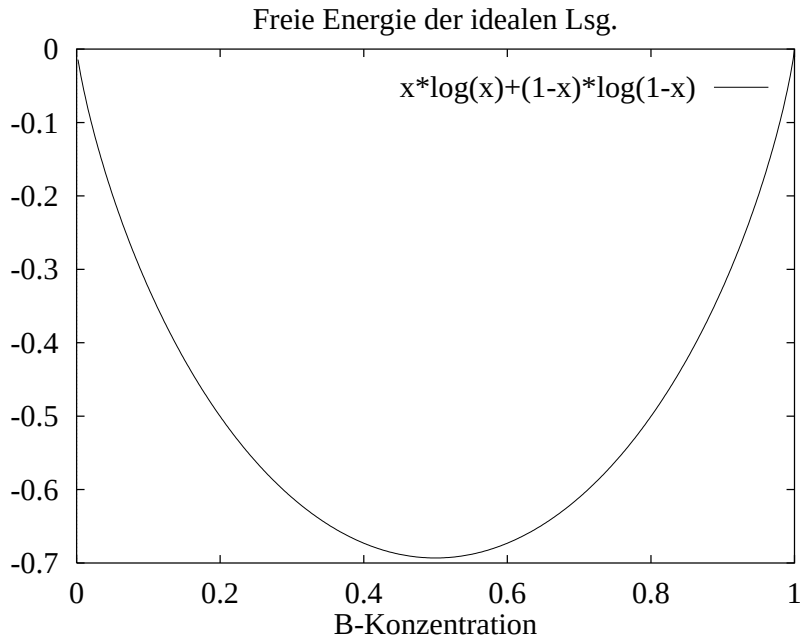



Abbildung 3.12: Die freie Energie im Modell der idealen Lösung

Anmerkung: Da

$$\begin{aligned} \lim_{x\to 0} x\log x &= 0, \\ \lim_{x\to 0}\frac{\partial}{\partial x}(x\log x) = \lim_{x\to 0}(\log x + 1) &= -\infty, \end{aligned}$$

hat die freie Enthalpie an den Rändern der Konzentrationsachse ($\nu_A \to 0, \nu_B \to 0$, wo also $F = \frac{Z}{2} n\varepsilon_{AA,BB}$ ist, eine senkrechte Tangente nach unten. Das bedeutet, daß immer eine gewisse Randlöslichkeit vorliegt.

Die nächste Verfeinerung der statistischen Modelle ist das

### Modell der regulären Lösung

Analog zur "Theorie des mittleren Feldes" (Weiss' Theorie des Magnetismus) nähert man $N_{AB}$ durch

$$N_{AB} \approx \frac{Z}{n} n_A n_B = Z \cdot n \cdot \nu_A \nu_B, \tag{3.30}$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, von einem A-Atom aus einen B-Nachbarn zu finden wird genähert durch die Konzentration von B-Atomen; die Wechselwirkung soll schwach sein. Dann wird die Konfigurationsenergie:

$$E = \frac{Z}{2} n(\nu_A \varepsilon_{AA} + \nu_B \varepsilon_{BB} + 2\nu_A \nu_B \varepsilon \tag{3.31}$$

Weiter wird angenommen, das die statistische Anordnung wenig gestört sei, daher die Entropie der idealen Lösung weiter benutzt werden kann.

$$F = n(\frac{Z}{2}(\nu_A\varepsilon_{AA} + \nu_B\varepsilon_{BB} + 2\nu_A\nu_B\varepsilon) + kT(\nu_A \log \nu_A + \nu_B \log \nu_B)) \tag{3.32}$$

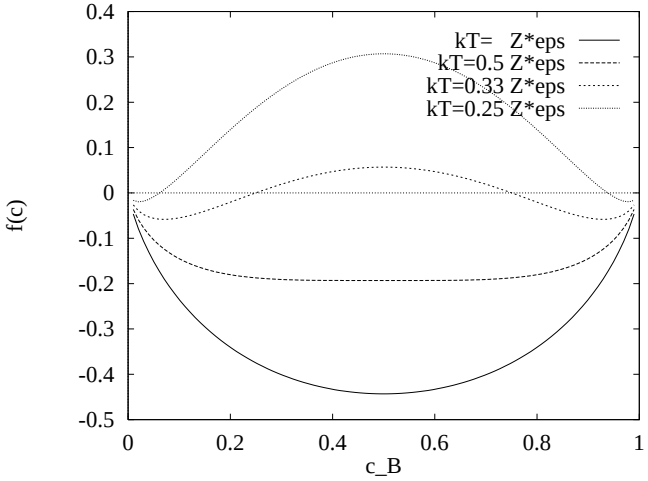



Abbildung 3.13: Die freie Energie im Modell der regulären Lösung

Das chemische Potential der $A$-Komponente in einer binären Legierung in dieser Näherung ist dann

$$\begin{aligned}
\mu_A &= \frac{\partial F}{\partial n_A} = f + \nu_B \frac{\partial f}{\partial \nu_A} \\
&= \frac{Z}{2}(\nu_A\varepsilon_{AA} + \nu_B\varepsilon_{BB} + 2\nu_A\nu_B\varepsilon) + kT(\nu_A \log \nu_A + \nu_B \log \nu_B) \\
&\quad + \frac{Z}{2}(\nu_B\varepsilon_{AA} + 2\nu_B^2\varepsilon - \nu_B\varepsilon_{BB} - 2\nu_A\nu_B\varepsilon) + kT\nu_B(\log \nu_A + 1 - \log \nu_B - 1) \\
\mu_A &= \frac{Z}{2}(\varepsilon_{AA} + 2\nu_B^2\varepsilon) + kT \log \nu_A
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Entsprechend findet man für die B-Atome:

$$\begin{aligned}
\mu_B &= \frac{\partial F}{\partial n_B} = f - \nu_A \frac{\partial f}{\partial \nu_A} \\
&= \frac{Z}{2}(\varepsilon_{BB} + 2\nu_A^2\varepsilon) + kT \log \nu_B
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Das Modell der idealen Lösung erhält man, wenn $\varepsilon = 0$ ist:

$$\mu_B^{id} = \frac{Z}{2}\varepsilon_{BB} + kT \log \nu_B := \mu_B^0 + kT \log \nu_B \tag{3.35}$$

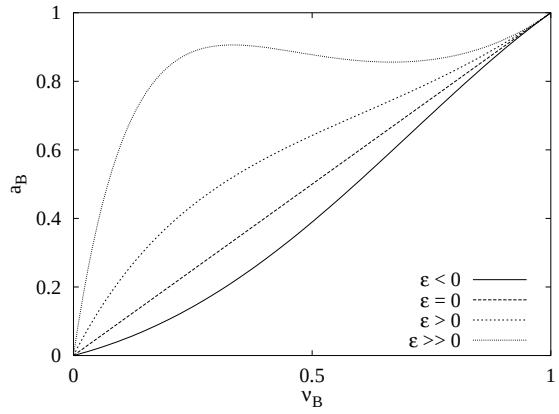



Abbildung 3.14: Die Aktivität als Funktion der B-Konzentration für ein mischendes ($\varepsilon < 0$) und ein entmischendes ($\varepsilon > 0$) System

Man definiert nun die "Aktivität" $a_B$ der Komponente $B$ in einer Matrix aus $A$-Atomen so, daß formal die Konzentration ersetzt wird:

$$\mu_B^{reg} = \mu_B^0 + kT \log a_B \tag{3.36}$$

und erhalten durch Vergleich

$$\log(\frac{a_B}{\nu_B}) = \frac{Z\varepsilon}{kT}\nu_A^2 \tag{3.37}$$

mit den Grenzfällen

$$\nu_B \to 0 \qquad a_B \to \nu_B \exp\frac{Z\varepsilon}{kT} \qquad \text{"Henrys Gesetz"} \tag{3.38}$$

$$\nu_B \to 1 \qquad a_B \to \nu_B \qquad \text{"Raoults Gesetz"} \tag{3.39}$$

Das Phasendiagramm für eine entmischende Legierung ($\varepsilon > 0$) im Modell der regulären Lösung (hier für $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$) erhält man aus der freien Energie (2.32) durch berechnen der (hier waagerechten) Doppeltangenten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \nu_B} &= 0 \\ \Rightarrow 0 &= Z\varepsilon(1-\nu_B-\nu_B) + kT(-\log(1-\nu_B) + \log\nu_B) \\ &= Z\varepsilon(1-2\nu_B) + kT\log\frac{\nu_B}{1-\nu_B} \end{aligned} \tag{3.40}$$

Falls $\nu_B << 1$ ist, gilt genähert für die Randlöslichkeit:

$$\nu_B \approx \exp -\frac{Z\varepsilon}{kT} \tag{3.41}$$

Das reguläre Lösungsmodell ist eher als qualitatives denn als quantitatives Modell zu verstehen, gibt aber für einfache Legierungen die Verhältnisse einigermaßen wieder. Erweiterte Lösungsmodelle können dies verbessern; entweder werden auf empirische Weise weitere Terme in der freien Energie an experimentelle Daten angepaßt, oder es werden physikalisch weitere Größen (etwa Verzerrungsbeiträge) in Energie und/oder Entropie berücksichtigt.

Weitere Parameter/Verbesserungen des Isingmodell behandeln

- $\varepsilon = \varepsilon(\nu_B)$, konzentrationsabhängige Wechselwirkung
- Wechselwirkungzwischen weiter entfernten Nachbarn
- Mehrkörper-Wechselwirkung
- Verzerrungsbeiträge

Außerdem gibt es Modelle, die eine bessere Berechnung von $P_{AB}$, der Paarwahrscheinlichkeit, gestatten:

- Cluster-Variationsmethode
- Monte-Carlo-Simulation

### 3.5.1 Verfahren zum Ausmessen von Phasendiagrammen

Phasendiagramme können entweder direkt durch

- Metallographische Methoden
- Kalorimetrische Methoden

untersucht werden, oder indirekt durch Messung von thermodynamischen Größen wie

- Reaktionswärme (Mischungsenthalpie)
- chemischer Potentiale über die elektromotorische Kraft (EMK)

und anschließende Auswertung über geeignete numerische Verfahren bestimmt werden.

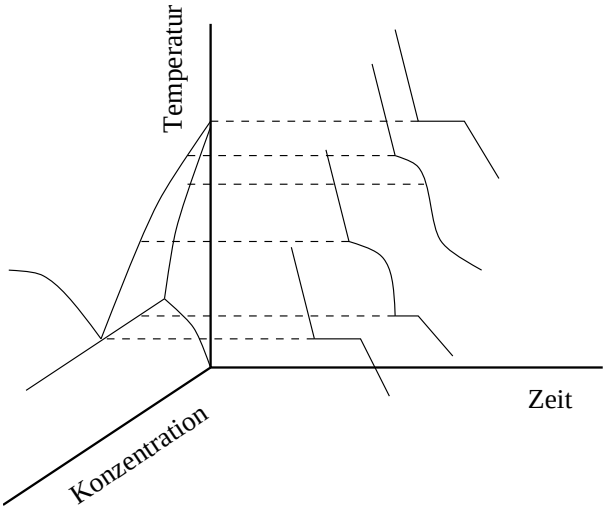



Abbildung 3.15: Verlauf der Abkühlkurven in einer eutektischen Legierung für unterschiedliche Konzentrationen

### Kalorimetrische Verfahren

Im einfachsten Fall genügt es, Abkühlkurven aufzunehmen. An Phasengrenzen ergeben sich Halte- oder Knickpunkte, die dann in ein Phasendiagramm übertragen werden, wie es Abbildung 3.15 zeigt. An einer Umwandlung findet man entweder einen Knick- oder einen Haltepunkt.

Genauere Messungen erlaubt das *Differentialkalorimeter*.

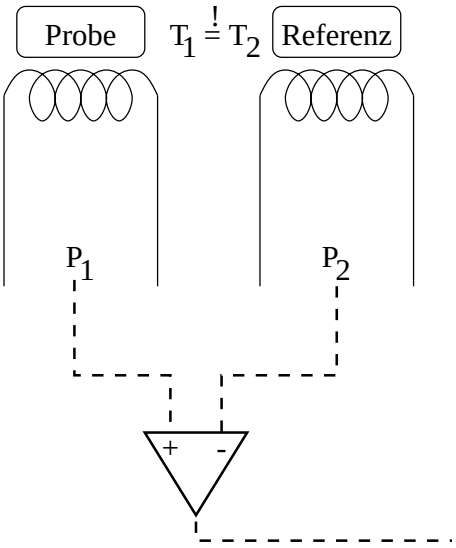



Abbildung 3.16: Prinzip des Differentialkalorimeters

Prinzip (Abb. (3.16): in zwei identischen Öfchen werden eine Probe und eine

Referenz simultan mit konstanter Rate geheizt oder abgekühlt, und es wird die Leistungsdifferenz $\Delta P$,die nötig ist, beide Proben auf $T_1 = T_2$ zu halten, gemessen. Es ist

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{\partial \Delta H}{\partial t} \\ &= \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \cdot \dot{T} \\ &= \Delta(mc_P) \cdot \dot{T} \end{aligned} \tag{3.42}$$

Damit können, wie mit der einfachen Thermoanalyse, Phasenumwandlungen detektiert werden, aber man kann auch Umwandlungswärmen und (mit Einschränkung) spezifische Wärme messen.

### EMK

Zur Messung der elektromotorischen Kraft setzt man die unbekannte Legierung $A_xB_y$ in ein galvanisches Element gegen eine Referenz (z.B. reines $A$) bekannten Potentials. Für die entstehende elektrische Spannung $U$ gilt

$$\mu_A^{Leg.} - \mu_A^{rein} = -|Z| \cdot F \cdot U. \tag{3.43}$$

Hier ist $Z$ die Wertigkeit der A-Ionen, $F$ die Faraday-Konstante, $F = 9.65 \cdot 10^4 C/mol$.

Man mißt also das chemische Potential der Komponente A in der Legierung. Ein Intervall konstanten chemischen Potentials (über der Konzentration) ist Zeichen eines Zweiphasengebietes. Darüberhinaus kann man durch Integration so gemessener chemischer Potentiale freie Enthalpien bestimmen und hieraus wieder durch Anwenden der Doppeltangentenregel Phasendiagramme erhalten.

### Dampfdruckmessung

Eine weitere Methode zur Messung chemischer Potentiale ist die Messung des Dampfdrucks einer Komponente, etwa in der sogenannten *Knudsenzelle*. Der Dampfdruck einer Komponente über einer Legierung ist direkt ihrer Aktivität in der Legierung proportional. Der Dampfdruck kann auf unterschiedliche Weise gemessen werden, etwa in einer Knudsenzelle.

Man mißt die Anzahl $N$ abgeschiedener A-Atome nacheinander für die reine Komponente, dann für die Legierung, wobei gilt (wenn der Dampf als ideales Gas angenommen wird):

$$N = n \cdot A \cdot t$$

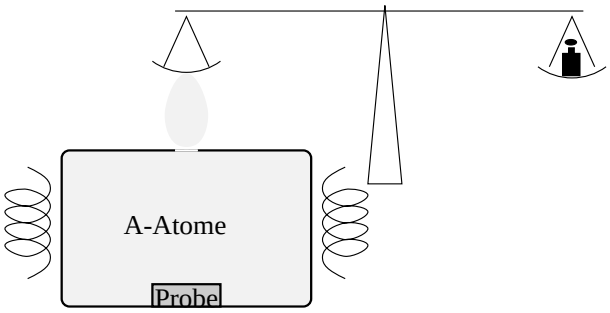



Abbildung 3.17: Schema der Knudsenzelle zur Dampfdruckmessung

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{4}\rho\overline{v} \\ \rho &= \frac{p}{kT} \\ \overline{v} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \end{aligned}$$

($n$ Zahl pro Einheitsfläche und Zeitintervall abgeschiedener Atome, $A$ Fläche, $t$ Zeit, $\rho$ Dichte des Gases, $\overline{v}$ mittlere Geschwindigkeit der Gasatome, $p$ Dampfdruck.) Dies ergibt

$$n = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{p^2}{(kT)^2}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}, \tag{3.44}$$

für den Druck also

$$p = \frac{N}{A \cdot t}\sqrt{2\pi m k T} \tag{3.45}$$

Empfindlicher als eine Wägung (wie in der Skizze) ist etwa eine Bestimmung der Zahl abgeschiedener Atome über eine Messung der Aktivität radioaktiver Tracerisotope.

### 3.5.2 Stahl ($FeC$)

Reines Eisen besitzt bereits drei Phasen: die $\alpha$-Phase (Ferrit, bcc), die $\gamma$-Phase (Austenit, fcc) und bei hoher Temperatur eine weitere kubisch raumzentrierte $\delta$-Phase. Der Ferrit ist ferromagnetisch, Austenit hingegen nicht. Bei Zulegieren von Kohlenstoff erweitert sich der $\gamma$-Bereich stark, der $\alpha$-Bereich schließt sich. Dies liegt begründet in der Größe der Oktaederlücke (in der der Kohlenstoff sitzt) in beiden Strukturen: in $\alpha$-Fe ist sie nur $0.019nm$ groß, hingegen in $\gamma$-Fe $0.052nm$, so daß hier eine geringere Verzerrungsenergie aufgebracht werden muß.

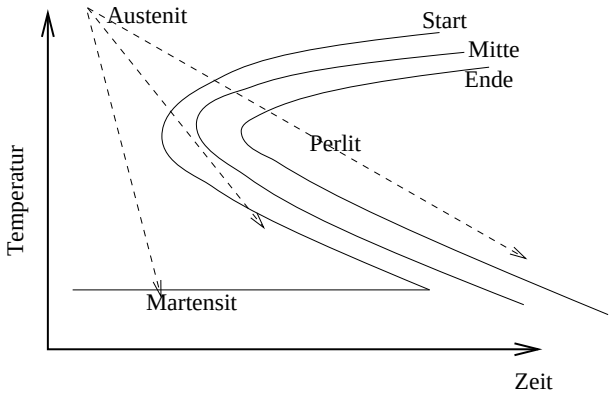



Abbildung 3.18: schematische Darstellung eines ZTU-Diagramms für einen eutektoiden Stahl

Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt unter 2.97 at.% werden als unter-, mit höherem C-Gehalt als übereutektoide Stähle bezeichnet. Oberhalt von 9.06 at.% werden $FeC$-Legierungen nicht mehr als Stahl sondern als Gußeisen bezeichnet. Der eutektoide Zerfall wird als Perlitreaktion ($\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$) bezeichnet. Kühlt man sehr rasch ab, findet diese Umwandlung nicht statt; stattdessen wandelt sich das $\gamma$-Eisen in *Martensit* um. Die hierfür nötige Abkühlgeschwindigkeit erkennt man am einfachsten in einem sogenannten ZTU-(Zeit-Temperatur-Umwandlungs) Diagramm[2], Abb. (3.18), einer Auftragung mit Temperatur und Zeit als Achsen, in der Kurven konstanten Umwandlungsgrades (etwa Beginn, 50% und Ende der Transformation) eingezeichnet sind.

In isothermen Experimenten wird festgestellt, nach welcher Zeit die Umwandlungsreaktion beginnt, zu 50% oder vollständig abgeschlossen ist. Es gibt eine Temperatur, bei der die Reaktion am schnellsten abläuft, da

(a) mit wachsender Unterkühlung die Reaktion beschleunigt wird,

(b) aber bei zu starker Temperaturabsenkung die Diffusion sehr stark verlangsamt wird.

Damit erhält man im ZTU-Diagramm die charakteristische *Perlitnase*, die durch hinreichend schnelles Abkühlen / Abschrecken unterlaufen werden muß, um Martensit mit seiner hohen Härte zu erhalten (Stahlhärtung).

Reine Kohlenstoffstähle sind nur schwer härtbar, erst mit Zusatz von ternären Elementen wie Mo wird die Perlitreaktion so verlangsamt, daß auch dickere Proben härtbar sind. Der Martensit ist zunächst sehr spröde; ein Anlassen verringert diese Sprödigkeit, indem innere Spannungen abgebaut werden und ein Teil des im Martensit gelösten Kohlenstoffs als $Fe_3C$ ausgeschieden wird.

[2]engl.TTT-diagram (time-temperature-transition)

Weitere Legierungselemente im Stahl:

| | |
|---|---|
| Mn,Si,Al: | Um Sauerstoff bei der Herstellung zu binden (Keine $CO$-Blasenbildung) |
| Ni,Co,Mn: | austenitsche Stähle, $\gamma$-Öffner |
| Mn: | "rostfreier Stahl", Edelstahl $\gamma$-Bereich wird stark erweitert |
| Cr: | Korrosionsbeständigkeit (18 %Cr, 8 %Ni) |
| Cr,Mo,V,W: | Werkzeugstähle (ferritische) bessere Härtbarkeit Schnellarbeitsstähle (Werkzeugstähle) |
| 18 %W: | (bildet Wolframkerbid) |
| 5-9 at.%Ni: | Tieftemperaturstähle (keine Versprödung!) |
| Fe3wt%Si: | Transformatorblech, gute weichmagnetische Eigenschaften, günstige Textur |
| Fe36wt%Ni: | Invar (geringe thermische Ausdehnung) |

# Kapitel 4

# Strukturen metallischer Phasen, intermetallische Phasen

Als *intermetallische Phasen* werden Phasen mit anderer Struktur als die Randphasen bezeichnet.

Gelegentlich wird unterschieden zwischen intermetallischen Phasen und intermetallischen Verbindungen - erstere existieren auf einem gewissen Konzentrationsbereich, letztere haben eine wohldefinierte stöchiometrische Zusammensetzung. Häufig werden letztere daher auch als "Strichphasen" bezeichnet (Abb. 4.1). Allerdings ist die Unterscheidung eher quantitativ, da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, aus Entropiegründen immer eine (wenn auch gelegentlich sehr geringe) Abweichung von der Stöchiometrie möglich ist.

### Beispiel Messing

Die Legierung $CuZn$, Messing, in unterschiedlichen Zusammensetzungen kommt mit sechs unterschiedlichen Kristallstrukturen vor:

- $\alpha$ fcc
- $\beta$ bcc (bei hoher Temperatur) / B2 (bei tiefer Temperatur)
- $\gamma$ kubisch komplex mit 52 Atomen in der Einheitszelle
- $\delta$ ebenfalls kubisch komplex
- $\epsilon$ hcp unterideal (mit $\frac{c}{a} < \sqrt{\frac{8}{3}}$)
- $\eta$ hcp überideal (mit $\frac{c}{a} > \sqrt{\frac{8}{3}}$) (Reines Zn: $\frac{c}{a} = 1,86$)

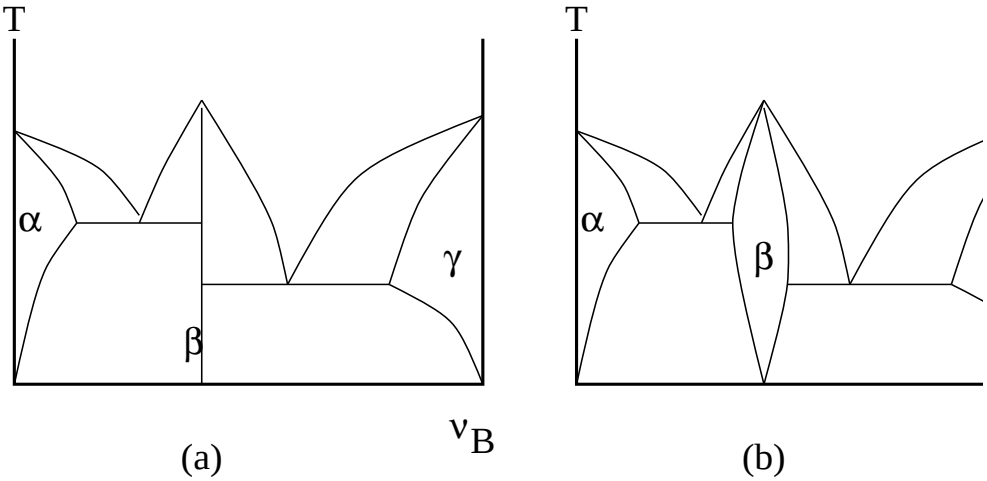



Abbildung 4.1: Phasendiagramm mit intermetallischer Phase, (a) Strichphase, (b) ausgedehnter Existenzbereich

## 4.1 Strukturen wichtiger intermetallischer Phasen

### 4.1.1 Überstrukturen

*Überstrukturen* werden Strukturen genannt, in denen die zwei (oder mehr) Atomsorten regelmäßig auf einem Grundgitter angeordnet sind.

(a) des bcc-Gitters:

$B2$-Struktur: (CsCl-Struktur) "geordnete bcc-Phase", $\nu_{id.} = 0.5$
Bsp. $NiAl$, $CuZn$

$D0_3$:$\nu_{id.} = 0.25$ $Fe_3Al$, $Fe_3Si$, $Cu_3Al$

$L2_1$: $\nu_{id.} = 0.25/0.25$ $Cu_2AlMn$ (Heusler-Legierung)

(b) des fcc-Gitters:

$L1_2$:$\nu_{id.} = 0.25$ $Cu_3Au$, $Ni_3Al$, $Ni_3Mn$, ...

$L1_0$: (tetragonal verzerrte Lagenstruktur) $\nu_{id.} = 0.5$ $CuAu$, $TiAl$

$L1_1$: $\nu_{id.} = 0.5$ $CuPt$

$D0_{22}$ $\nu_{id.} = 0.25$ $Al_3Ti$, $Ni_3V$, ...

$D0_{23}$: $\nu_{id.} = 0.25$

(c) des hcp-Gitters:

$D0_{19}$: $AuCd$

Hierbei bezeichnet $\nu_{id}$ die stöchiometrische Zusammensetzung, von der es aber häufig starke Abweichung geben kann.

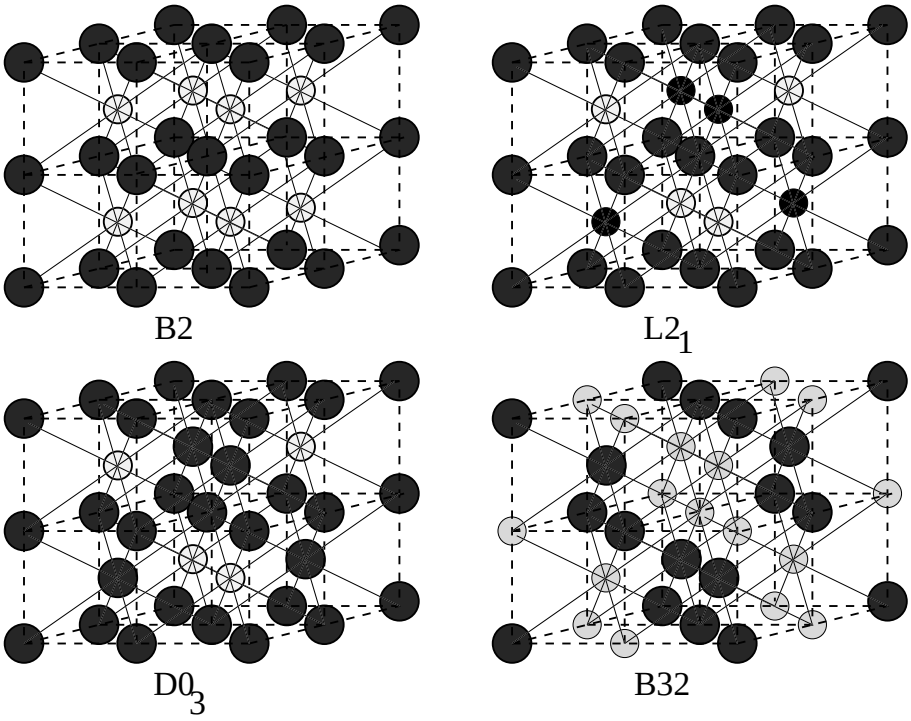



Abbildung 4.2: Vier wichtige Überstrukturen des bcc-Gitters

## 4.2 Strukturen aufgrund von Raumfüllung

### 4.2.1 Interstitielle Phasen

Solche einfachen Überstrukturen erhält man jedoch nur, wenn die beteiligten Elemente etwa gleiche Atomradien besitzen. Weichen die Atomradien stark voneinander ab, kann das Radienverhältnis zum strukturbestimmenden Faktor werden. Der extremste Fall sind die sogenannten *interstitiellen Verbindungen*, Strukturen, in denen sehr kleine Atome in den Lücken eines Wirtsgitters aus großen Atomen sitzen. Hierzu sollen zunächst die Lücken in den zwei wichtigsten Strukturen, fcc und bcc, betrachtet werden:

Die fcc-Struktur besitzt Tetraeder- und Oktaederlücken, die von vier bzw. acht Atomen gebildet werden, pro Einheitszelle acht Tetraederlücken bei $\frac{1}{4} < 111 >$, vier Oktaederlücken auf den Achsmitten und im Würfelzentrum. Die Radien dieser Lücken sind

$$r_{tet.} = \frac{a}{4}(\sqrt{3} - \sqrt{2}) \approx 0.08a \tag{4.1}$$

$$r_{oct.} = \frac{a}{4}(2 - \sqrt{2}) \approx 0.15a \tag{4.2}$$

In der bcc-Struktur finden wir pro Einheitszelle drei (sechs halbe) Oktaederlücken

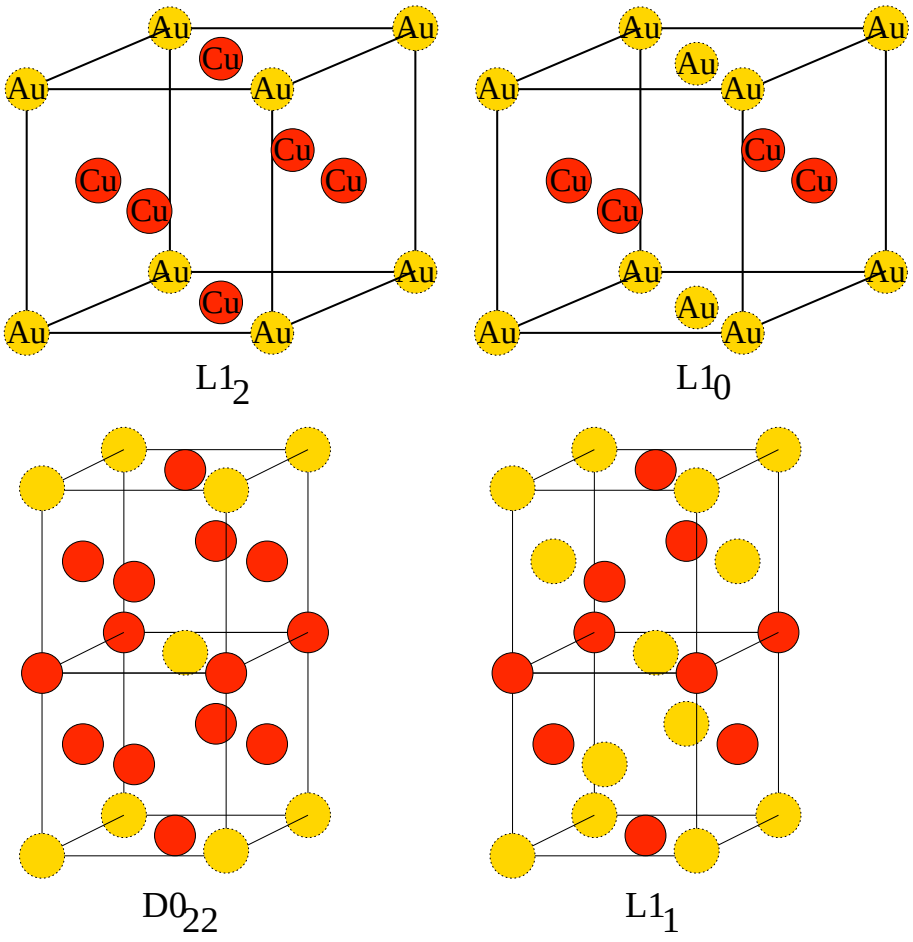



Abbildung 4.3: Vier wichtige Überstrukturen des fcc-Gitters

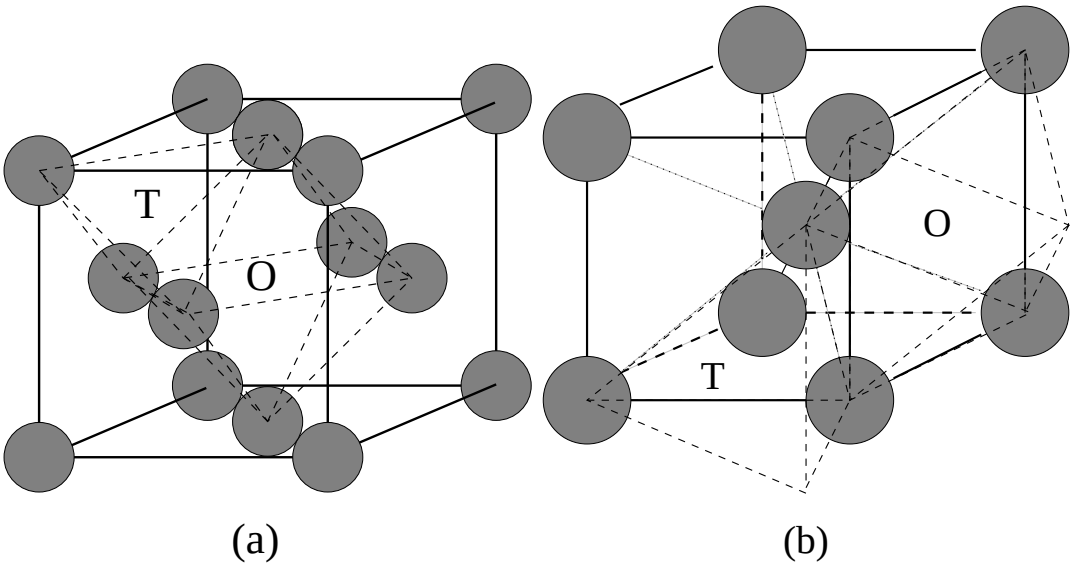



Abbildung 4.4: Die Tetraeder- (T) und Oktaeder- (O)Lücken im (a) fcc-Gitter, (b) bcc-Gitter

auf den Flächenmitten und drei (zwölf viertel) Oktaederlücken auf den Kantenmitten, also sechs insgesamt, sowie zwölf Tetraederlücken auf den Flächen bei $\frac{1}{2} < 110 >$. Hier ist die Tetraederlücke größer als die Oktaederlücke

$$r_{oct.} = \frac{a}{4}(2 - \sqrt{3}) \approx 0.07a \tag{4.3}$$

$$r_{tet.} = \frac{a}{4}(\sqrt{5} - \sqrt{3}) \approx 0.13a \tag{4.4}$$

Trotzdem findet man etwa im $\alpha$-Eisen den Kohlenstoff auf Oktaederplätzen, denn der Abstand zwischen der Oktaederlücke und den umgebenden Atomen ist im bcc-Gitter in einer Richtung sehr viel kürzer als in den zwei dazu senkrechten. Dies bewirkt eine geringere Verzerrungsenergie, weil nur einsinnige Verschiebung der Nachbaratome nötig ist. Allerdings ist, wie aus dem vorangehenden Abschnitt bekannt, die Kohlenstofflöslichkeit im $\alpha$-Eisen sehr viel geringer als im $\gamma$-Eisen.

Um bei Einlagerung einer hohen Konzentration einer kleinen Atomsorte (H, N, C, ...) in ein Grundgitter eine einfache Struktur der Matrix zu finden, muß gelten:

$$\frac{r_X}{r_M} < 0.6 \tag{4.5}$$

Beispiele: $TiC$: NaCl-Struktur mit Ti auf einem fcc-Gitter und C in Oktaederlücken (Achsenmitten und Raumzentrum). Liegen die Atome der zweiten Sorte in Tetraederlücken, bildet sich die Zinkblendenstruktur (Sphaleritstruktur), wie im $ZrH$, in dem die $H$-Atome in den tetraedrischen Lücken des fcc-Grundgitters liegen.

### 4.2.2 Laves-Phasen

Diese Strukturen besitzen eine sehr dichte Packung von Atomen mit (idealem) Radienverhältnis von $\frac{r_a}{r_b} = 1.225$ und häufig Zusammensetzung $AB_2$. Im allgemeinen ist jedoch $\frac{r_a}{r_b} = 1.1...1.6$. Sie lassen sich aufbauen durch unterschiedliche Stapelung hexagonaler Schichten $X, Y, Z$ bzw. $X', Y', Z'$ als

XY'XY'... C14 $MgZn_2$

XYZXYZ... C15 $MgCu_2$

etc. Die Schichten $X$ usw. bestehen wieder in sich aus mehreren Lagen (s. Abb. 4.5: einem Kagomé-Netz aus B-Atomen und den A-Atomen darüber über den Lücken. Sie gehören zu den häufigsten intermetallischen Phasen und besitzen sehr hohe Dichten.

### 4.2.3 $\sigma$-Phasen

Zwei Kagoménetze, die gegeneinander um $90^0$ gedreht sind, werden übereinandergelegt mit den A-Atomen in den hexagonalen Kanälen dazwischen bilden die $\sigma$-Phase, die meist wegen ihrer Sprödigkeit (Bsp. Versprödung von FeCr-Legierungen) unerwünscht ist.

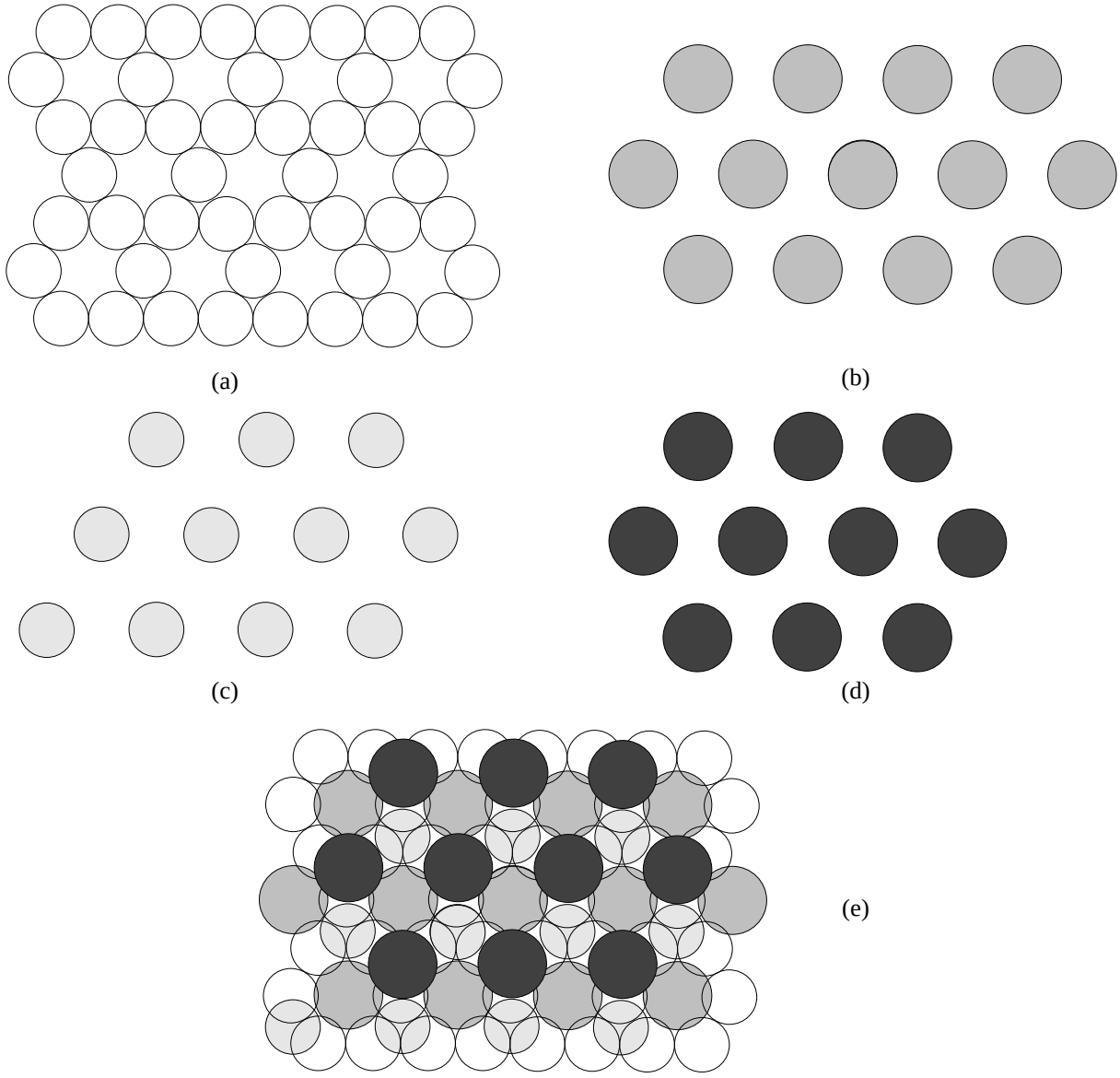



Abbildung 4.5: Schichtaufbau einer Lage einer Lavesphase: (a) Kagoménetz aus A-Atomen, (b), (d) hexagonale B-Ebene, (c) zweite A-Ebene, (e) Gesamte Lage

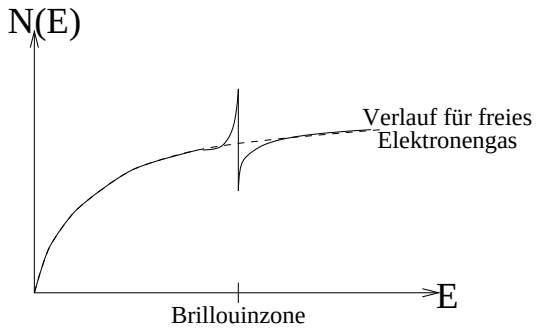



Abbildung 4.6: Schematischer Verlauf der elektronischen Zustandsdichte mit Singularität an der Brillouinzone

## 4.3 Elektronische Zustandsdichte als Grund für Strukturen

### 4.3.1 Hume-Rothery-Regeln

Hume-Rothery stellte eine Reihe empirischer Regeln für das Auftreten intermetallischer Phasen auf:

- Ein Mischkristall wird gebildet, falls die Radiendifferenz $\frac{\Delta r}{r} < 0.15$ ist.
- Bilden sich stabile Verbindungen (im chemischen Sinne), d.h. sind die Elektronegativitäten sehr unterschiedlich, wird die primäre Mischbarkeit gering sein
- Bestimmte Phasen werden bei gewissen mittleren Valenzelektronendichten begünstigt („Elektronenphasen“, „Hume-Rothery-Phasen“)

Für die letzte Regel wird eine Definition der Valenzelektronendichte $e/a$ benötigt — sie ist die „Anzahl Valenzelektronen $e$ dividiert durch die Zahl $a$ der Atome pro Einheitszelle“. Hierbei tritt das Problem der Definition von Valenzelektronen auf. Bewährt hat sich:

| | |
|---|---|
| Fe,Co,Ni,Pd,Pt | Z = 0 |
| Cu,Ag,Au | Z = 1 |
| Zn | Z = 2 |
| Al | Z = 3 |

(d-Elektronen werden nicht gezählt.)

Eine gewisse Erklärung für die häufig gefundenen $e/a$-Verhältnisse in gewissen Strukturen gibt das Jonesmodell: während die Zustandsdichte des freien Elektronengases glatt ist, steigt sie für kristalline Festkörper an den Grenzen der Brillouinzonen stark an (Abb. 4.6) und hat direkt an der Grenze einen Sprung nach unten. In einem Modell starrer Bänder (rigid-band-Modell) wird durch Zulegieren die Bandstruktur nicht verändert, sondern nur aufgefüllt, die Fermienenergie verschiebt sich. Unterhalb der Brillouinzonengrenze können nun Elektronen mit relativ geringer Energie untergebracht werden, darüber wird schnell viel Energie nötig. Daher kann es günstiger sein, wenn der Kristall eine andere Struktur (mit anderen Brillouinzonen) annimmt. Die kritischen Elektronendichten sind

| | |
|---|---|
| fcc | $e/a = 1.36$ |
| bcc | $e/a = 1.5$ |
| $\gamma$ | $e/a = 1.62$ |
| $\epsilon$ | $e/a = 1.75$ |

Im Messing ($Cu_{1-x}Zn_x$) findet man in der Tat vergleichbare Werte:

| | $x$ | $e/a$ |
|---|---|---|
| $\alpha$ | 1/3 | 4/3 |
| $\beta$ | 1/2 | 3/2 |
| $\gamma$ | 2/3 | 5/3 |
| $\epsilon$ | 3/4 | 7/4 |

### 4.3.2 Valenzbindungen, (8-N)-Verbindungen

Ein Element mit hoher und eins mit niedriger Elektronegativität gehen eine Bindung mit stark ionischem Charakter ein. Beispiele sind Salze (NaCl etc.) oder auch MgSe,Mg2Sn, .... Bei stark kovalentem Bindungsanteil findet man häufig die Sphalerit- (geordnetes Diamantgitter) oder Wurtzitstruktur (entsprechende hexagonale Modifikation). Beispiele sind die $III/V$-, $II/VI$-Verbindungen wie $GaAs$, $CdTe$ mit Sphaleritstruktur, $ZnSe$ mit Wurtzitstruktur.

## 4.4 Special-Point-Strukturen

Hier wird die Symmetrie des Gitters als Auswahlprinzip für bestimmte Überstrukturen herangezogen.

Am einfachsten sieht man das Prinzip an einem 2d-Kristall mit möglichen Überstrukturen (Abb. 4.7). Jede mögliche Überstruktur entspricht einigen Punkten im

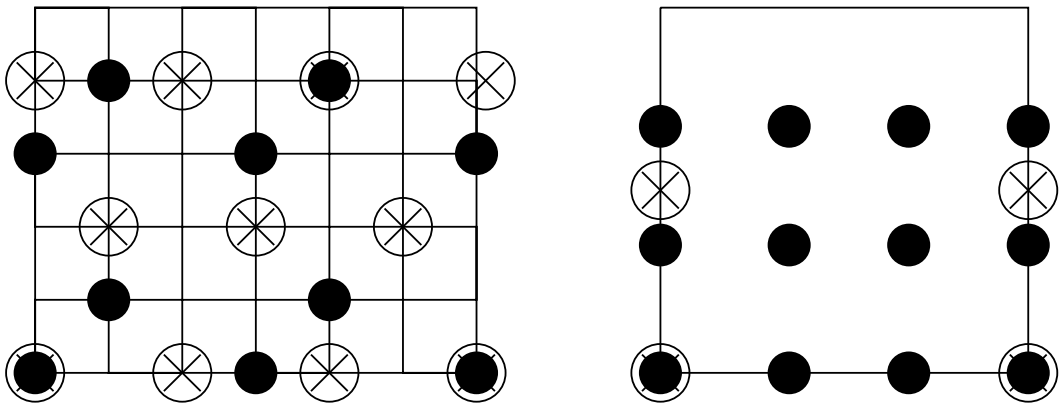



Abbildung 4.7: (a) 2d-Kristall mit zwei Überstrukturen, (b) Einheitszelle des reziproken Gitters mit Überstrukturreflexen

reziproken Gitter. Eine Ordnung auf dem Gitter läßt sich als periodische Anordnung der Atome, als Überlagerung von Ordnungswellen auffassen:

$$X(\underline{r}) = \alpha \exp(2\pi i \underline{k} \underline{r}) \tag{4.6}$$

Ihre Fouriertransformierte, also die Amplitude einer bestimmten Periodizität $\underline{k}$ sei mit $\tilde{X}(\underline{k})$ bezeichnet. $X(r)$ ist die Konzentration der B-Atome am Ort $r$. Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Atom bei $r$ und einem bei $r'$ sei $v(r-r')$, so daß die gesamte Wechselwirkungsenergie

$$V(X) = \sum_{r,r'} v(\underline{r} - \underline{r}') X^*(\underline{r}) X(\underline{r}') \tag{4.7}$$

ist. Sie läßt sich ebenfalls fouriertransformieren in $\tilde{V}(\underline{k})$. Die Extrema von V sind gegeben durch die Bedingung

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial k} = 0 \tag{4.8}$$

An Symmetrieelementen des zugrundeliegenden (reziproken) Gitters, z.B. bei $k = -k$ muß die entsprechende Richtungsableitung von $\tilde{V}$ verschwinden, an Schnittpunkten mehrerer Symmetrieelemente ( Extrema oder Sattelpunkte), den sogenannten Special points muß $\tilde{V}$ also extremal sein. Solche Punkte sind daher gute Kandidaten für häufige Überstrukturen. Im fcc-Gitter findet man die folgenden special points:

| | |
|---|---|
| $\langle 000 \rangle$ | (Entmischung) |
| $\langle 100 \rangle$ | $L1_2$-,$L1_0$-Struktur |
| $\langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$ | $L1_1$-Struktur |
| $\langle 1, 1/2, 0 \rangle$ | $D1_a$-Struktur, |

im bcc:

| | |
|---|---|
| $\langle 000 \rangle$ | (Entmischung) |
| $\langle 100 \rangle$ | $B2$-Struktur |
| $\langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$ | $B32$-Struktur |
| $\langle 1, 1/2, 0 \rangle$ | . |

## 4.5 Kanamori-Ungleichungen

Dies ist eine Methode vorherzusagen, welche Struktur bei gegebenem Werte der Paarvertauschungsenergien $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ (zwischen nächsten, übernächsten, ... Nachbarn) bei tiefer Temperatur stabil ist (wo also die innere Energie minimal ist).

Bsp. $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \neq 0$, fcc-Gitter:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_0 + \varepsilon_1 N_{AB}^{(1)} + \varepsilon_2 N_{AB}^{(2)} \\ &= \tilde{E}_0 - 2\varepsilon_1 N_{BB}^{(1)} - 2\varepsilon_2 N_{BB}^{(2)} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Hierbei ist $N_{ij}^{(k)}$ die Anzahl von ij-Paaren in der Nachbarschale k. Setzt man $p_i = \frac{N_{BB}^{(k)}}{N}$, ergeben sich die sogenannten Kanamori-Ungleichungen durch geschicktes Abzählen der Nachbarschaften:

$$\begin{array}{lcll} A: & p_1 & \left\{ \begin{array}{ll} \geq 0 & \nu_B \leq 1/4 \\ \geq 4\nu_B - 1 & 1/4 \leq \nu_B \leq 1/2 \end{array} \right. \\ B: & 2p_1 + p_2 & \left\{ \begin{array}{ll} \geq 0 & \nu_B \leq 1/6 \\ \geq 6\nu_B - 1 & 1/6 \leq \nu_B \leq 1/3 \\ \geq 12\nu_B - 3 & 1/3 \leq \nu_B \leq 1/2 \end{array} \right. \\ C: & p_2 & \geq 0 & \nu_B \leq 1/2 \\ D: & -p_1 + p_2 & \geq -3\nu_B & \nu_B \leq 1/2 \\ E: & -p_2 & \geq -3\nu_B & \nu_B \leq 1/2 \end{array} \tag{4.10}$$

Diese Ungleichungen lassen sich wie in Abb. 4.8 graphisch darstellen:

Die Gleichung für die Energie

$$\Delta E = N(-\varepsilon_2)(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} p_1 + p_2) \tag{4.11}$$

entspricht einer Geraden. Konstante Energie findet man auf den Ebenen senkrecht hierzu. Die Energie wird minimal für die gestrichelte Gerade, entsprechend $p_1 = 0$, $p_2 = 1/2$, z.B. $\varepsilon_1 \leq \frac{1}{2}\varepsilon_2 \leq 0$. Auf diese Weise läßt sich für alle möglichen Vorzeichen und Verhältnisse von $\varepsilon_1$ und $\varepsilon_2$ die Grundzustandskonfiguration angeben (Abb.4.9).

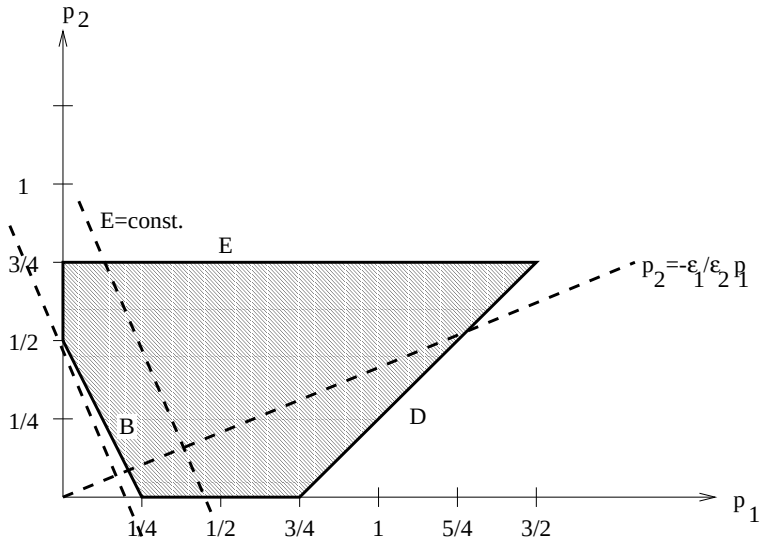



Abbildung 4.8: Graphische Lösung der Kanamori-Ungleichungen für Wechselwirkung bis zum zweiten Nachbarn. Das schraffierte Gebiet entspricht dem Bereich erlaubter Zahlen von ersten und zweiten Nachbarn. Linien konstanter Energie für ein gegebenes Verhältnis von $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ stehen senkrecht auf der gestrichelten Geraden. Im gezeigten Fall wäre die minimale Energie und damit der Grundzustand bei $p_1 = 0$ und $p_2 = 1/2$.

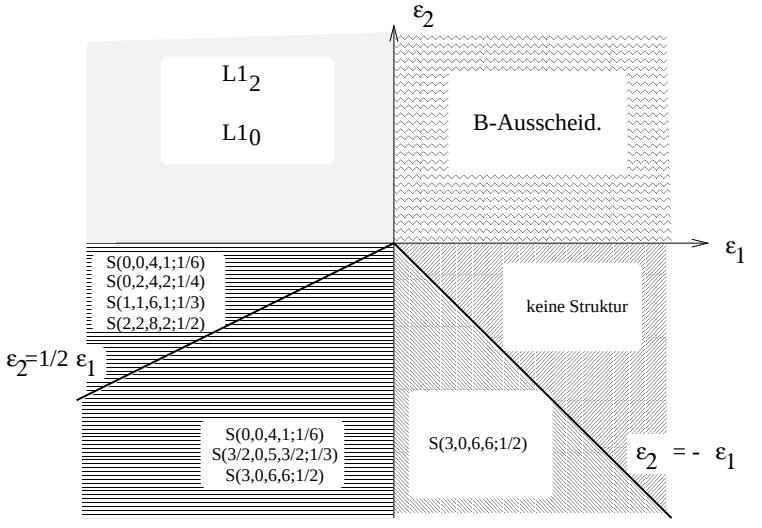



Abbildung 4.9: Diagramm der Grundzustände auf dem fcc-Gitter für verschiedene Verhältnisse von $\varepsilon_1$ und $\varepsilon_2$

## 4.6 Technische Eigenschaften von intermetallischen Phasen

Für Anwendungen intermetallischer Phasen sind die gute Hochtemperaturfestigkeit und die Korrosionsbeständigkeit besonders bedeutsam. Die in der Anwendung am weitesten fortgeschrittenen intermetallischen Legierungen sind die

### 4.6.1 Nickel-Aluminide

**$Ni_3Al$**: Diese Verbindung besitzt die $L1_2$-Struktur. Sie bildet die wichtigste Komponente in den sogenannten Ni-Basis-Superlegierungen. Das reine $Ni_3Al$ ist als polykristallines Material spröde, kann aber duktilisiert werden durch geringe Zusätze von Bor (0.1at%), das in den Korngrenzen segregiert und damit die Neigung zu interkristallinem Bruch reduziert. Bei hohen Temperaturen bildet sich auf der Oberfläche eine $Al_2O_3$-Schicht, die vor Korrosion schützt.

**NiAl**: Diese Phase besitzt die $B2$-Struktur. Sie ist wegen des höheren $Al$-Gehalts leichter als $Ni_3Al$, und die Oxidationsbeständigkeit ist aus dem gleichen Grund besser.

**Nickel-Basis-Superlegierungen** Dies sind ausscheidungsgehärtete Legierungen mit $Ni$-reicher Matrix und (im wesentlichen) $Ni_3Al$-Ausscheidungen. Auch hier hat man wieder hohe Korrosionsfestigkeit und hohe Festigkeit bei Temperaturen bis ca. $700^0C$. Sie werden eingesetzt in Turbinen, Triebwerken etc., auch in Reaktoren der chemischen Industrie. Die reale Zusammensetzung ist typischerweise ca. 70 - 80 gew.% $Ni$ (teils ersetzt durch $Co$), ca. 20 gew.% $Cr$, 2 - 5 gew.% $Ti$, 1 - 5 gew.% $Al$, dazu geringe Mengen $B$, $C$. Die $\gamma'$-Ausscheidungen ($Ni_3(Al, Ti)$) sind häufig würfelförmig, einige 100 nm groß, dazwischen Kanäle aus fcc $NiCr$.

### 4.6.2 Titan-Aluminide

Dies ist die zweite Gruppe wichtiger intermetallischer Phasen.

**TiAl** hat eine $L1_0$-Struktur, **$Ti_3Al$** eine $DO_{19}$-Struktur. Beide werden meist als zweiphasige Legierungen eingesetzt, entweder also *bcc* / $DO_{19}$ oder $DO_{19}$ /$L1_0$ Ihre Oxidationsbeständigkeit ist schlechter als die der Nickel-Aluminide, da sich statt $Al_2O_3$ $TiO$ bildet.

### 4.6.3 Eisen-Aluminide

Hier ist vor allem die **$Fe_3Al$**-Phase, die $D0_3$-Struktur hat, wichtig. Sie ist billig, korrosionsbeständig, leicht. Aber bisher ist sie im technischen Einsatz noch wenig

zu finden.

## 4.7 Methoden der Strukturbestimmung

### 4.7.1 Streumethoden

Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus kann nicht nur mit elektromagnetischer Strahlung sondern auch mit den verschiedensten Partikeln Information über den Kristallaufbau eines Materials gewonnen werden. Gebräuchlich sind

- Röntgenbeugung
- Elektronenbeugung
- Neutronenbeugung

wobei die Wellenlänge im Bereich der Gitterkonstanten oder darunter liegt.

Ein experimenteller Aufbau ist die Pulverdiffraktometrie, bei der feines Pulver (oder ein feinkörniger Polykristall) mit monochromatischen Röntgen- oder Neutronenwellen bestrahlt wird. Ein Korn, das eine Netzebenenschar enthält, die gerade die Braggbedingung

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n \cdot \lambda \tag{4.12}$$

erfüllt, erzeugt einen Reflex im Winkel $2\Theta$ zum einfallenden Strahl. Die Reflexe einer Netzebenenschar von allen Kristallite liegen auf einem Kegelmantel. Die Lage der Reflexe (Braggwinkel) erlaubt, die Parameter der Einheitszelle zu bestimmen (relativ einfach), aber nicht die Positionen der Atome in der Einheitszelle. Diese ergeben sich aus einer Auswertung der Intensitäten.

Experimentell realisiert man dies entweder (klassisch) mit einer Debye-Scherrer-Kamera, oder (modern) in einem Diffraktometer, in dem die Intensitäten über ein Zählrohr registriert werden.

## 4.8 Metallische Gläser

Bisher wurde vorausgesetzt, daß die metallischen festen Phasen immer kristallin sind. Unter geeigneten Umständen muß dies jedoch nicht der Fall sein; es können auch nichtkristalline Strukturen, metallische Gläser, auftreten.

Durch verschiedene Herstellungsverfahren kann verhindert werden, daß sich eine Kristallstruktur ausbildet, das Material verbleibt in einer Atomanordnung ohne Periodizität, ohne Fernordnung, ähnlich den Atomen in einer Schmelze, allerdings mit fixierten atomaren Positionen. Die naheliegendste Möglichkeit, ein

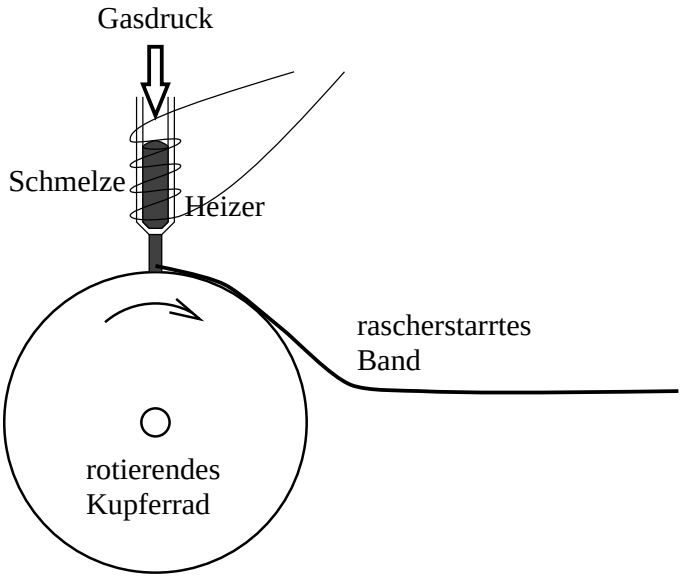



Abbildung 4.10: Prinzip eines Schmelzspinners zur Herstellung rascherstarrter Legierungen

metallisches Glas herzustellen, ist das schnelle Abschrecken einer Schmelze oder eines Dampfs. Eine gängige Methode ist das sogenannte Schmelzspinnen (meltspinning), bei dem das flüssige Metall auf einen rasch rotierenden, gekühlten Zylinder fällt.

Eine andere Methode um metallische Bereiche in ein Glas zu überführen, ist das sog. "laser-quenching", wobei ein energiereicher Laserpuls auf die Metalloberfläche fokussiert wird, so daß das Metall kurzzeitig aufschmilzt und danach wieder sehr rasch erstarrt, da die Wärme über das darunterliegende Metall sehr rasch abgeführt wird. Weitere Verfahren beruhen darauf, das vorhandene Kristallgitter zu zerstören, etwa durch Bestrahlung mit energiereichen Teilchen (Ionen, Elektronen, Neutronen) oder aber durch extreme plastische Verformung in Kugelmühlen o.ä. Hier wird das zu amorphisierende Material als Pulver zusammen mit Hartmetallkugeln etwa in einer Planetenmühle immer wieder verformt und kaltverschweißt, bis das Kristallgitter zerstört ist.

Die letzte Methode ist die Amorphisierung durch Interdiffusion: mehrere dünne Schichten zweier unterschiedlicher Metalle diffundieren ineinander, bilden aber nicht sofort die stabile intermetallische Phase aus, sondern die entstehende Legierung kann zunächst amorph sein.

### 4.8.1 Kriterien für Glasbildung

Beim Abschrecken:

- Tiefe Eutektika, da dort eine geringe Stabilität des Kristalls, bzw. eine höhere der Schmelze vorliegt.
- Großer Größenunterschied der beteiligten Atome (dann findet man häufig komplizierte Strukturen der stabilen intermetallischen Phasen). Dies ist besonders ausgeprägt in Metall-Metalloid-Gläsern wie Ni-P, Fe-Ni-P, aber auch in Legierungen wie NiTi, CuZr etc.

### 4.8.2 Struktur von metallenen Gläsern

Auch wenn sie als amorph ("formlos") bezeichnet werden, so besitzen metallene Gläser doch immer eine ausgeprägte Nahordnung, sowohl topologisch wie auch chemisch, die häufig der der entsprechenden kristallinen Gleichgewichts-Phase ähnlich ist. Man findet relativ scharfe Nachbarpeaks in der Paarkorrelationsfunktion. Für ein $NiP$-Glas findet man z.B. als nächste Nachbarn Ni-P und Ni-Ni, während Phosphoratome untereinander deutlich größeren Abstand haben.

### 4.8.3 Anwendung

Metallische Gläser sind im allgemeinen

- korrosionsfest (häufig)
- vollkommen isotrop, daher sehr gute Weichmagnete (bei magnet. Gläsern)
- haben eine hohe mechanische Festigkeit

Bisher sind die Einsatzmöglichkeiten dieser amorphen Legierungen noch stark eingeschränkt, (vor allem als magnetische Materialien), da sie praktisch nur als dünne Bänder herstellbar sind. Dies ist anders für die kürzlich entdeckten "Neuen Gläser", wie z.B. die Legierung ZrTiCuNiBe mit der Zusammensetzung $Zr41.2\%Ti13.8\%Cu12.5\%Ni$ u.ä. ("ZrBe") die schon bei geringen Abkühlgeschwindigkeiten amorph werden. Dadurch besteht die Hoffnung, auch kompliziertere Formen herstellen zu können.

### 4.8.4 Quasikristalle

Dies sind "Exoten" zwischen Kristall und amorphem Material. Ein gewöhnlicher Kristall entsteht durch periodische Wiederholung der Einheitszelle in den drei Raumrichtungen und besitzt deshalb nur 2-, 3-, 4-, 6-zählige Symmetrien. Jedoch kann auch eine doppelte Einheitszelle in nichtperiodischer Weise wiederholt werden. In einer Dimension ist dies z.B. die Fibonacci-Sequenz, die man bekommt,

wenn man ein kurzes und ein langes Element hintereinander legt, dann sukzessive immer das letzte und das vorletzte Glied der Reihe aneinandersetzt:

$$S \to L \to SL \to LSL \to SLLSL \to ... \tag{4.13}$$

Eine andere Regel, die auf das gleiche Ergebnis führt, ist: Ersetze S durch L und L durch SL (Deflationsregel).

In zwei Dimensionen treten an die Stelle der kurzen und langen Strecke zwei Rhomben, ein flacher und ein dicker. Hiermit kann die Fläche überdeckt werden, wenn wieder gewisse Regeln respektiert werden:

(a) (Anbauregel) Entsprechend der Skizze (Abb.4.11) werden dicke und dünne Rhomben zusammengesetzt, so daß sich durchgehende Strukturen ergeben.

(b) (Deflationsregel) Ein dicker Rhombus wird durch zwei dünne und drei dicke ersetzt, ein dünner durch zwei dünne und zwei dicke.

Die Struktur zeichnet sich dadurch aus,

- daß feste Netzebenen(richtungen) festliegen,
- daß bestimmte Abstände immer wieder auftreten (als Fibonacci-Sequenz!). Dies bedeutet, daß man scharfe Beugungsreflexe erhält. Wegen der fehlenden Periodizität liegt jedoch zwischen zwei Beugungsreflexen im Verhältnis das goldenen Schnitts[1]

  wieder ein (schwächerer) Reflex usw., so daß an jedem Punkt (in jeder $\varepsilon$-Umgebung ) ein Reflex liegt

. Die so erhaltene Überdeckung der Fläche wird als „Penrosegitter“ bezeichnet.

Auch in drei Dimensionen ist eine quasiperiodische Raumüberdeckung möglich mit einem dicken und einem flachen Rhomboeder. Eine andere Möglichkeit in 3d ist, ein 2d-Penrosegitter periodisch in z-Richtung zu stapeln.

[1]Der goldene Schnitt, $(\sqrt{5}-1)/2 \approx 0.618$ ergibt sich, wenn man eine Strecke der Länge 1 so teilt, daß sich das längere Teilstück $a$ zum kürzeren $1-a$ wie die Summe zum längeren verhält

$$\frac{a}{(1-a)} = \frac{1}{a}.$$

Der Grenzwert des Verhältnisses zweier aufeinanderfolgender Fibonaccizahlen $f_i$ ist ebenfalls der goldene Schnitt (bzw. des Kehrwert $(\sqrt{5}+1)/2$). Die $f_i$ sind durch die Rekursionsformel $f_{i+2} = f_{i+1} + f_i$ gegeben als 1,1,2,3,5,8,13,... . Weiter ist der goldene Schnitt die „irrationalste Zahl“, nämlich die mit der Kettenbruchdarstellung $\frac{1}{1+\frac{1}{1+\frac{1}{1+...}}}$

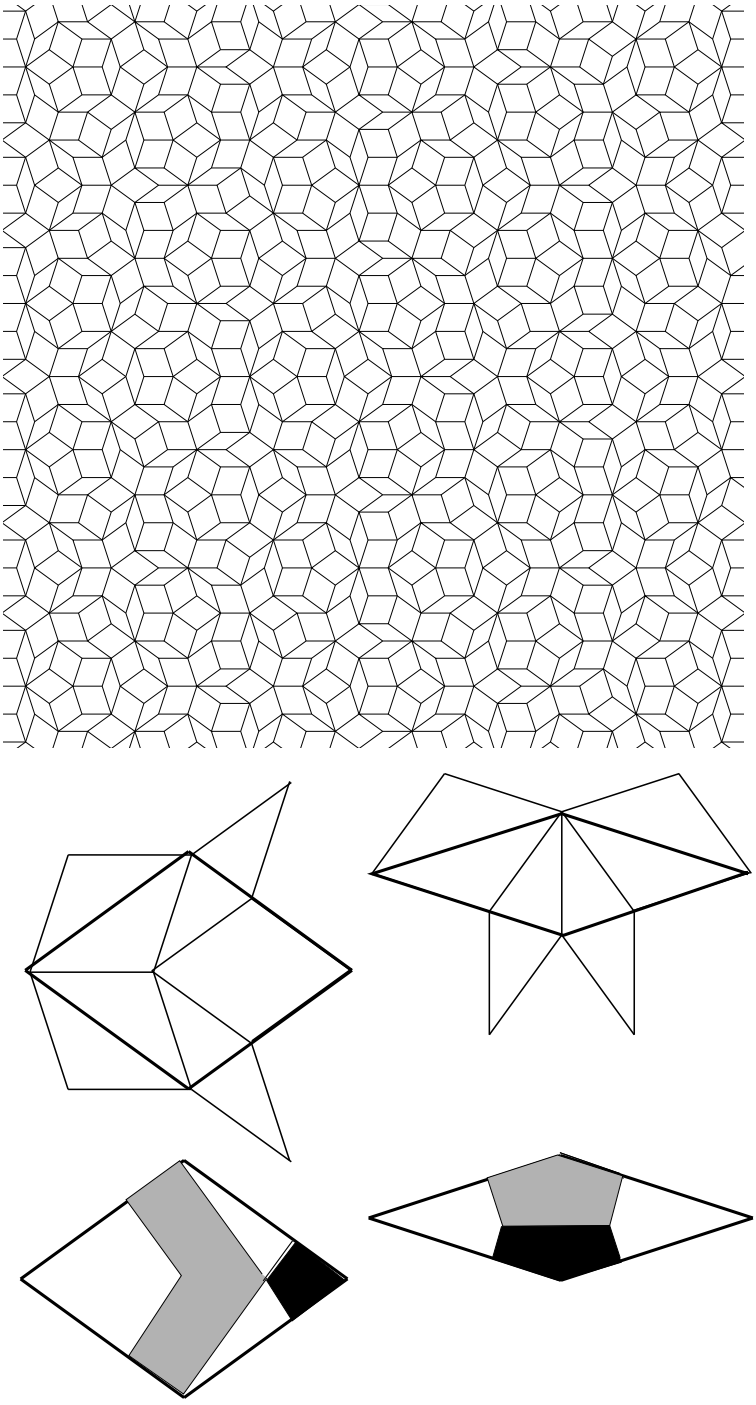


Abbildung 4.11: Ein zweidimensionales Penrosetiling als Beispiel für einen Quasikristall. Darunter Deflationsregel, unten Anbauregel

Solche Strukturen wurden nun wirklich Mitte der 80er Jahre in schnell abgeschreckten AlMn-Legierungen entdeckt, inzwischen auch in vielen anderen Legierungen und (vermutlich) sogar als stabile Phasen, so daß es inzwischen möglich ist, große"Quasieinkristalle" zu züchten. /

# Kapitel 5

# Atomare Transportvorgänge in Kristallen

In diesem Abschnitt sollen die bisher immer stillschweigend vorausgesetzten atomaren Transportvorgänge im Festkörper genauer untersucht werden. Nach den Grundgleichungen der Diffusion werden atomare Mechanismen behandelt, insbesondere der wichtigste über Leerstellen, danach Korngrenz- und Versetzungsdiffusion, schließlich andere Transportvorgänge wie Elektrotransport undThermotransport. Eine große Rolle spielt Diffusion auch bei Oxidation und Korrosion, die am Schluß behandelt werden.

## 5.1 Diffusion

Mit Diffusion bezeichnen wir die Bewegung von Atomen über mindestens atomare Abstände. Sie ist die Voraussetzung für alle mit Konzentrationsänderungen verbundenen Umwandlungen, aber auch für Ordnungseinstellung (Platzwechsel über Nächste-Nachbar-Distanzen).

Die wichtigsten Grundgleichungen sind die aus anderen Vorlesungen bekannten **Fickschen Gesetze**. Das erste ergibt sich, wenn man einen Teilchenstrom durch eine gegebene Fläche betrachtet, der einen (kleinen) Konzentrationsgradienten ausgleicht:

$$\underline{j} = -D_B \nabla c_B \tag{5.1}$$

Dies kann in folgender Weise verstanden werden: Alle Teilchen führen ständig Sprünge über eine Distanz $a$ mit einer Sprungrate $\Gamma$ aus. Die Anzahl von Sprüngen durch die Fläche $A$ von $x - \varepsilon$ nach $x$ pro Zeitintervall ist

$$A \cdot \frac{\Gamma}{2} \cdot c_B(x - \frac{a}{2})$$

die von Rücksprüngen

$$A \cdot \frac{\Gamma}{2} \cdot c_B(x + \frac{a}{2})$$

Insgesamt gehen also

$$A\frac{\Gamma}{2}(c_B(x - \frac{a}{2}) - c_B(x + \frac{a}{2}))$$

Teilchen pro Zeiteinheit von links nach rechts durch die Fläche $A$ bei $x$. Sie legen dabei eine Strecke $a$ zurück, so daß der Teilchenstrom durch A

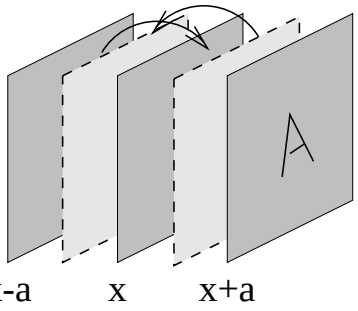


Abbildung 5.1: Zur Herleitung des ersten Fickschen Gesetzes

$$J = A\,a^2\,\frac{\Gamma}{2}\frac{c_B(x - \frac{a}{2}) - c_B(x + \frac{a}{2})}{a} \approx A\,a^2\,\frac{\Gamma}{2}\frac{\partial c_B}{\partial x} \tag{5.2}$$

ist. Die Stromdichte ist damit

$$j = \frac{J}{A} = a^2\,\frac{\Gamma}{2}\frac{\partial c_B}{\partial x}, \tag{5.3}$$

der Diffusionskoeffizient in einer Dimension

$$D = \frac{1}{2}\Gamma\,a^2 \tag{5.4}$$

Anmerkung: Im allgemeinen Fall (nicht kubischer Kristall) ist der Diffusionskoeffizient ein symmetrischer Tensor 2. Stufe: Für kubische Kristalle gilt jedoch der allgemeine Satz, daß symmetrische Tensoren zweiter Stufe nur eine unabhängige Komponente besitzen (( Hauptachsentransformation + Vertauschbarkeit der Indices), so daß hier ein isotroper Diffusionskoeffizient vorliegt. In nicht kubischen Kristallen jedoch kann $D$ stark richtungsabhängig sein!

Das zweite Ficksche Gesetz erhält man aus dem ersten durch Anwenden der Kontinuitätsbedingung: Durch den Diffusionsstrom durch x ändert sich die Konzentration bei x (im eindimensionalen Fall)

$$a\frac{\partial c_B}{\partial t}(x + a/2) = j_B(x) - j_B(x + a)$$

so daß folgt

$$\dot{c}_B = -\frac{\partial}{\partial x} j_B \tag{5.5}$$

(Kontinuitätsgleichung in einer Dimension) bzw. allgemein

$$\dot{c}_B = -\nabla \underline{j}_B \tag{5.6}$$

Ist $D_B$ konzentrationsunabhängig (muß nicht sein), ergibt sich

$$\dot{c}_B = D_B \Delta c_B \tag{5.7}$$

Spezielle Fälle mit bekannter Lösung sind

### Die Dünnschichtlösung

Dieser Fall liegt vor, wenn eine dünne Schicht B-Atome auf einen dicken Kristall aufgebracht wird und in diesen hineindiffundiert:

$$\begin{aligned} c_B(x,0) &= m_0\delta(x) \\ c_B(x,t) &= \frac{m_0}{\sqrt{\pi D_B t}} \exp -\frac{x^2}{4D_B t} \end{aligned} \tag{5.8}$$

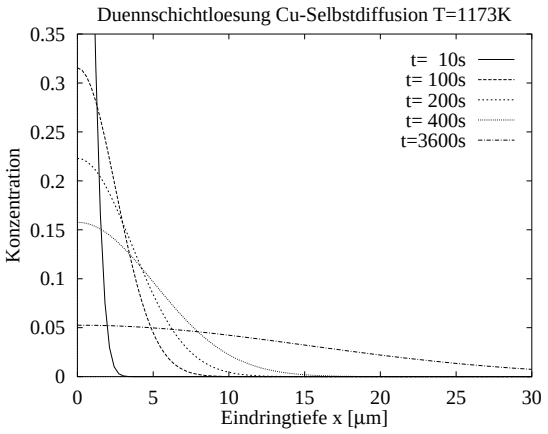



Abbildung 5.2: Dünnschichtlösung für Cu-Selbstdiffusion für unterschiedliche Zeiten

Zahlwerte etwa für Cu-Selbstdiffusion sind:

$$\begin{aligned} T &= 900^0 C \\ D &= 3.2 \cdot 10^{-14} m^2 s^{-1} \end{aligned}$$

mit denen sich Abbildung 5.1 ergibt. Im Vorgriff auf später läßt sich

$$D_{Cu} = D_0 \exp -\frac{Q}{RT}$$

schreiben. Dann ist

$$\begin{aligned} D_0 &= 2 \cdot 10^{-5} m^2 s^{-1} \\ Q &= 197 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Die Halbwertsbreite dieses Konzentrationsprofils wächst (wie es für Diffusionsprozesse typisch ist), wie

$$x_{1/2}(t) = 2\sqrt{\log 2}\sqrt{D_B t}, \tag{5.9}$$

was als "parabolisches Wachstumsgesetz" bezeichnet wird.

**Doppelt unendlicher Halbraum**

Dieser Fall beschreibt die Diffusion von zwei "halbunendlichen" Kristallen ineinander. Die Lösung ergibt sich aus der Überlagerung von lauter einzelnen Dünnschichtlösungen und lautet

$$c_B(x,t) = \frac{c_1 + c_2}{2} - \frac{c_1 - c_2}{2}\mathrm{erf}(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}) \tag{5.10}$$

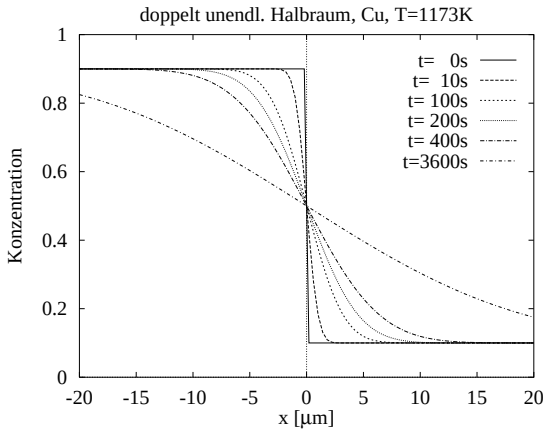



Abbildung 5.3: Lösung für den doppelten unendlichen Halbraum, wieder für Cu-Selbstdiffusion für unterschiedliche Zeiten

Diese Funktion skaliert sogar vollständig: mit

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \tag{5.11}$$

ergibt sich

$$c_B(x,t) = \hat{c}(\xi) \tag{5.12}$$

d.h. auch hier findet wieder ein parabolisches Wachstum statt.

## 5.2 Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

Wenn im Festkörper mehrere Komponenten vorliegen, können die einzelnen Spezies unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufweisen, die ihrerseits auch wieder konzentrationsabhängig sein können.

Dies hat verschiedene Konsequenzen:

### 5.2.1 Der Kirkendall-Effekt

Ist in einem Diffusionspaar (doppelt unendlicher Halbraum) mit links einem A-reichen und rechts einem B-reichen Bereich und ist z.B. $D_A > D_B$, so diffundieren mehr A-Atome nach rechts ins B-reiche Gebiet als umgekehrt.

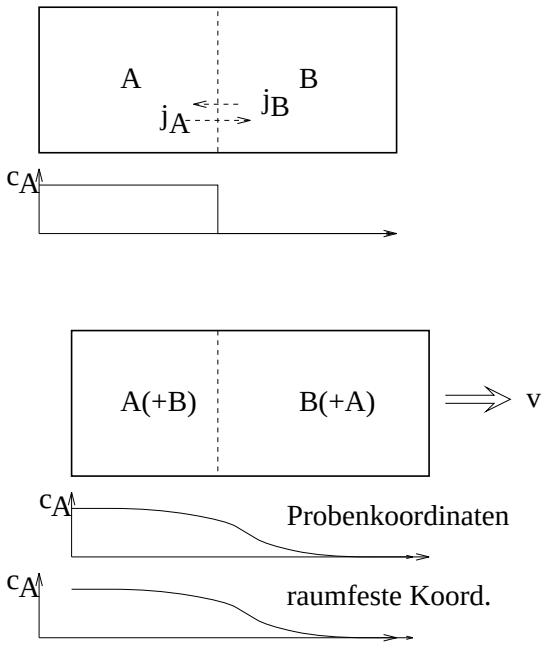



Abbildung 5.4: Die Entstehung des Kirkendall-Effekts

Der ganze Kristall wandert daher in einem äußeren Bezugssystem nach rechts (bzw. die Schweißnaht, die durch irgendwelche Marker sichtbar ist, wandert scheinbar nach links). Wir müssen also zwei Koordinatensysteme unterscheiden, ein probenfestes ($\tilde{x}$) und ein äußeres ($x$), das z.B. durch die Schweißebene gegeben ist. Der Strom von A/B-Atomen im äußeren Koordinatensystem ist dann

$$\begin{aligned} j_A &= -\tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ j_B &= -\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{aligned} \tag{5.13}$$

Im inneren System ist

$$j_A = -\tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial \tilde{x}} + v \cdot c_A|_{\tilde{x}=L} \tag{5.14}$$

wobei bei $x = L$ die markierte Schweißebene liege.

Die Gesamt- Kontinuitätsgleichung lautet

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial c_A}{\partial t} \frac{\partial c_B}{\partial t} \\ &= -\frac{\partial j_A}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial j_B}{\partial \tilde{x}} \end{aligned}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}(\tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial \tilde{x}} + \tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}} - v \cdot c) \tag{5.15}$$

Ist die Gesamtdichte $c = c_A + c_B$ zeitlich konstant:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

folgt für die Geschwindigkeit

$$v \cdot c = \tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial \tilde{x}} + \tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}} \tag{5.16}$$

da im inneren Koordinatensystem

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, v = 0$$

ist.

Setzt man statt der Volumenkonzentrationen $c_i$ die Molenbrüche $\nu_i = c_i/c$ ein, ergibt sich die erste **Darkengleichung**

$$v = (\tilde{D}_A - \tilde{D}_B) \frac{\partial \nu_A}{\partial \tilde{x}} \tag{5.17}$$

Setzt man dies in die Kontinuitätsgleichung für B ein,

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_B}{\partial t} &= -\frac{\partial j_B}{\partial \tilde{x}} \\ &= \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}(\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}} - \tilde{D}_A \frac{c_B}{c} \frac{\partial c_A}{\partial \tilde{x}} - \tilde{D}_B \frac{c_B}{c} \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}}) \\ &= \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[ \frac{\tilde{D}_A \cdot c_B + \tilde{D}_B \cdot c_A}{c} \cdot \frac{\partial c_B}{\tilde{x}} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \tilde{D} \frac{\partial c_B}{\tilde{x}}, \end{aligned} \tag{5.18}$$

erhält man eine Diffusionsgleichung für die Interdiffusion mit dem Interdiffusionskoeffizienten

$$\tilde{D} = \tilde{D}_A \cdot \nu_B + \tilde{D}_B \cdot \nu_A \tag{5.19}$$

Letztere Beziehung wird als **zweite Darkengleichung** bezeichnet.

### 5.2.2 Der Thermodynamische Faktor

In Wirklichkeit ist es nicht wie bisher angenommen, der Konzentrationsgradient, der die Diffusion treibt (man denke an zwei nicht mischbare Metalle wie $Cu$ und

$Co$) sondern der Gradient des chemischen Potentials [1].

Dies gibt an, wie leicht ein Atom der Sorte $B$ aus einer Legierung $A_xB_{1-x}$ abzulösen ist; je größer die Differenz der chemischen Potentiale ist und je größer die Beweglichkeit $M_B$ der $B$-Atome ist, desto stärker wird der Diffusionsstrom sein:

$$j_B = -M_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \tag{5.20}$$

Im Kapitel ,,Thermodynamik" war die *Aktivität* $a_B$ der $B$-Komponente in der Legierung eingeführt worden durch

$$\mu_B = \mu_B^0 + kT \log a_B$$

so daß (da $\mu_B^0$ konzentrationsunabhängig ist) folgt:

$$j_B = -M_B kT \frac{\partial \log a_B}{\partial x} \tag{5.21}$$

Dort war auch gezeigt worden, daß für geringe $B$-Konzentrationen in $A$

$$a_B \to \nu_B \tag{5.22}$$

wird, also

$$\begin{aligned} j_B &= -M_B kT \frac{\partial \log \nu_B}{\partial x} \\ &= -M_B kT \frac{1}{\nu_B} \frac{\partial \nu_B}{\partial x} \\ &= -M_B kT \frac{1}{c_B} \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{aligned} \tag{5.23}$$

Damit erhalten wir für den Komponentendiffusionskoeffizienten

$$D_B = kT M_B \frac{1}{c_B} \tag{5.24}$$

oder für die Beweglichkeit

$$M_B = c_B \frac{D_B}{kT} \tag{5.25}$$

[1] Wie im Kapitel über Thermodynamik gezeigt, ist der Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems (auch eines heterogenen) durch das Minimum der freien Enthalpie gegeben. Dies ist äquivalent zur *Gleichheit der chemischen Potentiale* in den verschiedenen Teilen des Kristalls. Diffusionsströme werden also Ungleichheiten (Gradienten) des chemischen Potentials, nicht solche der Konzentration ausgleichen.

Für höhere B-Konzentrationen benutzt man den Aktivitätskoeffizienten

$$\gamma_B = \frac{a_B}{\nu_B} \tag{5.26}$$

mit dem sich

$$\begin{aligned} j_B &= -M_B kT \frac{\partial \log a_B}{\partial x} \\ &= -M_B kT \frac{\partial \log a_B}{\partial \log \nu_B} \frac{\partial \nu_B}{\partial x} \\ &= -M_B kT (1 + \frac{\partial \log \gamma_B}{\partial \log \nu_B}) \frac{\partial \log \nu_B}{\partial x} \end{aligned} \tag{5.27}$$

schreiben läßt. Somit wird

$$j_B = -\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \tag{5.28}$$

wenn man den partiellen (oder intrinsischen) Diffusionskoeffizienten

$$\tilde{D}_B = D_B (1 + \frac{\partial \log \gamma_B}{\partial \log \nu_B}) \tag{5.29}$$

definiert.

Der Term in der Klammer wird als *thermodynamischer Faktor* bezeichnet. Er gibt an,wie sich der Diffusionskoeffizient durch Bindungen zwischen den A-Atomen und B-Atomen verändert.

Im Modell der regulären Lösung war

$$\mu_B = \frac{Z}{2} \varepsilon_{BB} + Z \varepsilon \nu_A^2 + kT \log \nu_B$$

also

$$\log a_B = \log \nu_B + \frac{Z\varepsilon}{kT} \nu_A^2 + \frac{Z}{2kT} \varepsilon_{BB}$$

Der thermodynamische Faktor ist dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log a_B}{\partial \log \nu_B} &= 1 + 2 \frac{Z\varepsilon}{kT} \frac{\partial \nu_A}{\partial \nu_B} \nu_A \nu_B \\ &= 1 - 2 \frac{Z\varepsilon}{kT} \nu_A \nu_B \end{aligned} \tag{5.30}$$

Für ein mischendes System ($\varepsilon < 0$) ist die chemische Diffusion mit zunehmender B-Konzentration also beschleunigt, während sie für ein entmischendes zunächst gebremst wird. Für tiefe Temperaturen kann der thermodynamische Faktor sogar negativ werden, der Diffusionskoeffizient also ebenfalls. Dies bedeutet, daß die Diffusion nun Konzentrationsunterschiede nicht abbaut sondern verstärkt; es

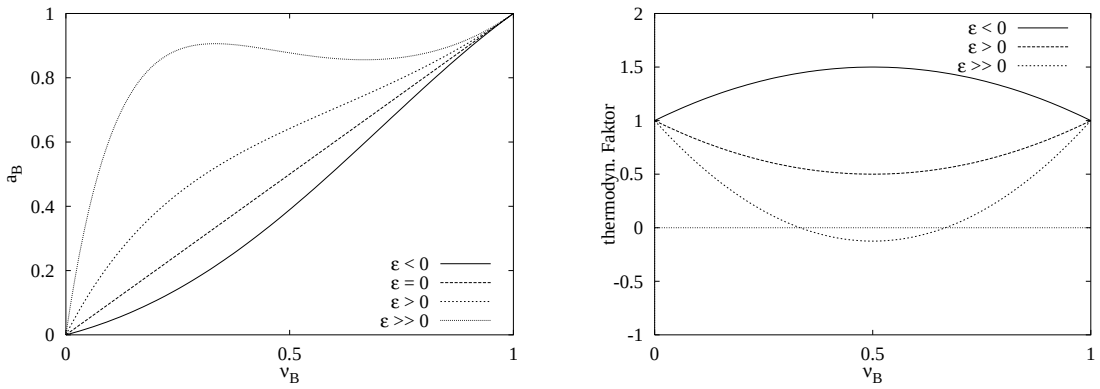



Abbildung 5.5: Die Aktivität der B-Atome und der Verlauf des thermodynamischen Faktors im Modell der regulären Lösung für verschiedene Vorzeichen und Größen der Paarvertauschungsenergie $\varepsilon$

findet eine Bergaufdiffusion statt. Dies ist allerdingsfür ein entmischendes System nicht erstaunlich; es spiegelt gerade den thermodynamischen Aspekt der Diffusion in konzentrierten Legierungen wider.

Dies Phänomen der Bergaufdiffusion wird in der Diskussion der spinodalen Entmischung noch wichtig sein.

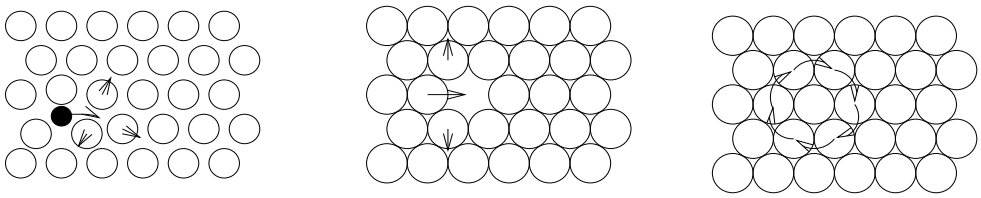
Eine weitere Konsequenz dieser Überlegung ist, daß durch Diffusion keine Zweiphasengebiete entstehen können. Dies versteht man sofort, wenn man den Verlauf des chemischen Potentials über der Konzentration betrachtet Im Zweiphasengebiet ist $\mu_B$ konstant, d.h. findet keine Diffusion statt. An der Phasengrenze sind die chemischen Potentiale gleich, die Konzentration springt dort von $\nu_B^\alpha$ auf $\nu_B^\beta$

## 5.3 Atomare Mechanismen der Diffusion

Es gibt drei Möglichkeiten für ein Atom, seinen Platz im Festkörper zu wechseln — beim Zwischengittermechanismus springt ein interstitiell gelöstes Atom von einem Zwischengitterplatz zum nächsten, beim Leerstellenmechanismus springt ein Atom auf einen benachbarten freien Platz und bei kollektiven Mechanismen, etwa dem Ringtausch, wechselt eine Gruppe benachbarter Atome etwa gleichzeitig ihre Plätze.

### 5.3.1 Zwischengitterdiffusion

Der einfachste Fall liegt vor, falls ein interstitiell in niedriger Konzentration gelöstes Fremdatom diffundiert. Um auf einen benachbarten Platz zu kommen, muß eine Aktivierungsenergie $E_w$ zur Überwindung des Sattelpunktes aufgebracht



(a) Zwischengitterdiffusion (b) Leerstellendiffusion (c) Ringtausch

Abbildung 5.6: Atomare Sprungmechanismen: (a) Zwischengittersprung, (b) Leerstellensprung, (c) Ringtausch

werden. Diese Sattelpunktsenergie ergibt sich aus der für die Verschiebung der Atome in der Mittelposition während des Sprungs aufzuwendenden Energie. Die Sprungrate ist dann

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp -\frac{E_W}{kT} \tag{5.31}$$

Beispiele sind die Diffusion von Kohlenstoff oder Stickstoff in $\alpha$-Eisen.

Komplizierter sind die Verhältnisse für Selbstdiffusion und Diffusion in Substitutionsmischkristallen. Eine Vielzahl von Experimenten hat hierfür zweifelsfrei belegt, daß die Diffusion in den allermeisten Legierungen über Leerstellen (unbesetzte Gitterplätze) erfolgt.

### 5.3.2 Leerstellendiffusion

Leerstellen sind bei $T > 0$ in Kristallen im Gleichgewicht immer vorhanden, wie folgende Abschätzung zeigt: $E_v^f$ sei die Energie, die die Bildung einer Leerstelle kostet. Andererseits gewinnt man durch Leerstellen Konfigurationsentropie

$$\begin{aligned} S_v^f &= k \log W \\ &= k \log \binom{\Omega}{N} \\ &= -k\Omega(c_v \log c_v + (1-c_v)\log(1-c_v)) \end{aligned} \tag{5.32}$$

Hinzu kommt, daß sich die Schwingungsentropie $S_v^f$ erhöht. Die Gesamtkonzentration an Leerstellen ergibt sich durch Minimieren der freien Energie

$$\begin{aligned} \Delta f(c_v) &= (E_V^f - TS_v^f)c_v + kT(c_v \log c_v + (1-c_v)\log(1-c_v)) \\ \frac{\partial}{\partial c_v}\Delta f(c_v) &= 0 \\ \Rightarrow \log \frac{c_v}{1-c_v} &= -\frac{E_v^f - TS_v^f}{kT} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&\approx \log c_v \\
\Rightarrow c_v &\approx \exp -\frac{E_v^f - TS_v^f}{kT}
\end{aligned} \tag{5.33}
$$

Ein typischer Wert der Leerstellenkonzentration für Reinmetalle ist $c_v = 10^{-4}$ bei $T = T_m$. Typische Bildungsenthalpien liegen in der Gegend von $E_v^f \approx 1eV$.

Der typische Diffusionssprung ist dann der Sprung eines einer Leerstelle benachbarten Atoms in diese Leerstelle.

Auch dieser Sprung erfordert eine gewisse Aktivierungsenergie $E_v^m$ (Leerstellenwanderungsenthalpie ). Die Sprungrate einer Leerstelle ist also

$$
\Gamma_v = \Gamma_v^0 \exp -\frac{E_v^m}{kT} \tag{5.34}
$$

Die Sprungrate eines Atoms setzt sich zusammen aus der Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle als Nachbarn zu haben ($= Z \cdot c_v$) und der Sprungrate der Leerstellen:

$$
\begin{aligned}
\Gamma &= \Gamma_v Z c_v \\
&= Z \exp -\frac{E_v^f - TS_v^f}{kT} \exp -\frac{E_v^m}{kT} \\
&= \Gamma_0 \exp -\frac{E_{act}}{kT}
\end{aligned} \tag{5.35}
$$

mit

$$
\begin{aligned}
\Gamma_0 &= Z \exp \frac{S_v^f}{k} \\
E_{act} &= E_v^f + E_v^m
\end{aligned} \tag{5.36}
$$

Die Aktivierungsenergie der substitutionellen Diffusion setzt sich also zusammen aus der *Bildungs- und der Wanderungsenergie* der Leerstellen. Damit erklärt man auch sofort, warum die substitutionelle Diffusion erheblich höhere Aktivierungsenergien hat als die insterstitielle.

### 5.3.3 Kollektive Mechanismen

Zu Beginn des Studiums der Festkörperdiffusion vermutete man, daß kollektive Mechanismen wie der Ringtausch wichtig sein könnten. Inzwischen hat sich aber gezeigt, daß in den meisten kristallinen Materialien Leerstellendiffusion dominiert. Allerdings gibt es starke Hinweise darauf, daß in amorphen Legierungen die Diffusion in bestimmten Temperaturbereichen eher über solch einen flüssigkeitsartigen kollektiven Platzwechsel erfolgt. Außerdem könnten in geordneten Legierungen, bei denen ein einfacher Leerstellensprung einen Ordnungsdefekt erzeugen kann, komplizierte gekoppelte Sprünge mit mehreren beteiligten Atomen eine Rolle spielen.

### 5.3.4 Korrelationsfaktor

Wenn ein Atom in eine Leerstelle hineinspringt, ist natürlich die Wahrscheinlichkeit, daß genau dieses Atom wieder springt, höher als die Wahrscheinlichkeit, daß irgendein anderes Atom springt, denn das erste Atom hat ja auch nach dem Sprung eine Leerstelle als Nachbarn. Dies bedeutet, daß der Zufallsweg eines markierten Atoms nicht völlig zufällig ist, sondern daßaß Korrelationen zwischen den Einzelsprüngen auftreten, die den Diffusionskoeffizienten reduzieren.

Man definiert daher einen Korrelationsfaktor $f$ als

$$f = \frac{D_A^*}{D_A}, \tag{5.37}$$

wobei $D_A$ der ideale Diffusionskoeffizient für einen random-walk ist

$$D_A = \frac{d^2}{6}\Gamma_A = \frac{d^2}{6}c_v\Gamma_v \tag{5.38}$$

und $D_A^*$ der gemessene sogenannte Tracerdiffusionskoeffizient. Für die Diffusion von Isotopen ($A*$ in $A$) ist der Korrelationsfaktor eine rein geometrische Größe des Gitters.

Für kubische Gitter gilt

| Gitter | $f$ | $Z$ | $1-2/Z$ |
|---|---|---|---|
| sc | 0.653 | 6 | 0.667 |
| fcc | 0.781 | 12 | 0.833 |
| bcc | 0.727 | 8 | 0.75 |
| Diamant | 0.5 | 4 | 0.5 |

Grobe Abschätzung: Wahrscheinlichkeit für Rücksprung $1/Z$ ($Z$ Koordinationszahl), d.h. zwei Sprünge (Hin- und Rücksprung) tragen nicht zum Transport bei

$$f \approx 1 - \frac{2}{Z} \tag{5.39}$$

Eine genauere Betrachtung muß auch längere bzw. kompliziertere Korrelationen einbeziehen. Insbesondere ändert sich der Korrelationsfaktor in Legierung mit der Konzentration, falls die A- und B-Atome unterschiedlich mit der Leerstelle wechselwirken.

### 5.3.5 Random-Walk

Hat man eine Beschreibung für den Einzelsprung, muß man noch durch statistische Überlegungen zeigen, wie sich daraus ein makroskopischer Transport ergibt,

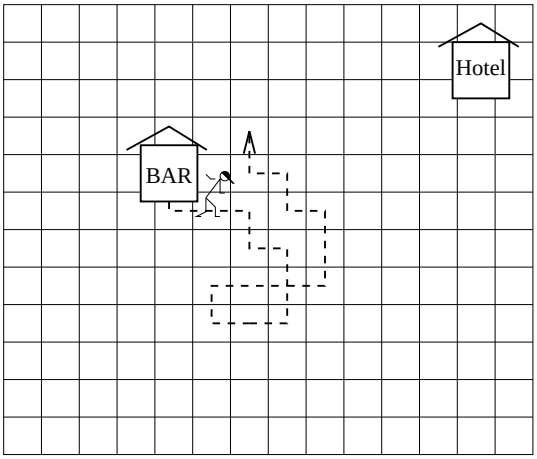



Abbildung 5.7: Der Zufallsweg eines Betrunkenen durch die quadratischen Straßen von New York

denn jeder atomare Sprung erfolgt natürlich in beliebiger Richtung. Diese Frage wird in der statistischen Mechanik unter dem Motto „Wie weit kommt ein Betrunkener in New York?" behandelt.

Wir betrachten ein n-dimensionales Quadratgitter (in zwei Dimensionen die Straßen von New York), auf dem sich ein Teilchen (der Betrunkene) bewegt. An jeder Ecke wird eine Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit $w = 1/2n$ ausgewählt. Wie weit entfernt sich ein Teilchen während dieser Zufallsbewegung von seinem Ausgangspunkt?

In einer Dimension ist das Problem einfach zu diskutieren:

Es sei $P(x)$ die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen bei $x$ zu finden Die zeitliche Entwicklung von $P(x)$ ist durch die sogenannte Mastergleichung

$$\begin{aligned} \dot{P}(x) &= P(x+a)w(x+a \to x) + P(x-a)w(x-a \to x) \\ &- (P(x)w(x \to x+a) + P(x)w(x \to x-a) \end{aligned} \tag{5.40}$$

gegeben, wobei hier

$$w(x \to x \pm a) = w(x \pm a \to x) = \frac{\Gamma}{2} \tag{5.41}$$

ist, $\Gamma$ die Zahl der Sprünge pro Zeit und $a$ die Gitterkonstante.

Eine Reihenentwicklung

$$P(x \pm a) \approx P(x) \pm a\frac{\partial}{\partial x}P(x) + \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x) \tag{5.42}$$

liefert

$$\dot{P}(x) = \frac{\Gamma}{2} \quad \cdot \quad [P(x) + a\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \quad P(x) - a\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \\
&- \quad 2P(x)],
\end{aligned}
$$

also

$$\dot{P}(x) = \Gamma\frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \tag{5.43}$$

Identifizieren wir $P(x)$ mit der Konzentration $c(x)$, entspricht dies einer 1d-Diffusionsgleichung mit

$$D = \Gamma\frac{a^2}{2} \tag{5.44}$$

Diese Beziehung zwischen mikroskopischer Sprungrate und makroskopischem Diffusionskoeffizient heißt *Einstein-Relation.*

In mehreren Dimensionen geht die Herleitung ganz analog

$$\dot{P}(\underline{x}) = \frac{\Gamma}{N}\sum_{i=1}^{N}[P(\underline{x}+\underline{\varepsilon}_i, t)w(\underline{x}+\underline{\varepsilon}_i \to \underline{x}) - P(\underline{x}, t)w(\underline{x} \to \underline{x}+\underline{\varepsilon}_i), \tag{5.45}$$

wenn es $N$ verschiedene Sprungvektoren $\underline{\varepsilon}_i$ gibt. Die Taylorentwicklung lautet dann

$$P(\underline{x}+\underline{\varepsilon}, t) \approx P(\underline{x}, t) + \underline{\varepsilon}\cdot\nabla P + \frac{1}{2}(\underline{\varepsilon}\cdot\nabla)^2 P + ... \tag{5.46}$$

Bei Inversionssymmetrie des Gitters verschwindet der in $\underline{\varepsilon}$ lineare Term in der Summe

$$\Rightarrow \dot{P}(\underline{x}, t)\frac{1}{2}\frac{\Gamma}{N}\sum_i(\underline{\varepsilon}_i\cdot\nabla)^2 P \tag{5.47}$$

Im kubischen Kristall vereinfacht sich dies zu

$$\dot{P}(\underline{x}, t) = \frac{\Gamma}{6}a^2\Delta P \tag{5.48}$$

was wieder einer Diffusionsgleichung entspricht mit

$$D = \frac{a^2}{6}\Gamma \tag{5.49}$$

($a$ ist die Sprungweite).

Ein Beispiel ist das fcc-Gitter: die Zahl nächster Nachbarn beträgt 12, die Sprungvektoren $\underline{\varepsilon}_i$ sind die 12 Vektoren vom Typ $a_0\langle 110\rangle$ (Gitterkonstante $a_0$. Dann ist

$$
\begin{aligned}
\sum_i(\underline{\varepsilon}_i\cdot\nabla)^2 &= 2\cdot\frac{a_0^2}{4}\{(\partial_x+\partial_y)^2 + (\partial_y+\partial_z)^2 + (\partial_x+\partial_z)^2 \\
&+ (\partial_x-\partial_y)^2 + (\partial_y-\partial_z)^2 + (\partial_x-\partial_z)^2\} \\
&= \frac{a_0^2}{2}\{4(\partial_x^2+\partial_y^2+\partial_z^2\}
\end{aligned} \tag{5.50}
$$

Dies ergibt

$$\dot{P}(x,t) = \frac{a_0^2}{12}\Gamma\Delta P = \frac{a^2}{6}\Gamma\Delta P \tag{5.51}$$

Daraus folgt eine wichtige Eigenschaft diffusiven Transports: Wir betrachten die Momente $\langle x\rangle$, $\langle x^2\rangle$, d.h. die Distanz, die ein Teilchen beim random walk im Mittel vom Ausgangspunkt hat, und die Summe der Abstandsquadrate.

Man sieht sofort, daß

$$\langle x\rangle = 0 \tag{5.52}$$

sein muß, da im Mittel gleich viel Hin- und Rücksprünge ausgeführt werden.

Für $\langle x^2\rangle$ gilt in einer Dimension

$$\begin{aligned}
\langle x^2\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x)dx \\
\frac{\partial}{\partial t}\langle x^2\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial}{\partial t}P(x)dx \\
&= \frac{a^2}{2}\Gamma\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x)dx \qquad \text{(Diffusionsgleich.)} \\
&= a^2\Gamma\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx \\
&= 2D
\end{aligned} \tag{5.53}$$

Für den vorletzten Schritt wurde zweimal partiell integriert; die Randterme verschwinden.

Also ist

$$\langle x^2\rangle = 2Dt, \tag{5.54}$$

in drei Raumdimensionen

$$\langle \underline{x}^2\rangle = 6Dt, \tag{5.55}$$

das mittlere Abstandsquadrat wächst linear mit der Zeit.

### 5.3.6 Legierungseffekte

Bereits in verdünnten Legierungen kann die Diffusion aus mehreren Gründen komplizierter sein als in reinen Materialien. Zum ersten kann sich die Leerstellenbildungsenthalpie durch Zulegieren verändern: elastische Verzerrungen werden nahe einer Leerstelle kleiner sein als im bulk-Material, oder es können Zusatzladungen die (scheinbare) negative Ladung einer Leerstelle abschirmen. Zum zweiten kann sich die Wanderungsenthalpie ändern. Für verdünnte fcc-Legierungen (wo bei einer Leerstelle höchstens ein Fremdatom sitzt) wird hierfür das sogenannte „fünf-Frequenzen-Modell“ eingeführt (s. Abb. 5.3.6).

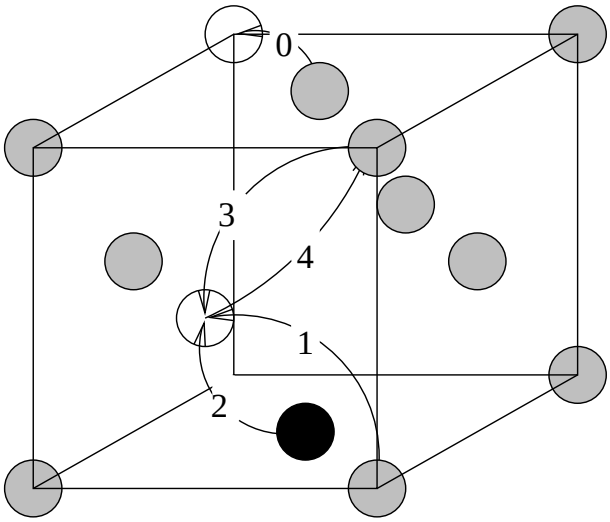



Abbildung 5.8: Die unterschiedlichen Sprungfrequenzen in einer Legierung: $\Gamma_1$: ein gemeinsamer A-Nachbar von B-Atom und Leerstelle springt, $\Gamma_2$: das Fremdatom springt, $\Gamma_3$: durch den Sprung eines A-Atoms verliert die Leerstelle den B-Nachbarn, dazu $\Gamma_0$: A-Atom springt, Leerstelle hat vorher und nachher nur A-Nachbarn, $\Gamma_4$: A-Atom springt, Leerstelle bekommt hierdurch einen B-Nachbarn. Die Leerstelle ist durch den offenen Kreis, das B-Atom durch den schwarzen Kreis bezeichnet.

Man kann aus diesen fünf Frequenzen komplizierte Ausdrücke für die einzelnen Komponentendiffusionskoeffizienten und den Korrelationsfaktor herleiten. Für den Fall sehr starker Bindung zwischen Fremdatom und Leerstelle lassen diese sich zu

$$\begin{aligned} D_A^* &= 2a^2 c_V \Gamma_0 \, f \\ D_B^* &= 2a^2 c_V \Gamma_2 \, \frac{\Gamma_4}{\Gamma_3} \, f' \end{aligned} \tag{5.56}$$

vereinfachen (a: Sprungweite). Der Korrelationsfaktor $f'$ ist eine komplizierte Funktion der einzelnen Sprungfrequenzen:

$$f' = \frac{2\Gamma_1 + 7F\Gamma_3}{2\Gamma_2 + 2\Gamma_1 + 7F\Gamma_3}. \tag{5.57}$$

Die Größe $F$ ist in guter Näherung

$$F = 1 - \frac{1}{7} \frac{10\alpha^4 + 180.5\alpha^3 + 927\alpha^2 + 1341\alpha}{2\alpha^4 + 40.2\alpha^3 + 254\alpha^2 + 597\alpha + 436}, \tag{5.58}$$

mit $\alpha = \Gamma_4/\Gamma_0$.

### 5.3.7 Zusammenfassung: Die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten

| | | | |
|---|---|---|---|
| Selbstdiffusionskoeffizient | $D_A$ | $=$ | $\frac{a^2}{6} c_v \Gamma_A$ |
| Isotopendiffusionskoeffizient | $D_A^*$ | $=$ | $f \cdot D_A$ |
| Interdiffusionskoffizient | $\tilde{D}$ | $=$ | $\tilde{D}_A \nu_B + \tilde{D}_B \nu_A$ |
| (= chemischer Diffusionskoffizient) | | | |
| intrinsischer (= partieller) Diffusionskoffizient | $\tilde{D}_A$ | $=$ | $D_A^*(1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log \nu_A})$ |

## 5.4 Korngrenz- und Versetzungsdiffusion

In einer Korngrenze, die einen stark gestörten Bereich des Kristalls darstellt, läuft die Diffusion i.A. sehr viel schneller ab als im Inneren der Körner. Die Aktivierungsenergie der Diffusion im Korn besteht aus Leerstellenbildungs- und -wanderungsenthalpie (die von gleicher Größenordnung sind). In der Korngrenze braucht dagegen keine Leerstelle gebildet werden, es ist genügend freies Volumen vorhanden, so daß sich die Aktivierungsenergie auf die Wanderungsenthalpie reduziert. Grob kann man sagen

$$E_{act}^{KG} \approx \frac{1}{2} E_{act}^{Korn} \tag{5.59}$$

Allerdings ist der Transport nur quasi zweidimensional in einem Volumen der Dicke der Korngrenze, $\delta$.

Die Eindiffusion von Material über eine Korngrenze in das Kristallinnere läßt sich durch folgende Differentialgleichungen beschreiben (die Korngrenze liege in der $(y,z)$-Ebene, die Normalenrichtung sei die $x$-Achse)

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{KG}}{\partial t} &= D_{KG}^* \frac{\partial^2 c_{KG}}{\partial y^2} + \frac{2 D_K^*}{\delta} \frac{\partial c_K}{\partial x} \\ \frac{\partial c_K}{\partial t} &= D_K^* \frac{\partial^2 c_K}{\partial x^2} \end{aligned} \tag{5.60}$$

Am Rand der Korngrenze soll die Konzentration stetig sein

$$c_K(x = \pm\delta/2) = c_{KG}(x = \pm\delta/2) \tag{5.61}$$

Die KG-Konzentration wächst durch Diffusion in $y$-Richtung (entlang der Korngrenze) und verringert sich durch Ausströmen in $x$- Richtung (es sollen keine Rücksprünge vom Volumen in die KG stattfinden!). Dies System läßt sich lösen durch

$$c_K(x,y,t) = c_0 \exp(-\frac{y}{(\pi D_K^* t)^{1/4}} \sqrt{\frac{2 D_K^*}{\delta D_{KG}^*}}) \cdot (1 - \mathrm{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_K^* t}}) \tag{5.62}$$

. Diese Lösung zeigt Abbildung 5.9.

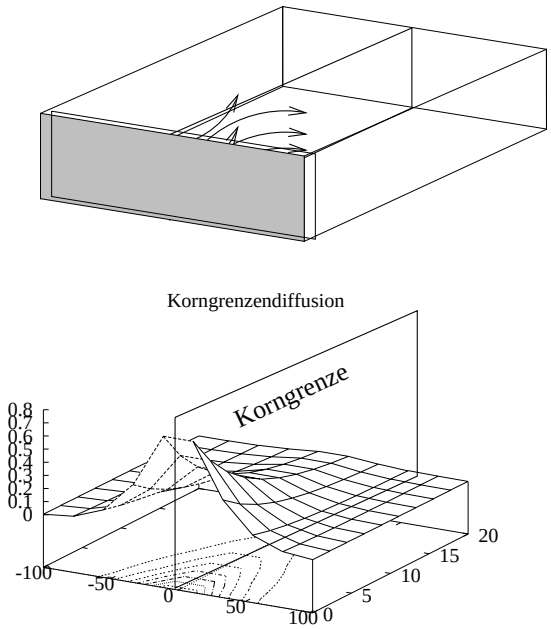



Abbildung 5.9: Eindiffusion aus einer Oberflächenschicht in eine Korngrenze

## 5.5 Elektro- und Thermotransport

### 5.5.1 Elektrotransport

Legt man ein elektrisches Feld $\Phi$ an einen Kristall, wird auf die B-Ionen eine Kraft

$$F = -Z_B \cdot e\Phi \tag{5.63}$$

($Z_B$ Ordnungszahl, $e$ Elementarladung) ausgeübt. Dies führt zu einem Driftstrom

$$j_B^{Drift} = -M_B Z_B e\Phi \tag{5.64}$$

($M_B$ Beweglichkeit der $B$-Atome). Der Gesamtstrom (einschließlich Diffusionsströme) ist also

$$j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - M_B Z_B e\Phi \tag{5.65}$$

Die Beweglichkeit der Atome läßt sich durch den Diffusionskoeffizienten (s.o.) ausdrücken

$$M_B = \frac{D_B}{kT} c_B$$

so daß

$$j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - \frac{D_B}{kT} c_B Z_B e\Phi \tag{5.66}$$

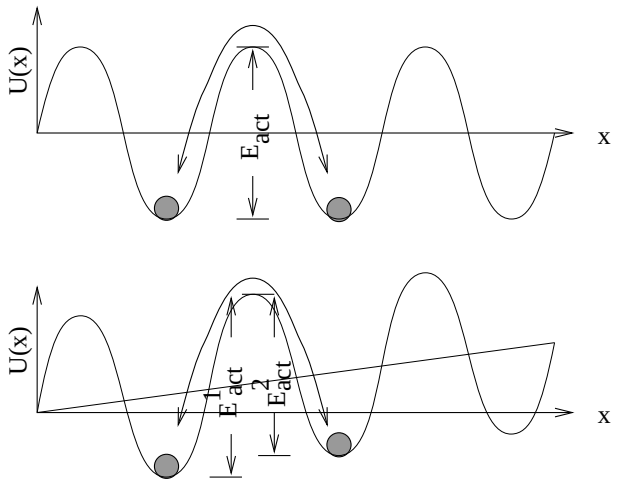



Abbildung 5.10: Einfaches Bild zur Erklärung der Elektromigration

ist.

Dies naive Bild versagt allerdings in Metallen, da hier nur extrem schwache elektrische Felder aufgebaut werden können.

In Kupfer z.B. ist $\rho_{Cu} = 1.7\mu\Omega cm$. Schicken wir einen (extrem hohen!) Strom der Dichte $j = 10^6 Acm^{-2}$ hindurch, so ist das Feld nur

$$\Phi = j \cdot \rho = 1.7 Vcm^{-1} = 170 nVnm^{-1} \tag{5.67}$$

d.h. die Energie, die ein Ion für einen Sprung in eine Nachbarlücke (Sprungdistanz ca. $d \approx 0.2nm$, Energie $Z_B e\Phi d \approx 30 - 100neV$) extra bekommt, ist nur etwa $10^{-7}$mal die Höhe der zu überwindenden Barriere

Nichtsdestotrotz findet man bei solch extremen Stromdichten einen nennenswerten Materialtransport (z.B. in Leiterbahnen auf Halbleiterchips: Breite $1\mu m$, Dicke $= 0.1\mu m$, $I = 1mA \Rightarrow j = 10^6 A/cm^2$). Dies rührt daher, daß die Elektronen (oder Löcher), die den Strom tragen, an den (Fremd-) Atomen gestreut werden und dadurch Impuls auf die Atome übertragen. Die Streuung ist besonders effektiv, wenn das Atom gerade springt. Dieser Impulsübertrag wird als ,,Elektronenwind" bezeichnet. Er führt dazu, daß die Atome sich verhalten als hätten sie eine ,,effektive Ladung" $Z^*$, die (je nach Richtung des Impulsübertrags) kleiner oder größer als $Z$ sein kann.

Eine klassische Theorie ergibt (Huntington und Fiks)

$$Z_B^* = Z_B - Z_A \frac{m^*}{|m^*|} \frac{\Delta\rho}{\rho} \tag{5.68}$$

wobei $\frac{m^*}{|m^*|}$, das Vorzeichen bestimmt (Elektronen- oder Löcherleitung), $\Delta\rho$ die Erhöhung des Widerstands pro Fremdatom in der Sattelpunktslage und $\rho$ der spezifische Probenwiderstand ist.

Anmerkung: Wie man sieht, wächst die Stärke des Elektrotransports mit der Beweglichkeit der Atome. Dies führt dazu, daß in Bereichen erhöhter Beweglichkeit (insbesondere in KG) der Elektrotransport sehr viel effektiver ist. Dies war (und ist z.Zt. noch) in der Mikroelektronik ein Problem: die feinen Al- Leiterbahnen auf Chips sind i.A. sehr feinkörnig, so daß Elektromigration entlang von Korngrenzen zu unerwünschtem Materialtransport führt. Dies wird verhindert durch Zulegieren geringer Mengen von Kupfer, daß wohl durch Ausscheidungen in den Korngrenzen die Elektromigration stark behindert.

### 5.5.2 Thermotransport

Wie durch elektrische Felder kann auch durch starke Temperaturgradienten Material transportiert werden. Das einfachste Modell ist das des Anfrierens: die Atome an der heißen Seite besitzen eine höhere Beweglichkeit als am kalten Ende. Geraten sie durch einen Sprung zufällig in kältere Bereiche, bleiben sie dort hängen.

Eine etwas genauere Betrachtung liefert das Modell von Wirtz:

Der Strom von Atomen von $x_1$ nach $x_2$ ist

$$\begin{aligned} j_{1\to 2} &= c_B a \Gamma_{1\to 2} c_v(x_2) \\ j_{2\to 1} &= c_B a \Gamma_{2\to 1} c_v(x_1) \end{aligned} \tag{5.69}$$

(5.70)

Hier taucht die Leerstellenkonzentration am Zielort auf, denn das Atom muß in einen unbesetzten Platz springen. Die Sprungraten sind

$$\begin{aligned} \Gamma_{1\to 2} &= \Gamma_0 \exp -\frac{E_v^m}{kT_1} \\ \Gamma_{2\to 1} &= \Gamma_0 \exp -\frac{E_v^m}{kT_2} \end{aligned} \tag{5.71}$$

die Leerstellenkonzentrationen

$$\begin{aligned} c_v(x_1) &= \exp -\frac{E_v^f}{kT_1} \\ c_v(x_2) &= \exp -\frac{E_v^f}{kT_2} \end{aligned} \tag{5.72}$$

Setzen wir

$$\begin{aligned} T_1 &= T - \frac{\Delta T}{2} \\ T_2 &= T + \frac{\Delta T}{2} \end{aligned} \tag{5.73}$$

wird (da $\Delta T << T$ ist)

$$\begin{aligned}
\Gamma_{1\to 2} &\approx \Gamma_0 \exp -\frac{E_v^m}{kT}(1 - \frac{E_v^m}{kT}\frac{\Delta T}{2T} \\
\Gamma_{2\to 1} &= \Gamma_0 \exp -\frac{E_v^m}{kT}(1 + \frac{E_v^m}{kT}\frac{\Delta T}{2T} \\
c_v(x_1) &\approx \exp -\frac{E_v^f}{kT}(1 - \frac{E_v^f}{kT}\frac{\Delta T}{2T} \\
c_v(x_2) &\approx \exp -\frac{E_v^f}{kT}(1 + \frac{E_v^f}{kT}\frac{\Delta T}{2T} \qquad (5.74)
\end{aligned}$$

Damit wird der Nettostrom von $x_1$ nach $x_2$

$$j_{1\to 2} - j_{2\to 1} = c_B a \overline{\Gamma} \overline{c}_V \frac{E_v^f - E_v^m}{kT}\frac{\Delta T}{T} \qquad (5.75)$$

$$= c_B \frac{D_B}{6d}\frac{E_v^f - E_v^m}{kT}\frac{\Delta T}{T} \qquad (5.76)$$

wobei die mittlere Sprungrate $\overline{\Gamma} = \Gamma(T)$ und die mittlere Leerstellenkonzentration $\overline{c}_v = c_v(T)$ eingesetzt wurden.

Das heißt je nach Vorzeichen der Differenz aus Bildungs- und Wanderungsenthalpie der Leerstelle werden die B-Atome zum kalten oder warmen Ende wandern. Die Gleichung hat große Ähnlichkeit zu der des Elektrotransports, wenn man die Transportwärme

$$Q_B^* = E_v^f - E_v^m \qquad (5.77)$$

statt der effektiven Ladung $Z^*$ und den normierten Temperaturgradienten

$$\tau = \frac{\Delta T}{6dT} \qquad (5.78)$$

statt des Feldes $e\Phi$ einsetzt:

$$j_B^{th} = \frac{D_B c_B}{kT} \cdot Q_B^* \cdot \tau \qquad (5.79)$$

$$j_B^{em} = \frac{D_B c_B}{kT} \cdot Z_B^* \cdot e\Phi \qquad (5.80)$$

Das vorgestellte Modell vereinfacht allerdings stark: der Wärmetransport in Metallen findet überwiegend durch Elektronen statt, so daß sicher eine Art Elektronenwind zu berücksichtigen ist sowie ein ähnlicher Effekt durch Phononenstöße.

## 5.6 Oxidation und Korrosion

Die Bezeichnungen für diese zwei Phänomene in der Literatur sind nicht einheitlich. Hier soll der Begriff der Oxidation für die Reaktion eines Metalls mit

gasförmigen $O_2$ (oder allgemein einer Reaktion, bei der das Metall Elektronen abgibt) entsprechend

$$Me + \frac{x}{2}O_2 \rightleftharpoons MeO_x \tag{5.81}$$

gebraucht werden, während Korrosion den chemischen Angriff in einem flüssigen Medium (i.a. wässrigem Elektrolyten) bezeichnen soll.

### 5.6.1 Oxidation

Beginnt durch Adsorption von $O_2$ auf der Metalloberfläche, dieser dissoziiert in 2 0 und nimmt aus dem Metall Elektronen auf, so daß $O^{--}$ vorliegt. Damit bildet sich ein Nukleus des Oxids, $MeO_x$, das eine dünne Schicht bildet, durch die Elektronen noch rasch tunneln können.

Da das Metall ständig Elektronen an den Sauerstoff abgibt, baut sich eine Raumladung auf, die die Ionen durch die Oxidschicht driften läßt. Hat die Oxidschicht eine gewisse Dicke erreicht, müssen normale Leitungsmechanismen stattfinden.

Für die Beschreibung der weiteren Vorgänge sind folgende Tatsachen wichtig:

- Metalloxide sind i.A. Ionenkristalle mit geringer Leitfähigkeit.
- Sie sind p-leitend bei Sauerstoffüberschuß (Metalldefizit) und n-leitend bei Sauerstoffdefizit / Metallüberschuß
- Häufig bildet der Sauerstoff ein sehr starres Gitter, auf dem die Metallionen relativ beweglich sind, $D_{Me} >> D_0$
- Wegen der schlechten Leitfähigkeit muß der Ionenstrom durch einen entsprechenden Elektronen- oder Löcherstrom kompensiert werden, um Ladungsneutralität zu bekommen.

Wird also das Wachstum der Oxidschicht durch die Diffusion der Metallionen durch das Oxid bestimmt, baut sich im Oxid ein Metall- Konzentrationsgradient auf, dessen Stärke mit zunehmender Schichtdicke immer kleiner wird. Entsprechend wird die Wachstumsgeschwindigkeit, die dem Konzentrationsgradienten proportional sein wird,

$$\frac{d\xi}{dt} = k_z \cdot \frac{1}{\xi} \tag{5.82}$$

sein ($\xi$ Schichtdicke)

Die als *Zunderkonstante* bezeichnete Wachstumskonstante $k_z$ kann man berechnen durch Betrachtung der Ströme der beteiligten Teilchen. Dies soll hier für das Beispiel der Oxidation von $Cu$ getan werden, bei der $Cu_2O$ gebildet wird, welches ein p-Halbleiter ist.

Der Strom von $Cu^+$-Ionen ist

$$j_{Cu^+} = -M_{Cu^+}(\frac{\partial \mu_{Cu^+}}{\partial x} + e\frac{\partial \Phi}{\partial x}) \tag{5.83}$$

Er baut ein elektrisches Feld auf, das durch einen entgegengesetzten Löcherstrom $j_h$ kompensiert wird

$$j_h = -M_h(\frac{\partial \mu_h}{\partial x} + e\frac{\partial \Phi}{\partial x}). \tag{5.84}$$

$M_h$ und $M_{Cu^+}$sind die jeweiligen Beweglichkeiten. Wegen der Ladungsneutralität muß

$$j_h + j_{Cu^+} = 0 \tag{5.85}$$

sein. Eliminiert man damit $\Phi$, bekommt man

$$j_{Cu^+} = -\frac{M_{Cu^+} \cdot M_h}{M_{Cu^+} + M_h}(\frac{\partial \mu_{Cu^+}}{\partial x} - \frac{\partial \mu_h}{\partial x}) \tag{5.86}$$

Da die Ionenbeweglichkeit in $Cu_2O$ weit höher ist als die Elektronenbeweglichkeit,

$$M_{Cu^+} >> M_h \tag{5.87}$$

ist

$$j_{Cu^+} \approx -M_h \cdot \frac{\partial \mu_{Cu}}{\partial x} \tag{5.88}$$

wobei

$$d\mu_{Cu} = d\mu_{Cu^+} - d\mu_h \tag{5.89}$$

(lokales Gleichgewicht) gesetzt wurde.

Aus dem vorigen Kapitel wissen wir, daß

$$M_x = c_x \cdot \frac{D_x}{kT}$$

ist. Die Löcherkonzentration ergibt sich aus dem Dissozationsgleichgewicht des $O_2$

$$\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O^{--} + 2h \tag{5.90}$$

$$\Rightarrow \frac{c_{O^{--}} c_h^2}{\sqrt{p_{O_2}}} = cnst. \tag{5.91}$$

Die Ladungsneutralität erfordert

$$2c_h = c_{O^{--}} \tag{5.92}$$

so daß

$$c_h \propto (p_{O_2})^{1/6} \tag{5.93}$$

ist, d.h. die Wachstumskonstante $k_z$ wird mit dem Sauerstoffpartialdruck ebenfalls wie

$$k_z \propto (p_{O_2})^{1/6} \tag{5.94}$$

zunehmen.

Für ein n-leitendes Oxid hingegen wird die Wachstumsgeschwindigkeit kaum vom $O_2$-Druck abhängen, da die Elektronenkonzentration nicht mit $p_{O_2}$ variiert. Man sieht hier, daß für viele Oxidationsvorgänge (zumindest wenn sich eine fest haftende Schicht bildet) der weitere Vorgang von der *elektronischen* Leitfähigkeit des Oxids abhängt. Dies erklärt, warum etwa $Al$ an Luft sehr beständig ist - das $Al_2O_3$ ist ein guter Isolator. $Cr_2O_3$ ist ein etwas besserer Leiter, hat außerdem einen höheren $O$- Diffusionskoeffizienten. Dies führt zu mechanischen Spannungen an der Grenze, die zu einem Abplatzen führen können. Durch Zusätze von Yttrium, Zr, Hf kann die Haftung (und damit die Schutzwirkung) der $Cr_2O_3$-Schicht verbessert werden.

#### Oxidation von Legierungen

Hier sind die Verhältnisse noch komplizierter, da die Diffusionskoffizienten der Legierungselemente im Oxid unterschiedlich sein können. Dadurch kann die Legierung ihre Zusammensetzung ändern, was wieder durch Volumendiffusion ausgeglichen werden muß.

Dies kann z.B. zu einer Instabilität der Grenzfläche $AB/A_xO_y$ (hier sei angenommen, daß nur das eine Metall das Oxid bildet) führen, falls der Konzentrationsausgleich in der Legierung zu langsam ist: unterhalb der Grenzfläche Metalloxid/Metall findet eine Anreicherung an $B$-Atomen statt. Ragt nun an einer Stelle das Oxid weiter in das Metall hinein, so liegt dort mehr $A$ vor, die Oxidation wird dort beschleunigt und die räumliche Fluktuation der Schicht verstärkt sich.

### 5.6.2 Korrosion

Hier soll nur der Angriff oxidierender Bestandteile in flüssigen Medien behandelt werden. Die grundlegende Reaktion ist (Abb. 5.11)

$$Me + H^+ \rightarrow Me^+ + \frac{1}{2}H_2 \tag{5.95}$$

Im Prinzip sollte der Übergang von Metallionen in den Elektrolyten um so schneller erfolgen, je größer der Wert des Elements in der Spannungsreihe ist (je unedler

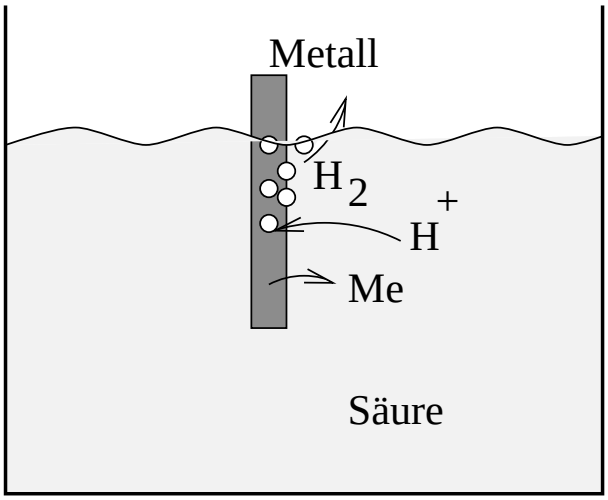



Abbildung 5.11: Schema einer Korrosionsreaktion

das Metall ist). Jedoch hat man meist eine Aktivierungsbarriere zu überwinden („Überspannung"), die die Verhältnisse ändern kann. Insbesondere $Zn$ hat eine sehr hohe Überspannung, wird daher häufig als Korrosionsschutz eingesetzt.

Hat man mehrere Metalle im Elektrolyten, kann das unedlere auf Kosten des anderen in Lösung gehen, was als *Lokalelement* bezeichnet wird. An dem unedleren Metall findet die Reaktion

$$Fe \rightarrow Fe^+ + e^- \tag{5.96}$$

statt, wobei Elektronen frei werden, am anderen findet eine Umwandlung

$$H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \tag{5.97}$$

statt. Der Elektronentransfer muß über eine elektrisch leitende Verbindung zwischen beiden Metallen erfolgen. Entsprechend kann die Korrosion verhindert werden, wenn man die zwei Metalle elektrisch gegeneinander isoliert.

Edle Metalle sind deshalb als Korrosionsschutzschicht gefährlich: sobald eine Verletzung der Schicht auftritt, bildet sich ein Lokalelement das zu verstärkter Korrosion der Unterlage führt.

Andersherum nutzt man diesen Effekt in sogenannten *Opferanoden* bei Schiffen oder anderen Elektrolytlösungen ausgesetzten Metallkonstruktionen aus: eine Elektrode aus unedlerem Metall wird bevorzugt aufgelöst, während auf dem zu schützenden Metall eher etwas abgeschieden wird.

Dies ist auch ein weiterer Vorteil bei Verzinkungen: bei Schäden an der $Zn$-Schicht wirkt das Lokalelement wie eine Opferelektrode.

Ein spezieller Fall eines Lokalelements bildet sich beim Rosten von Eisen aus; hier wirkt das Eisen gleichzeitig als Anode und als Kathode, wenn es Wasser

Tabelle 5.1: Die Spannungsreihe der Metalle gegen Wasserstoff

| Metall | Ion | Potential [V] |
|---|---|---|
| $Cs$ | $Cs^+$ | -3.02 |
| $Li$ | $Li^+$ | -3.02 |
| $Rb$ | $Rb^+$ | -2.99 |
| $K$ | $K^+$ | -2.92 |
| $Na$ | $Na^+$ | -2.71 |
| $Ca$ | $Ca^2+$ | -2.50 |
| $Mg$ | $Mg^2+$ | -2.34 |
| $Al$ | $Al^3+$ | -1.67 |
| $Ti$ | $Ti^2+$ | -1.63 |
| $Zn$ | $Zn^2+$ | -0.76 |
| $Cr$ | $Cr^2+$ | -0.60 |
| $Cr$ | $Cr^3+$ | -0.50 |
| $Fe$ | $Fe^2+$ | -0.44 |
| $Cd$ | $Cd^2+$ | -0.40 |
| $Co$ | $Co^2+$ | -0.29 |
| $Ni$ | $Ni^2+$ | -0.25 |
| $Sn$ | $Sn^2+$ | -0.136 |
| $Pb$ | $Pb^2+$ | - 0.126 |
| $H$ | $H^+$ | 0 |
| $Sb$ | $Sb^3+$ | +0.11 |
| $Cu$ | $Cu^2+$ | +0.34 |
| $Ag$ | $Ag^+$ | +0.7995 |
| $Pd$ | $Pd^2+$ | +0.82 |
| $Hg$ | $Hg^2+$ | +0.86 |
| $Pt$ | $Pt^2+$ | +1.20 |
| $Au$ | $Au^3+$ | +1.50 |

Tabelle 5.2: Überspannungen für $H_2$-Entwicklung an Kathoden

| Metall | Spannung [v] |
|---|---|
| $Ag$ | 0.15 |
| $Co$ | 0.16 |
| $Fe$ | 0.18 |
| $Ni$ | 0.21 |
| $Cu$ | 0.23 |
| $Cd$ | 0.48 |
| $SN$ | 0.53 |
| $Pb$ | 0.64 |
| $Zn$ | 0.70 |
| $Hg$ | 0.78 |

(insbesondere Salzwasser) unterschiedlichen Sauerstoffgehalts ausgesetzt ist. Im sauerstoffarmen Teil (Anode) geht nun Eisen als $Fe^{2+}$ in Lösung, im sauerstoffreichen findet die kathodische Reaktion

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \tag{5.98}$$

statt. Der Elektronentransfer geht durch das Eisen. Die $OH^-$-Ionen reagieren nun noch mit den $Fe^{2+}$-Ionen zu $Fe(OH)_2$, dem Rost.

Die Reaktion hängt also vom Sauerstoffgehalt des Wassers ab, so daß eine Geometrie mit großen Oberflächen besonders ungünstig ist. An etwa einem Wassertropfen in einem Riß ist nahe der Oberfläche die Sauerstoffkonzentration höher als unten, gleichzeitig wird aber unten an der Rißspitze das Eisen gelöst, so daß der Riß in das Material hineinläuft.

Besonders stark greift ein korrodierendes Medium an Korngrenzen und anderen Gitterdefekten an (in der Metallographie wird dies zum Sichtbarmachen von KG und Versetzungen benutzt). Zum einen ist dort das chemische Potential häufig schon höher, zum anderen kann an Korngrenzen eine schützende Oxidschicht unterbrochen sein.

Ein weiteres technisches Problem ist die Spannungsrißkorrosion: durch eine mechanische Spannung bildet sich irgendwo ein Riß, an dem eine Schutzschicht unterbrochen sei. Nun kann an der Rißspitze das korrodierte Medium ungestört angreifen, wodurch wiederum der Riß weiterläuft.

## 5.7 Experimentelle Verfahren zur Untersuchung von Diffusionsprozessen

In diesem Abschnitt sollen

- Makroskopische Verfahren: Messung von Konzentrationsprofilen,
- Mikroskopische Verfahren: Bestimmung von Sprungraten, sowie
- Bestimmung von Leerstellenkonzentration

vorgestellt werden.

### 5.7.1 Makroskopische Verfahren

Die üblichen Verfahren sind entweder Herstellung eines Diffusionspaares (doppelt unendlicher Halbraum) oder Aufbringen einer dünnen Schicht auf ein Trägermaterial (Dünnschichtlösung) und Vermessung des Diffusionsprofils. Dies kann entweder direkt (z.B. im Rasterelektronenmikroskop oder in der ähnlich aufgebauten

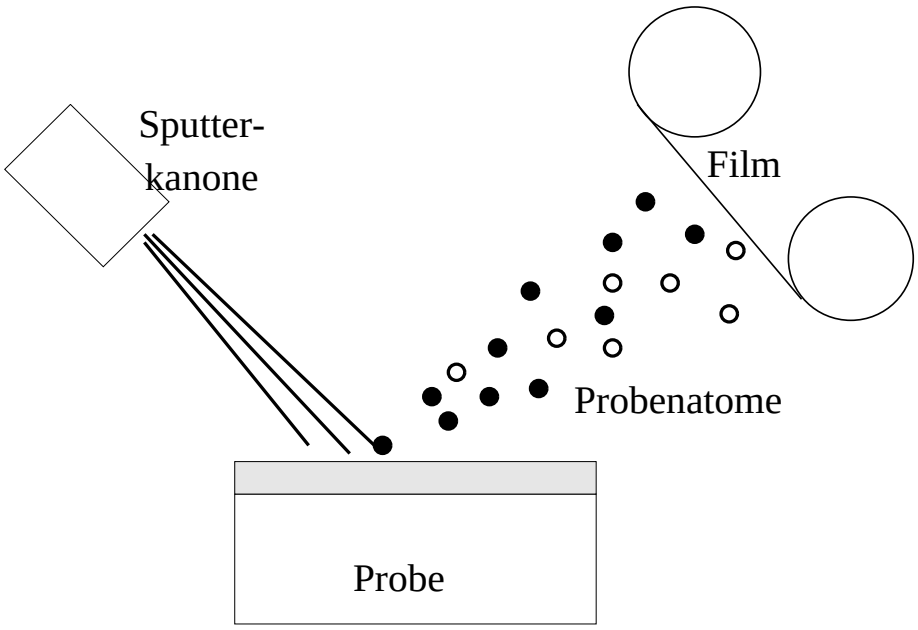



Abbildung 5.12: Schichtenteilung durch Absputtern

Mikrosonde mit Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung (EDX, WDX) geschehen) oder durch ein geeignetes Schichtenteilungsverfahren. Die Schichtenteilung kann mit einem Mikroton oder durch Absputtern (Beschuß mit energiereichen Ionen) erfolgen (Abb. (5.12)). Mit letzterer Methode kann auf ca. 1nm ein Diffusionsprofil vermessen werden. Die Konzentrationsanalyse kann dann auf verschiedene Arten erfolgen, entweder durch eine anschließende Analyse des Materials jeder Schicht (chemische Analyse, Augerspektroskopie,...), durch direkte Analyse der Art der abgetragenen Ionen (z.B. Sekundärionenmassenspektroskopie, kurz SIMS) oder durch Verwendung radioaktiver Tracerisotope und anschließende Messung der Radioaktivität jeder Schicht.

Eine dritte (zerstörungsfreie) Möglichkeit, Konzentrationsprofile mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, ist die Rutherfordrückstreuung (RBS). Ionen hoher Energie werden auf die Probe geschossen und zu einem kleinen Teil rückgestreut. Die Energie der rückgestreuten Ionen hängt von zwei Größen ab, zum einen von der Art des rückstreuenden Atoms (je höher die Masse, desto geringer der Energieübertrag), zum andern vom Laufweg des Ions durch die Probe, also von der Tiefenlage des rückstreuenden Atoms. Beide Informationen aus der Energieverteilung der rückgestreuten Ionen zu extrahieren erfordert allerdings einigen numerischen Aufwand und meist zusätzliche Annahmen.

Aus dem so ermittelten Konzentrationsprofil wird dann der jeweils interessierende Diffusionskoeffizient durch Einsetzen in die passende Lösung der Diffusionsgleichung bestimmt. In Legierungen erhält man so aber nur den Interdiffusionskoeffizienten ; die partiellen Diffusionskoeffizienten ergeben sich dann daraus

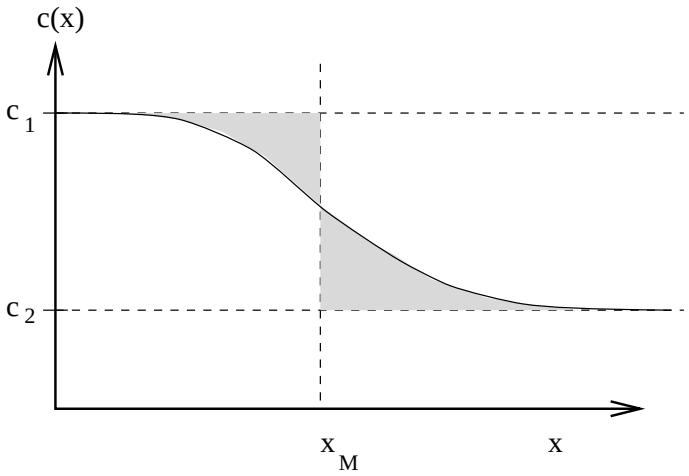



Abbildung 5.13: Festlegung der Matanoebene aus der Bedingung der Flächengleichheit

über die Darkenschen Gleichungen und den Kirkendalleffekt mit der sogenannten Boltzmann-Matano-Analyse. Zunächst wird der Ursprung $x_M$ des probenfesten Koordinatensystems, die sogenannte *Matanoebene* festgelegt durch die Bedingung (siehe Abb. (5.13)):

$$\int_{c_1}^{c_2}(x(c)-x_0)dc = 0 \tag{5.99}$$

Diese Bedingung bedeutet, daß gleich viel Atome von links nach rechts wie von rechts nach links geströmt sind. Damit kann man die scheinbare Bewegung der Schweißebene durch den Kirkendalleffekt bestimmen und mittels der Darkengleichungen die einzelnen Diffusionskoeffizienten errechnen.

Ein wirkliches Interdiffusionsprofil, in dem sich auch mehrere intermetallische Phasen gebildet haben, zeigt Abbildung (5.14).

### 5.7.2 Mikroskopische Methoden

Die Sprungrate direkt bestimmen kann man mit verschiedenen kernphysikalischen Verfahren. Eins ist der *Mößbauereffekt*, bei dem mit extrem hoher Genauigkeit Absorptionsenergien bestimmter Isotope gemessen werden können. Springt nun das absorbierende Atom gerade, so findet man eine Linienverbreiterung wegen der Ortsunschärfe. Die Linienbreite ist

$$\delta = 2\hbar\Gamma(1-\sum_n W_n \exp iQR_n), \tag{5.100}$$

wobei $\Gamma$ die gesuchte Sprungrate ist. Die Summe in der Gleichung läuft über die verschiedenen Sprungvektoren $R_n$, $Q$ ist der Wellenzahlvektor der $\gamma$-Strahlung.

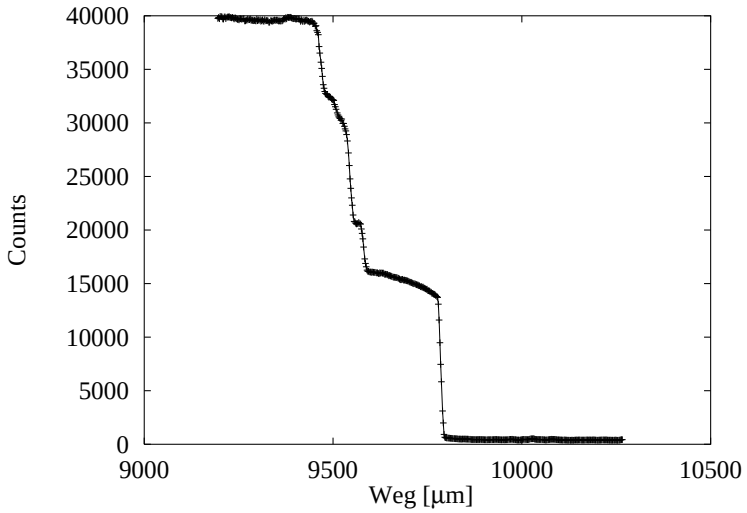



Abbildung 5.14: Mit der Mikrosonde aufgenommenes Diffusionsprofil in der Legierung AgZn. Aufgetragen ist die Zn-Zählrate (Zn-Konzentration).

Dies Verfahren ermöglicht an Einkristallen Aussagen über den Sprungweg zu machen.

Ein Problem ist die Verfügbarkeit passender Mößbauerisotope. Für Untersuchungen an Eisenlegierungen wird $^{57}Fe$ eingesetzt, ein weiteres gängiges Isotop ist $^{119}Sn$.

Analog tritt bei elastischer Neutronenstreuung eine solche Linienverbreiterung auf. Hier ist das Problem, daß man extrem hochauflösende Monochromatoren benötigt, so daß diese Methode nur für rasche Diffusionsprozesse funktioniert.

### Snoek-Effekt

Eine spezielle Methode, sehr kleine Sprungfrequenzen zu messen, ist die anelastische Relaxation, insbesondere der Snoek-Effekt, den man etwa bei der Diffusion von Kohlenstoff in $\alpha$-Eisen findet. Der Kohlenstoff befindet sich auf Oktaederlücken, die im bcc-Gitter etwas unterschiedliche Achslängen haben, ($a$ in einer Koordinatenrichtung, $\sqrt{2}a$ in den beiden anderen Richtungen), so daß es in $x$-, $y$- und $z$-Richtung orientierte Lücken gibt.

Legt man nun eine mechanische Spannung an den Kristall (z.B. Zugspannung in $x$-Richtung), so ist es am günstigsten, wenn sich die $C$-Atome auf $x$-orientierten Lücken konzentrieren. Dadurch relaxiert der Kristall etwas, die elastische Nachgiebigkeit (engl. compliance) $J$, die im linear-elastischen Fall die Inverse des E-

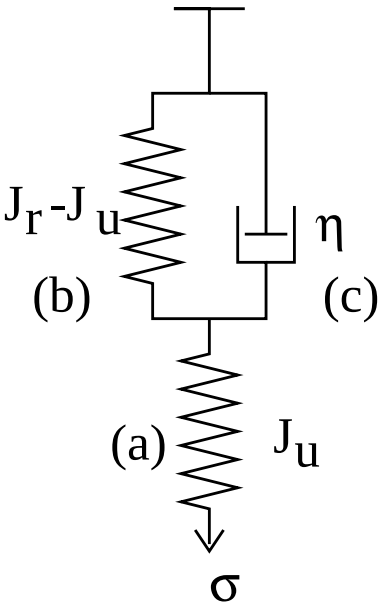



Abbildung 5.15: Mechanisches Ersatzschaltbild für den Standard-anelastischen Festkörper

Moduls ist, sinkt ab

$$J(t) = J_u \exp -\frac{t}{\tau} + J_r(1 - \exp -\frac{t}{\tau}) \tag{5.101}$$

($J_u$ unrelaxierte Nachgiebigkeit, $J_r$ relaxierte Nachgiebigkeit). Die Stärke der Relaxation (d.h. die Differenz $J_u - J_r$ ist proportional zur Kohlenstoffkonzentration, die Relaxationszeit zur Sprungfrequenz.

Gemessen wird meist unter zyklischer Beanspruchung die Dämpfung (z.B. in einen Drehpendel). Bei hohen Frequenzen haben die $C$- Atome keine Zeit, der elastischen Spannung zu folgen, die Schwingung ist verlustarm, bei niedrigen Frequenzen haben sie hinreichend Zeit, die Schwingung ist wieder verlustarm. Dazwischen gibt es jedoch eine Frequenz $\omega$, bei der die $C$-Atome immer genau auf den falschen Plätzen sitzen - dies bewirkt ein Dämpfungsmaximum. Es liegt dann vor, wenn

$$\frac{\omega}{\Gamma} = 1 \tag{5.102}$$

ist.

Die Beschreibung erfolgt unter Zuhilfennahme eines mechanischen Ersatzschaltbildes, wie es Abb. (5.15) zeigt. Eine Feder (Federkonstante $J_u - J_r$) und ein Dämpfungsglied (Viskosität $\eta$) sind parallel geschaltet. Sie geben die langsame Relaxation des Festkörpers wieder. Dazu in Reihe liegt eine weitere Feder, die die Anfangselastizität darstellt, die unrelaxierte Nachgiebigkeit $J_u$. Für die an den Einzelelementen wirkenden Spannungen gilt dann

$$\sigma = \sigma_a \tag{5.103}$$

$$\sigma_a = \sigma_b + \sigma_c, \tag{5.104}$$

für die Dehnungen

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_a + \varepsilon_b && (5.105)\\ \varepsilon_b &= \varepsilon_c && (5.106) \end{aligned}$$

Zwischen Spannungen und Dehnungen gelten folgende Beziehungen

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= J_u \sigma_a && (5.107)\\ \varepsilon_b &= (J_r - J_u)\sigma_a && (5.108)\\ \dot{\varepsilon}_c &= \eta \sigma_c && (5.109) \end{aligned}$$

Eliminiert man die $\varepsilon_a$, $\varepsilon_b$, $\varepsilon_c$, $\sigma_a$, $\sigma_b$, $\sigma_c$, bekommt man die Standardgleichung für den anelastischen Festkörper

$$J_r \sigma + \eta J_u (J_r - J_u)\dot{\sigma} = \varepsilon + \eta (J_r - J_u)\dot{\varepsilon} \qquad (5.110)$$

(Diese Gleichung kann als erste Erweiterung des Hookeschen Gesetzes um geschwindigkeitsabhängige Terme verstanden werden. Entsprechend könnte man beschleunigungsabhängige Terme einführen usw. Schwieriger wäre eine Erweiterung um kompliziertere, nichtlineare Reibungsterme.)

Setzt man jetzt eine periodische Anregung ein, $\sigma(t) = \sigma_0 \exp i\omega t$, erhält man eine Auslenkung mit gleicher Frequenz, die aber phasenverschoben ist, $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp i(\omega t - \phi)$

Für den Verlustwinkel $\phi$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \tan\phi &= \frac{\omega(\tau_2 - \tau_1)}{1 + \omega^2 \tau_1 \tau_2} \\ &= \frac{J_r - J_u}{\sqrt{J_u J_r}} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} && (5.111) \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \eta(J_r - J_u)\frac{J_u}{J_r} \\ \tau_2 &= \eta(J_r - J_u) \\ \tau &= \sqrt{\tau_1 \tau_2} && (5.112) \end{aligned}$$

gesetzt wurden. Diese Kurve hat ein Maximum bei $\omega = 1/\tau$, bei dem die Verluste pro Schwingung, die Dämpfung, maximal ist.

Praktisch wird meist nicht die Anregungsfrequenz variiert, sondern die Temperatur und damit $\Gamma$.

Die gleiche Information erhält man, wenn man stattdessen die Resonanzfrequenz des Drehpendels bestimmt. Bei hohen Temperaturen und fester Frequenz folgen die $C$-Atome wieder der Schwingung, die Resonanzfrequenz ist durch den relaxierten Modul gegeben, bei tiefer Temperatur durch den unrelaxierten. Der Übergang erfolgt genau wieder, wenn die Anregungsfrequenz gleich der Sprungfrequenz ist.

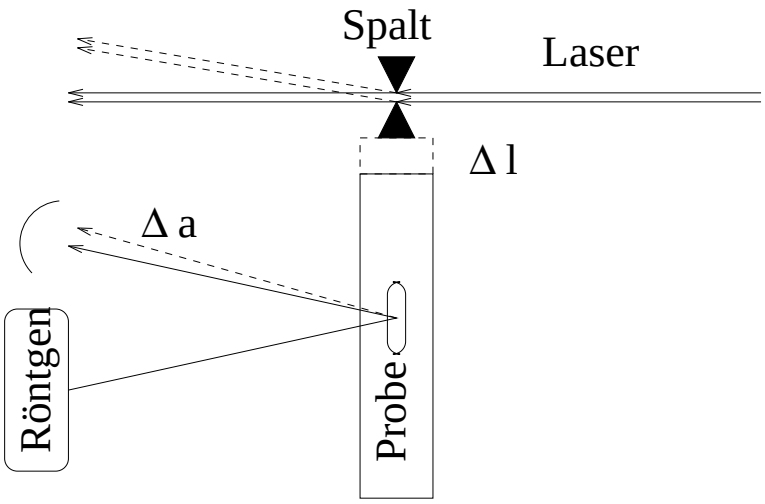



Abbildung 5.16: Prinzipaufbau eines Differentialdilatometers: durch gleichzeitige Messung der thermischen Ausdehnung und der Änderung des Gitterparameters kann die Leerstellenkonzentration gemessen werden.

### 5.7.3 Messungen von Leerstellenkonzentration

Hier gibt es zwei Möglichkeiten:

#### (a) Das Differentialdilatometer

Eine Leerstelle im Kristall vergrößert das Kristallvolumen um etwas weniger als ein Atomvolumen. Mit steigender Temperatur dehnt sich der Kristall somit zum einen thermisch, zum anderen durch die gebildeten Leerstellen aus. Ist $V_0$ das Ausgangsvolumen eines Kubus der Kantenlänge $l_0$ , $a_0$ die Gitterkonstante und $\Omega$ die Atomzahl, dann ist bei $T = 0$

$$V_0 = l_0^3 = \Omega a_0^3 \tag{5.113}$$

und bei $T$

$$V(T) = l^3 = \Omega a^3 + N_v \cdot v_v \tag{5.114}$$

wenn sich $N_v$ Leerstellen mit Volumen $v_v$ gebildet haben. Setzen wir

$$l = l_0 + \Delta l, \quad a = a_0 + \Delta a, \tag{5.115}$$

wird

$$\begin{aligned} \frac{V(T) - V_0}{V_0} &\approx 3\frac{\Delta l}{l_0} \\ \frac{V(T) - V_0}{V_0} &\approx 3\frac{\Delta a}{a_0} + c_v \cdot \frac{v_v}{a_0^3} \end{aligned}$$

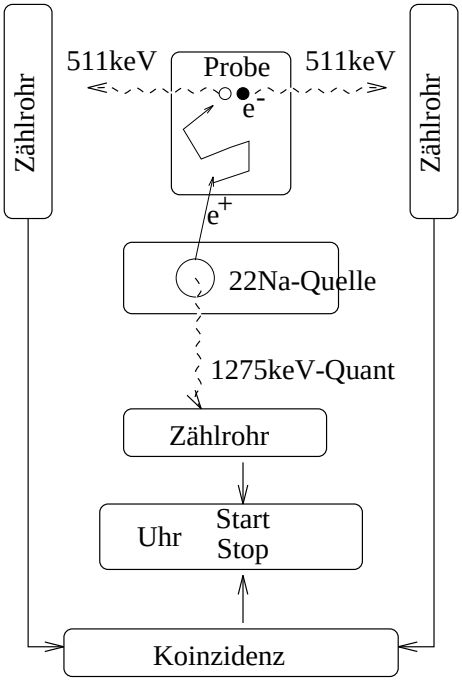



Abbildung 5.17: Messung der Leerstellenkonzentration über die Lebensdauer von Positronen

$$\Rightarrow c_v = 3\frac{a_0^3}{v_v}(\frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta a}{a_0}) \tag{5.116}$$

($c_v = \frac{N_v}{\Omega}$ ist die Leerstellenkonzentration) Eine genauere Analyse ergibt, daß der Faktor $\frac{a_0^3}{v_v}$, also das Verhältnis von Atomvolumen zu Leerstellenvolumen, überflüssig ist, denn in der Umgebung der Leerstelle relaxiert das Gitter etwas, was $\Delta a$ genau um den gleichen Betrag ändert (zumindest in linearer Elastizitätstheorie).

Experimentell mißt man simultan die äußere Längenausdehnung $\Delta l$ etwa mit optischen Verfahren und röntgenographisch die Änderung der Gitterkonstante $\Delta a$. Man braucht extreme Präzision, da $c_v < 10^{-4}$ ist.

### (b) Positronenannihilation

Dies ist eine zweite Möglichkeit, Leerstellenkonzentrationen zu bestimmen. Positronen aus einer geeigneten Quelle werden in das Material injiziert, thermalisieren dort und zerstrahlen nach einer gewissen (kurzen!) Zeit mit einem Elektron unter Aussendung von zwei $\gamma$-Quanten der Energie $511keV$.

Die mittlere Lebensdauer hängt direkt mit der lokalen Elektronendichte zusammen und ist z.B. an Leerstellen (Orten verringerter $e^-$-Konzentration) deutlich (um ca. 20–80%) länger.

Im einfachsten Fall ist die Lebensdauer $\tau$ ein Mittelwert der Lebensdauer $\tau_f$ des freien Positrons und der des „getrappten“, $\tau_v$, d.h. an einer Leerstelle eingefan-

genen.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_f} x_f + \frac{1}{\tau_v} x_v \tag{5.117}$$

$x_{v/f}$ Anteil getrappter/freier Positronen.

Bei tiefer Temperatur sind so wenig Leerstellen vorhanden, daß man nur freie Positronen hat, bei hoher werden praktisch alle getrappt. Man erhält daraus die Aktivierungsenergie der Leerstellenbildung, $E_v^f$, falls man ein einfaches trapping-Modell zugrunde legt: Die Anzahl freier Positronen, $n_f$ , ist gegeben durch

$$\frac{dn_f}{dt} = N - \lambda_f n_f - \mu_v c_v n_f \tag{5.118}$$

($N$ Einstrahlung von $e^+$ pro Zeit, $\lambda_f$ Annihilationsrate freier $e^+$, $\mu_v$ trappingrate, $c_v$ Leerstellenkonzentration), die der getrappten, $n_v$, durch

$$\frac{dn_v}{dt} = -\lambda_v n_v + \mu_v c_v n_f \tag{5.119}$$

Im stationären Fall folgt

$$\begin{aligned} x_v &= \frac{n_v}{n_f + n_v} = \frac{\mu_v c_v}{\lambda_v + \mu_v c_v} \\ x_f &= \frac{n_f}{n_f + n_v} = \frac{\lambda_v}{\lambda_v + \mu_v c_v} \end{aligned} \tag{5.120}$$

Nimmt man an, daß die trapping-rate nur schwach temperaturabhängig ist, kann man aus der Lebensdauerkurve über der Temperatur die Leerstellenkonzentration und damit die Leerstellenbildungsenthalpie bestimmen.

Meßtechnisch wird die Zerstrahlungszeit i.A.über eine Koinzidenzschaltung gemessen:eine schnelle Uhr wird von dem - Impuls des zerstrahlenden Nuklids ($^{22}Na$) ($E = 1275 kEV$) gestartet und gestoppt, wenn die zwei gegenüberliegenden - Detektoren ein $511 keV$-Quant detektieren.

### 5.7.4 Messung der Leerstellenwanderungsenthalpie

Gelingt es, eine über dem Gleichgewichtswert liegende Leerstellenkonzentration im Kristall einzustellen (etwa durch rasches Abschrecken von hohen Temperaturen), kann man die Leerstellenbewegung unabhängig von der Erzeugung über die Temperaturabhängigkeit des Ausheilens der Leerstellenüberschusses beobachten. Ein Verfahren ist, die Temperaturabhängigkeit der Abnahme des Restwiderstands zu verfolgen. Man mißt den Restwiderstand bei zwei festen Temperaturen. Die Abklingkonstante ist der Sprungrate der Leerstelle bei diesen Temperaturen proportional, so daß man aus ihrem Verhältnis die Leerstellenwanderungsenthalpie

bekommt. Allerdings setzt dies voraus, daß die Überschußleerstellen vor allem an Senken (Korngrenzen, Versetzungen) ausheilen und nicht clustern.

Damit findet man in $Au$ eine Wanderungsenthalpie von $0.83eV$.

### 5.7.5 Messung des Korrelationsfaktors

Dieser kann (außer durch Vergleich mikroskopischer und makroskopischer Messungen) durch Messung des Isotopieeffekts gemessen werden.

Isotope unterschiedlicher Masse schwingen mit unterschiedlichen Frequenzen im Gitter, so daß die Anlauffrequenzen unterschiedlich sind. Eine längere Herleitung ergibt für die beiden Isotope $\alpha$ und $\beta$

$$\begin{aligned} D^*_\alpha &= A\,\Gamma^\alpha_0\,f_\alpha \\ D^*_\beta &= A\,\Gamma^\beta_0\,f_\beta \end{aligned} \tag{5.121}$$

wobei $\Gamma^{\alpha/\beta}_0$ die beiden Sprungfrequenzen, $f_{\alpha/\beta}$ die Korrelationsfaktoren sind. Die Korrelationsfaktoren lassen sich (z.B. im oben genannten fünf-Frequenzen-Modell) in der Form

$$f_\alpha = \frac{u}{\Gamma^\alpha_0 + u}, \quad f_\beta = \frac{u}{\Gamma^\beta_0 + u} \tag{5.122}$$

schreiben, wobei $\Gamma^{\alpha/\beta}_0$ die Sprungfrequenzen der beiden Isotope sind und $u$ eine gemittelte Sprungfrequenz der übrigen Gitteratome ist. Damit ergibt sich durch Einsetzen

$$\frac{D^*_\alpha - D^*_\beta}{D^*_\beta} = f_\alpha \frac{\Gamma^\alpha_0 - \Gamma^\beta_0}{\Gamma^\beta_0}. \tag{5.123}$$

Die Sprungfrequenzen verhalten sich umgekehrt wie die Wurzeln der Massen, so daß, wenn $f_\alpha \approx f_\beta := f$ ist,

$$\frac{D^*_\alpha - D^*_\beta}{D^*_\beta} = f \cdot (\sqrt{\frac{m_\beta}{m_\alpha}} - 1) \tag{5.124}$$

ist.

Eine genauere Betrachtung berücksichtigt noch die in Anwesenheit des Tracerisotops geänderten Schwingungen der anderen Atome um die Leerstelle durch einen Faktor $\Delta K \approx 1$, der aber einer Messung nur schwer zugänglich ist.

$$\frac{D^*_\alpha - D^*_\beta}{D^*_\beta} = f \cdot \Delta K \cdot (\sqrt{\frac{m_\beta}{m_\alpha}} - 1) \tag{5.125}$$

### 5.7.6 Weitere Bemerkungen zur Diffusion

- In Legierungen kann die Diffusion durch Ordnungseffekte kompliziert werden: in einer geordneten Legierung kann der Sprung eines Atoms eine Fehlordnung erzeugen. Dies kann insbesondere starke Asymmetrien hervorrufen. (Bsp. $Cu_3Au$). Diskutiert werden hier auch komplizierte Ringtauschprozesse wie etwa der Sechs-Sprung-Zyklus in $B2$-geordneten Metallen.

- In manchen geordneten Legierungen werden Abweichungen von der Stöchiometrie nicht durch Antisiteatome kompensiert sondern durch strukturelle Leerstellen. Dies kann zu einer drastischen Zunahme der DK führen.

- Bei hohen Temperaturen findet man häufig neben isolierten Leerstellen auch Doppel- und Mehrfachleerstellen. Diese können die Bestimmung von $c_v$ und Korrelationsfaktoren erschweren.

- In bcc-Legierungen ist bis heute nicht ganz klar, wie der Diffusionssprung abläuft. Einerseits findet man ungewöhnlich hohe Diffusionskoeffizienten, andererseits hat man bisher keine starken Indizien für andere Mechanismen als Leerstellensprünge zu den nächsten Nachbarn.

- Schließlich wird auch die Diffusion in amorphen Legierungen untersucht. Es hat den Anschein, als fände man dort eher kooperative Prozesse ähnlich den oben beschriebenen Ringtauschprozessen als Platzwechsel einzelner Atome.

# Kapitel 6

# Ordnungsumwandlungen

In diesem Kapitel soll die Einstellung von Überstrukturen, die ja immer mit einem Phasenübergang verbunden ist, untersucht werden. Dazu wird zunächst die Definition der verschiedenen Arten von Ordnung nötig sein, anschließend wird die Thermodynamik der Umwandlungen behandelt und zum Schluß ihre Kinetik.

Neben der Behandlung von Ordnungsstrukturen in metallischen Phasen gibt dieses Kapitel auch eine Einführung in viele in anderen Kapiteln wichtige Begriffe der Phasenumwandlungen im festen Zustand.

## 6.1 Der Ordnungsparameter

Im allgemeinen muß die Ordnung in einer Überstruktur nicht perfekt sein, sondern es können Abweichungen in Form von Atomen auf falschen Plätzen auftreten. Diese Abweichungen werden, da sie zwar Energie kosten, jedoch die Entropie erhöhen, mit zunehmender Temperatur stärker werden, die Ordnung also abnehmen. Der Ordnungsgrad $s$, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellt, ist wie üblich gegeben durch minimieren der freien Enthalpie:

$$F = E(s) - T \cdot S(s)$$

Zunächst soll jedoch versucht werden, den Ordnungsgrad $s$ bzw. **Ordnungsparameter** genauer zu definieren: Hierzu betrachten wir als Beispiel die $B2$-Struktur (50% A), z.B. $CuZn$. Sie weist zwei Gitterplätze ("Untergitter") auf (Abb. 6.2). Für die ideal geordnete Struktur wäre das eine Untergitter nur mit A-, das andere nur mit B-Atomen besetzt. Der Ordnungsgrad ist nun im wesentlichen gegeben durch die Anzahl richtiger Atome auf den richtigen Plätzen:

Sei $A_{\alpha/\beta}$ die Anzahl von A-Atomen auf $\alpha/\beta$-Plätzen,
$B_{\alpha/\beta}$ die Anzahl von B-Atome auf $\alpha/\beta$-Plätzen,
$\Omega$ die Gesamtzahl von Atomen pro Untergitter.

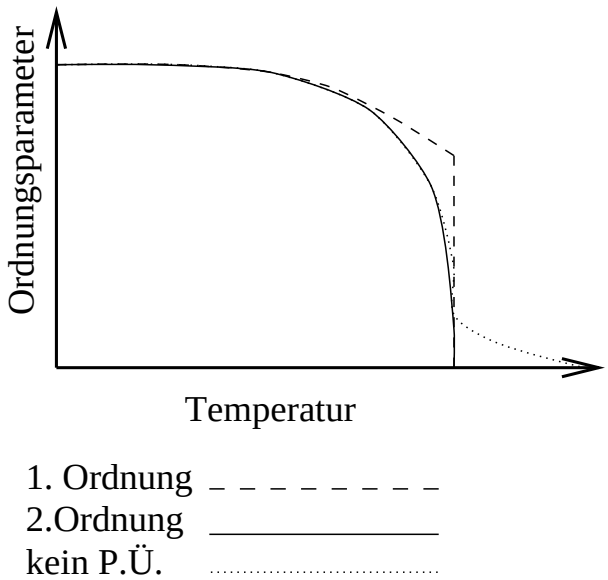



Abbildung 6.1: Schematischer Verlauf des Ordnungsgrades über der Temperatur

$$\tilde{s} := \frac{A_\alpha}{\Omega}$$

definiert nun den Ordnungsgrad eindeutig, da

$$\begin{aligned} A_\alpha + B_\alpha &= A_\beta + B_\beta = \Omega \\ A_\alpha + A_\beta &= B_\alpha + B_\beta = \Omega \end{aligned}$$

und somit

$$\begin{aligned} A_\alpha &= \tilde{s} \cdot \Omega \\ A_\beta &= (1 - \tilde{s}) \cdot \Omega \\ B_\alpha &= (1 - \tilde{s}) \cdot \Omega \\ B_\beta &= \tilde{s} \cdot \Omega \end{aligned}$$

ist.

Für eine perfekt geordnete Struktur ist

$$\tilde{s} = 1,$$

also

$$A_\alpha = \Omega, \qquad A_\beta = 0,$$

für eine statistische Verteilung

$$\tilde{s} = 1/2,$$

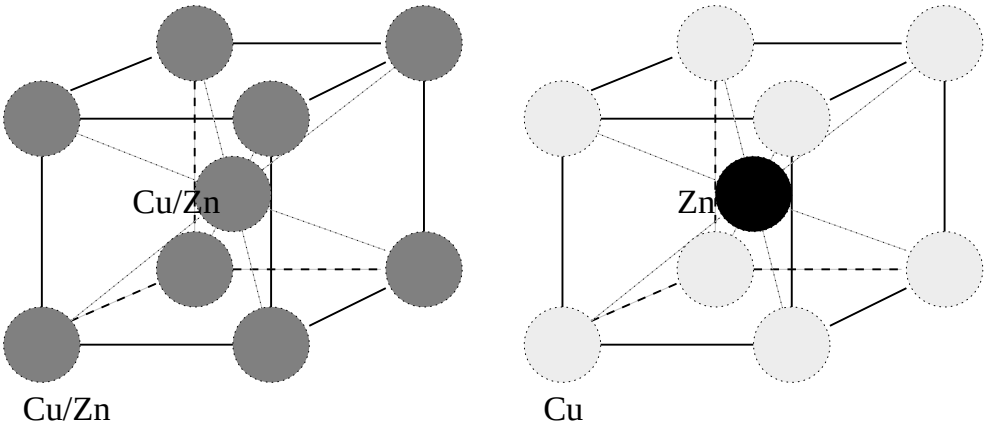



Abbildung 6.2: Die bcc- und die B2-Struktur

also

$$A_\alpha = A_\beta = \frac{\Omega}{2}.$$

Normalerweise normiert man den Ordnungsparameter so, daß

$$s = 1 \qquad \text{für perfekte Ordnung}$$

$$s = 0 \qquad \text{für vollständige Unordnung}$$

gilt, also indem hier

$$s = 2\tilde{s} - 1 \tag{6.1}$$

gesetzt wird.

Anmerkung: Der Fall $s = -1$ (alle A-Atome auf dem $\beta$-Untergitter) bedeutet hier natürlich auch perfekte Ordnung!

Für die $L1_2$-Struktur mit 25% A, 75% B sind die Verhältnisse etwas komplizierter; die Einheitszelle wird in 4 Untergitter unterteilt, von denen eins (z.B. $\alpha$) bevorzugt mit A, die anderen bevorzugt mit B besetzt sind:

$$\begin{aligned} A_\alpha + A_\beta + A_\gamma + A_\delta &= \Omega \\ A_\beta = A_\gamma &= A_\delta \\ A_\alpha + B_\alpha &= \Omega \\ A_\beta + B_\beta &= \Omega \\ A_\gamma + B_\gamma &= \Omega \\ A_\delta + B_\delta &= \Omega \end{aligned}$$

Damit definiert man

$$\tilde{s} = \frac{A_\alpha}{\Omega}.$$

Perfekte Ordnung entspricht

$$\tilde{s} = 1 \text{ also } A_\alpha = \Omega, A_\beta = A_\gamma = A_\delta = 0$$

vollständige Unordnung

$$\tilde{s} = 1/4, \text{ also } A_\alpha = A_\beta = A_\gamma = A_\delta = \Omega/4$$

Ein "vernünftiger" Ordnungsparameter (0 für Unordnung, 1 für perfekte Ordnung) ist dann

$$s = \frac{1}{3}(4\tilde{s} - 1) \tag{6.2}$$

$s$ ist **nicht** symmetrisch; $s \geq -\frac{1}{3}$, wobei $s < 0$ eine Antiordnung darstellt. Die Symmetrie wird hier schon durch die Wahl $\beta = \gamma = \delta$ gebrochen. Dies kann nur durch eine kompliziertere Beschreibung mit einem 4-dimensionalen Ordnungsparameter aufgehoben werden.

## 6.2 Thermodynamik von Ordnungsumwandlungen

Nun soll versucht werden, die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters zu bestimmen. Hierzu muß man die Freie Energie $F(s,T)$ bestimmen und dann den jeweiligen Gleichgewichts-Ordnungsparameters $s^*$ mit

$$s^* : F(s^*) = \min$$

für alle $T$ bestimmen. Die einfachste Näherung, um $F(s,T)$ zu berechnen, verläuft ganz analog zum Modell der regulären Lösung und wird als **Bragg-Williams-Modell** bezeichnet. Wir bestimmen für die $B2$-Struktur zunächst die Innere Energie (siehe Abschnitt reguläre Lösung). Die Anzahl von $AB$-Paaren, $N_{AB}$, ergibt sich zu

$$N_{AB} = A_\alpha \cdot \frac{Z}{\Omega} B_\beta + A_\beta \cdot \frac{Z}{\Omega} B_\alpha \tag{6.3}$$

wobei $\frac{Z}{\Omega} B_\beta$ die Konzentration von B-Atomen auf der NN-Schale ist. Da $A_\alpha = B_\beta = \tilde{s} \cdot \Omega = (\Omega/2) \cdot (1+s)$ und $A_\beta = B_\alpha = (1-\tilde{s}) \cdot \Omega = (\Omega/2) \cdot (1-s)$ ist, wird

$$\begin{aligned} N_{AB} &= Z\Omega(\frac{1}{4}(1+s)^2 + \frac{1}{4}(1-s)^2) \\ &= \frac{Z}{2}\Omega(1+s^2) \end{aligned} \tag{6.4}$$

Die innere Energie ist damit

$$\begin{aligned} E &= \frac{Z}{2}\Omega(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + \varepsilon(1+s^2)) \\ &= \frac{Z}{2}\Omega(\varepsilon_{AB} + \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) + \varepsilon s^2), \end{aligned} \tag{6.5}$$

wobei $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$ die schon früher eingeführte Paarvertauschungsenergie ist.

Die Entropie wird ebenfalls wie gehabt, aber wiederum für die Untergitter berechnet als Anzahl von Möglichkeiten, $A_\alpha$ A-Atome auf $\Omega$ $\alpha$-Plätzen und $A_\beta$ A-Atome auf $\Omega$ $\beta$-Plätzen anzuordnen:

$$\begin{aligned} S = k \log w &= k \log[\binom{\Omega}{A_\alpha}\binom{\Omega}{A_\beta}] \\ &= k(2\log\Omega! - 2\log A_\alpha! - 2\log(\Omega - A_\alpha)!) \\ &\approx 2k(\Omega\log\Omega - A_\alpha\log A_\alpha - (\Omega - A_\alpha)\log(\Omega - A_\alpha) \\ &\qquad -\Omega + A_\alpha + (\Omega - A_\alpha)) \\ &= -k\Omega((1+s)\log(1+s) + (1-s)\log(1-s) + 2\log 2) \end{aligned} \tag{6.6}$$

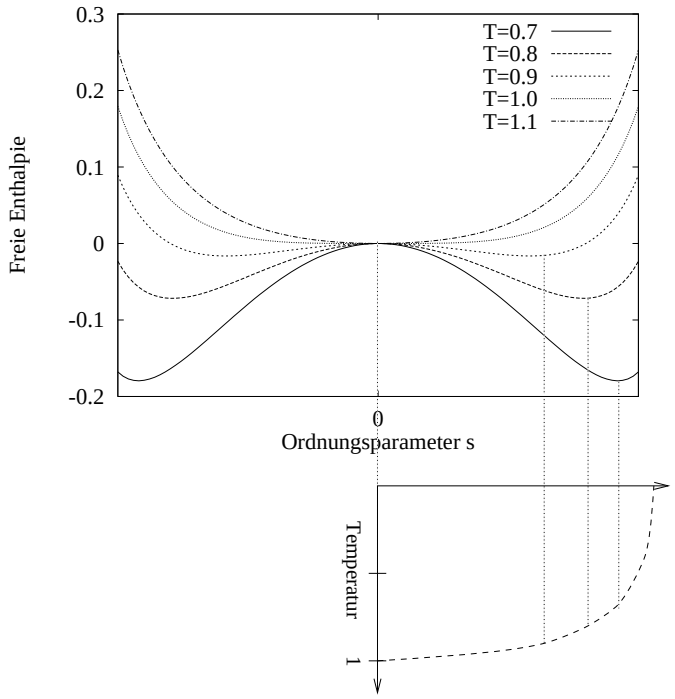



Abbildung 6.3: Freie Enthalpie für die B2-Struktur um die kritische Temperatur herum und daraus hergeleiteter Verlauf des Ordnungsparameters

Die freie Enthalpie ist also

$$F = F_0 + \Omega kT(\frac{Z\varepsilon}{2kT}s^2 + (1+s)\log(1+s) + (1-s)\log(1-s)) \tag{6.7}$$

Daraus folgt der Gleichgewichtsordnungsgrad aus

$$\frac{\partial F}{\partial s} = 0 = \frac{Z\varepsilon}{kT}s + \log(1+s) - \log(1-s)$$

als Lösung der Gleichung

$$s = \frac{kT}{Z\varepsilon}\log\frac{(1-s)}{(1+s)} \tag{6.8}$$

Abbildung 6.3 zeigt den Verlauf der freien Energie für eine Reihe von Temperaturen und den daraus ermittelten Verlauf des Ordnungsparameters mit der Temperatur. Man erkennt, daß $s(T)$ stetig gegen Null geht und bei der **kritischen Temperatur** $kT_c = -\frac{Z}{2}\varepsilon$ mit einem Knick in die Waagerechte einmündet. Dieses Verhalten — $s$ bei $T_c$ stetig, $\frac{\partial s}{\partial T}$ unstetig — wird als **Phasenübergang zweiter Ordnung** bezeichnet. Da $E$ und $S$ monotone Funktionen von $s$ sind, folgt, daß auch $E$ und $S$ bei $T_c$ einen Knick haben und dementsprechend die Ableitung, etwa die spezifische Wärme

$$c = \frac{\partial E}{\partial T}$$

einen Sprung zeigt.

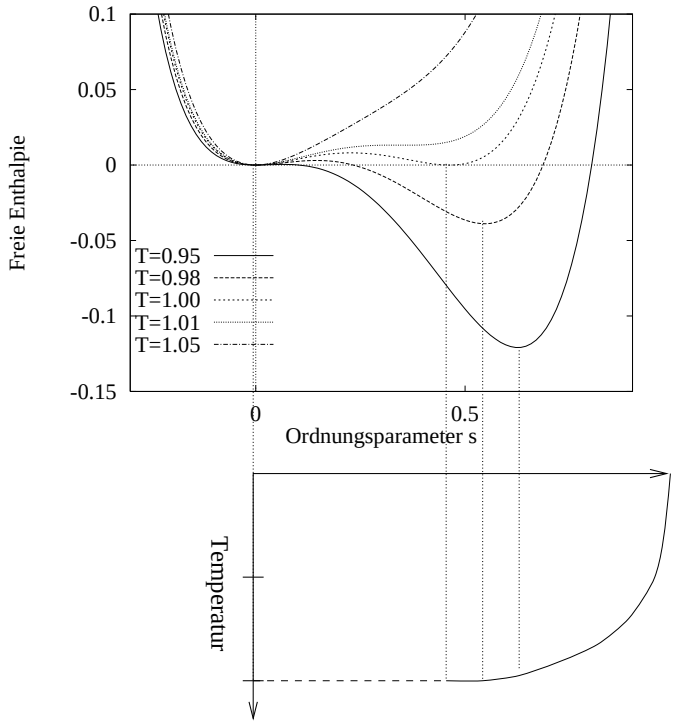



Abbildung 6.4: Freie Enthalpie für die $L1_2$-Struktur um die kritische Temperatur herum und daraus hergeleiteter Verlauf des Ordnungsparameters

Eine analoge Ableitung läßt sich für die $L1_2$-Struktur durchführen mit dem etwas komplizierten Ergebnis

$$\begin{aligned} F(s) &= F_0 + \frac{\Omega}{4} kT[\frac{Z\varepsilon}{kT} s^2 + (1+3s)\log(1+3s) \\ &\quad +6(1-s)\log(1-s) + 3(3+s)\log(1+s/3)] \end{aligned} \tag{6.9}$$

Den Verlauf dieser Funktion zeigt Abbildung 6.4. Man erkennt hier, daß das Minimum bei $s > 0$ bei $T_c$ weiter ein Minimum bleibt, jedoch nicht mehr absolutes Minimum ist. Entsprechend springt der Ordnungsparameter hier bei $T_c$ von einem Wert $s > 0$ auf $s = 0$. Dies wird als **Phasenübergang erster Ordnung** bezeichnet. Für einen Übergang erster Ordnung charakteristisch ist

(a) die Unstetigkeit in $s$ und damit in $E$ und $S$. Daraus folgt, daß

(b) eine latente Wärme bei $T_c$ frei wird / aufgewendet werden muß

(c) außerdem muß, damit die Umwandlung stattfinden kann, eine Energiebarriere überwunden werden, was auf das Phänomen

(d) der Metastabilität (Unterkühlung/Überhitzung) führt - das Material kann für eine gewisse Zeit im lokalen Minimum verbleiben, bis es ins absolute Minimum übergeht.

## 6.3 Nahordnung

Eine etwas andere Größe als die bisher behandelte Fernordnung, d.h. Ordnung auf den Untergittern auf Distanzen groß im Vergleich zur Gitterkonstanten, ist die sogenannte Nahordnung. Sie gibt an, wie stark Atome auf Nachbarplätzen korreliert sind. Eine häufig benutzter Parameter zu ihrer Quantifizierung ist der **Warren-Cowley-Nahordnungsparameter**

$$\alpha_m = 1 - \frac{P_{AB}^{(m)}}{\nu_B}, \tag{6.10}$$

wobei $P_{AB}^{(m)}$ die Wahrscheinlichkeit ist, auf der m-ten Nachbarschale eines A-Atoms ein B-Atom zu finden. Wir sehen, daß

$$\begin{aligned} \alpha_m &= 0 \text{ für } P_{AB}^{(m)} = \nu_B \qquad (\text{statistischeVerteilung}) \\ \alpha_m &= 1 \text{ für } P_{AB}^{(m)} = 0 \qquad (\text{Nahentmischung}) \\ \alpha_m &= 1 - \frac{1}{\nu_B} \text{ für } P_{AB}^{(m)} = 1 \qquad (\text{perfekteNahordnung}) \end{aligned}$$

ist. Die Bezeichnungen in Klammern ergeben nur Sinn für m=1, also für die ersten Nachbarn. Im allgemeinen sind die $P_{AB}^{(m)}$ für die unterschiedlichen Nachbarschalen $m$ nicht vollständig unabhängig voneinander, da natürlich Nachbarn der Nachbarn wieder (z.B. erste oder zweite) Nachbarn sind.

Für die $L1_2$-Struktur gilt:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -\frac{1}{3} \\ \alpha_2 &= 1 \\ \alpha_3 &= -\frac{1}{3} \\ \alpha_4 &= 0 \end{aligned}$$

Die so definierte Nahordnung ist begrifflich etwas anderes als die vorher behandelte Fernordnung. Sie ist keine thermodynamische Zustandsgröße wie der Fernordnungsparameter. Die Fernordnung ist so etwas wie der Grenzwert der Nahordnung für sehr große Abstände. Wenn sich die Fernordnung an einer Phasenumwandlung sprunghaft ändert, wird sich auch die Nahordnung stark (aber nicht unbedingt unstetig) ändern. Weiter kann auch in nicht ferngeordneten Materialien (also für $T > T_c$) noch eine nennenswerte Nahordnung vorliegen. Allerdings ist es in Experimenten oft schwierig, Fern- und Nahordnung sauber zu trennen, denn jedes Meßverfahren detektiert Ordnung nur auf endlichen Distanzen, mißt also nur ein $\alpha_m$, allerdings möglicherweise für sehr große m.

## 6.4 Ordnungsdomänen, Antiphasengrenzen

Wie schon im Abschnitt über Grenzflächen angesprochen, können, wenn sich die Ordnung an mehreren Stellen im Kristall gleichzeitig einstellt, die so gebildeten Domänen gegeneinander verschoben sein. Treffen diese Bereiche nun aufeinander, bildet sich als Grenzfläche eine sogenannte **Antiphasengrenze** (APB) aus. Im Paarbindungsmodell erkennt man sofort, daß die Energie einer APB von ihrer Orientierung abhängt. Für die $L1_2$-Struktur ergeben geometrische Überlegungen

$$\tilde{E}_{APB}(\frac{a}{2}[110]) = 2\varepsilon n_1 \frac{s^2}{a^2\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2}}, \tag{6.11}$$

wobei $\frac{a}{2}[110]$ der Verschiebungsvektor der APB ist und $(n_1, n_2, n_3)$ der Normalenvektor der APB-Fläche ($n_1 > n_2$) (Abb. 6.4). Man erkennt, daß $E_{APB}$ für eine (001)-APB minimal ist (hier sogar Null). Dies hat wichtige Konsequenzen für die Plastizität von geordneten Strukturen: bei Verformung eines solchen Materials

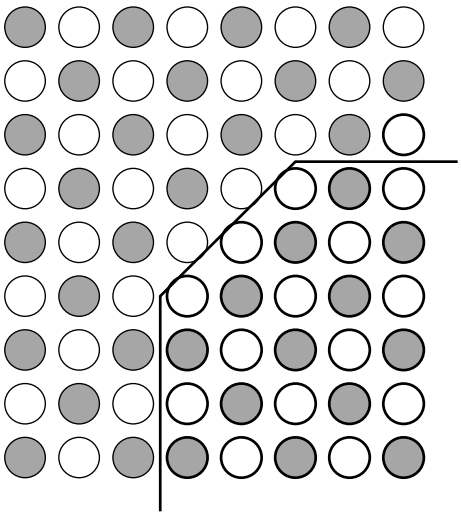


Abbildung 6.5: Eine Antiphasengrenze im 2d-Gitter

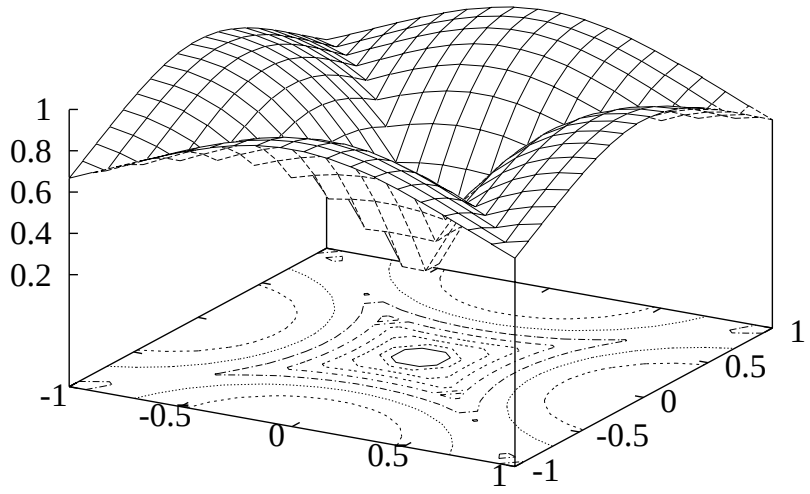



Abbildung 6.6: Die spezifische Energie (auf ihren Maximalwert normiert) einer APB in Abhängigkeit von ihrer Orientierung in einer stereographischen Projektion des Normalenvektors.

werden APBs erzeugt, deren Energie stark orientierungsabhängig ist. Da die Verformung aber ebenfalls an gewisse kristallographische Ebenen gebunden ist, kann dies zu nur schwer weiter verformbaren Defekten führen. Dies wird genauer im zweiten Teil der Vorlesung (mechanische Eigenschaften) erklärt werden.

## 6.5 Ordnungskinetik

### 6.5.1 Homogene Ordnungseinstellung

Angenommen, im ganzen Kristall wäre der gleiche Ordnungsparameter vorhanden, der sich überall in gleicher Weise verändert. Dann läßt sich das von Dienes eingeführte Modell (hier der Einfachheit halber nur für die $B2$-Struktur) anwenden:

Die Atome führen Platzwechsel zwischen den Untergittern aus, wobei angenommen wird, daß A- und B-Atome ausgetauscht werden. Dann ändert sich die A-Besetzung des Untergitters $\alpha$ mit der Zeit entsprechend folgender Differentialgleichnung:

$$\frac{d}{dt}A_\alpha = w^+(A_\alpha) - w^-(A_\alpha) \tag{6.12}$$

wobei

$$w^+(A_\alpha) = \frac{Z}{\Omega}\Gamma A_\beta(\Omega - A_\alpha) \tag{6.13}$$

die Platzwechselrate (Anzahl von Platzwechseln eines A-Atoms pro Zeiteinheit) ist, die die Besetzung von Untergitter $\alpha$, also den Ordnungsparameter erhöht. Hierbei springt ein A-Atom von $\beta$ nach $\alpha$, ein B-Atom andersherum. Entsprechend ist

$$w^-(A_\alpha) = \frac{Z}{\Omega}\Gamma A_\alpha(\Omega - A_\beta) \tag{6.14}$$

die Rate der den Ordnungsparameter erniedrigenden Platzwechsel (A von $\alpha$ nach $\beta$, B von $\beta$ nach $\alpha$).

Diese Raten setzen sich zusammen aus der Frequenz thermisch aktivierter Sprünge der Atome

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(\frac{-\Delta E}{kT}), \tag{6.15}$$

und der Wahrscheinlichkeit, daß auf dem Ausgangsplatz ein A/B-Atom sitzt, $A_\alpha/A_\beta$, und der, daß das Ziel kein A/B-Atom ist, $(\Omega - A_\alpha)/(\Omega - A_\beta)$. Die Aktivierungsenergie für den Sprung ist die Energie, die benötigt wird, das A-Atom und das B-Atom von seinem Ausgangsplatz in die Sattelpunktslage zu bringen. Für einen Sprung $w^+$ ist dies

$$\Delta E^+ = E_0 - Z(\varepsilon_{AB} + \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - \varepsilon \cdot s), \tag{6.16}$$

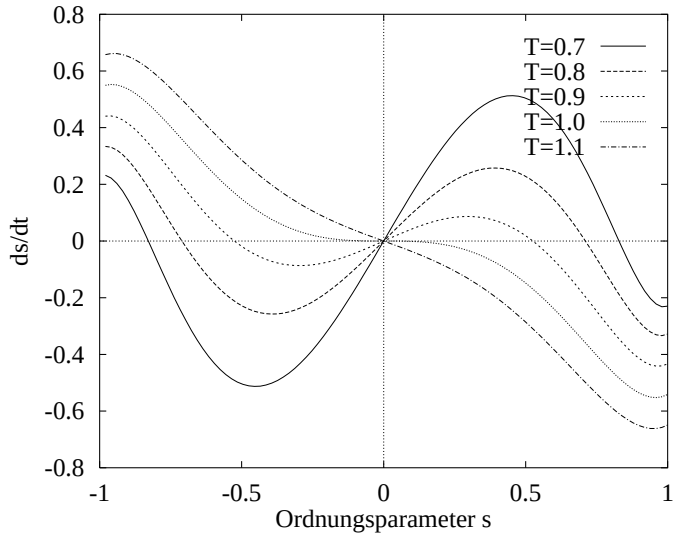



Abbildung 6.7: Zeitliche Entwicklung des Ordnungsparameters für die B2-Struktur

für den umgekehrten Sprung

$$\Delta E^{-} = E_0 - Z(\varepsilon_{AB} + \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + \varepsilon \cdot s). \tag{6.17}$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \dot{s} = \quad & \frac{Z}{2}\Gamma_0 \exp(-\frac{E_0 - Z(\varepsilon_{AB} + \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{kT}) \cdot \\ & [(1-s)^2 \exp(-\frac{Z\varepsilon}{kT}s) - (1+s)^2 \exp(-\frac{Z\varepsilon}{kT}s)] \end{aligned} \tag{6.18}$$

Wegen $\frac{kT_c}{Z\varepsilon} = -2$ läßt sich dies schreiben als

$$\dot{s} = f_0(T)[(1-s^2)\exp(2s\frac{T_c}{T}) - (1+s^2)\exp(-2s\frac{T_c}{T})] \tag{6.19}$$

Man sieht in Abbildung 6.7, daß für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur der Ordnungsparameter immer auf Null zuläuft ($\dot{s} < 0$ für $s > 0$ und umgekehrt), während er für Temperaturen darunter einen Fixpunkt $s \neq 0$ besitzt. Setzt man die Bedingung für Stationarität, $\dot{s} = 0$, ein, erhält man exakt die gleiche implizite Bedingung für den stabilen Ordnungsparameter, wie man sie aus der Minimierung der freien Enthalpie (Gleichung 6.7) bekommt.

Für die $L1_2$-Struktur lautet die entsprechende Gleichung

$$\dot{s} = \quad \frac{9\,Z\,\Omega}{16}\,\Gamma_0\,\exp -\frac{E_0 - \frac{Z}{4}(\varepsilon_{AA} + 3\varepsilon_{BB} + 4\varepsilon_{AB})}{kT}$$

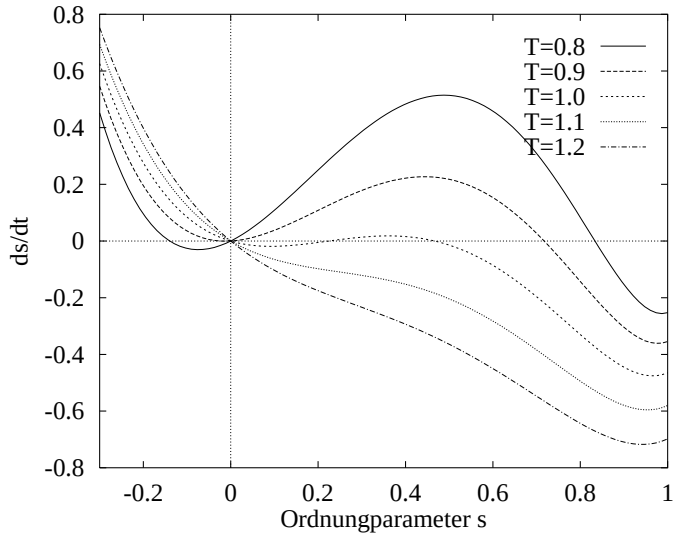



Abbildung 6.8: Zeitlicher Verlauf des Ordnungsparameters für eine $L1_2$-Struktur

$$\cdot \quad \exp -(\frac{Z\left(\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{BB}\right)}{12kT}s)$$
$$\cdot \quad \left((1-s)^2\exp -(\frac{Z\varepsilon}{3kT}s)-(1+3s)(1+\frac{s}{3})\exp(\frac{Z\varepsilon}{3kT}s)\right) \qquad (6.20)$$

Man erkennt hier insbesondere (Abb.6.8) wieder die Metastabilität um $T_c$ herum: für Temperaturen nahe der kritischen Temperatur existieren **zwei** stabile Fixpunkte, einer bei $s = 0$, der andere bei $s > 0$. Ebenso gilt genau wie oben, daß die Bedingung für einen stationären Ordnungsgrad äquivalent der minimaler freier Enthalpie ist.

Durch Integration kann man den Zeitverlauf der Ordnungseinstellung bestimmen:

$$t - t_0 = \int_{s_0}^{s} \frac{ds}{\dot{s}} \qquad (6.21)$$

ergibt $t(s)$ bzw. als Umkehrfunktion den zeitlichen Verlauf des Ordnungsparameters $s(t)$ (Abb. 6.9).

### 6.5.2 Johnson-Mehl-Kinetik

Das Modell von Dienes vernachlässigt, daß i.A. die Ordnungseinstellung nicht homogen abläuft, sondern daß sich an vielen Stellen der Probe Keime bilden in der Art, wie es schon bei der Erstarrung von Schmelzen behandelt wurde. Die Keimbildungsbarriere ist hier gegeben durch die Konkurrenz von Grenzflächenenergie geordnet-ungeordnet und der Volumenenergie. Wie dort auch schon, behandeln wir die Ordnungseinstellung in drei Schritten — zuerst einer Keimbildungsphase,

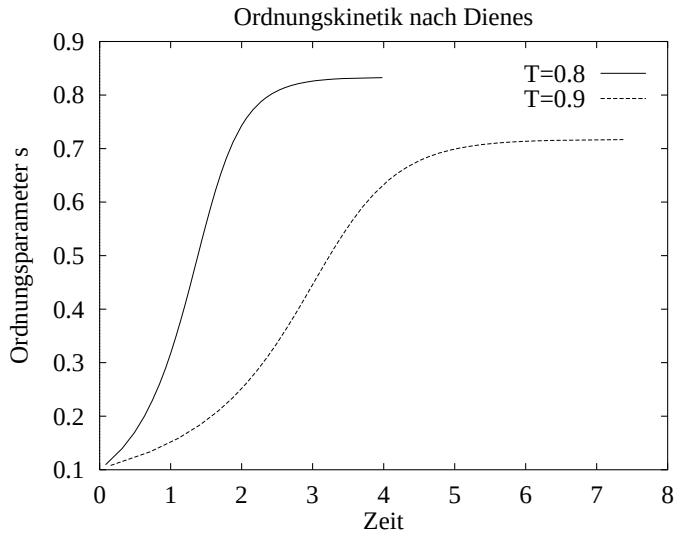



Abbildung 6.9: Durch Integration der kinetischen Gleichung gewonnener Verlauf der Ordnungseinstellung in der B2-Struktur

anschließend einem Wachstum der Ordnungsdomänen und schließlich einem Vergröberungsstadium der aneinanderstoßenden Domänen, der als Ostwaldreifung bezeichnet wird (Abb. 6.10). Allerdings ist es nicht in jedem Fall möglich, diese drei Stadien sauber zu trennen, häufig überlappen sie zeitlich. Zudem spielt im Fall der Ordnungsumwandlung auch die homogene Ordnungseinstellung möglicherweise eine Rolle.

Die Keimbildung wurde schon im Abschnitt über Erstarrung von Schmelzen behandelt. Wir hatten

$$\Delta F(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_V + 4\pi r^2 \tilde{E}_{o/u} \tag{6.22}$$

was einen kritischen Keimradius

$$r^* = \frac{2\tilde{E}_{o/u}}{\Delta f_V} \tag{6.23}$$

und eine Barrierenhöhe

$$\Delta F^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\tilde{E}^3_{o/u}}{\Delta f_V^2} \tag{6.24}$$

ergibt. Die Zahl von Keimen mit $r = r^*$ kann dann abgeschätzt werden zu

$$N^* = N_0 \exp -\frac{\Delta F^*}{kT}. \tag{6.25}$$

($N_0$ Zahl der Atome pro Volumen.)

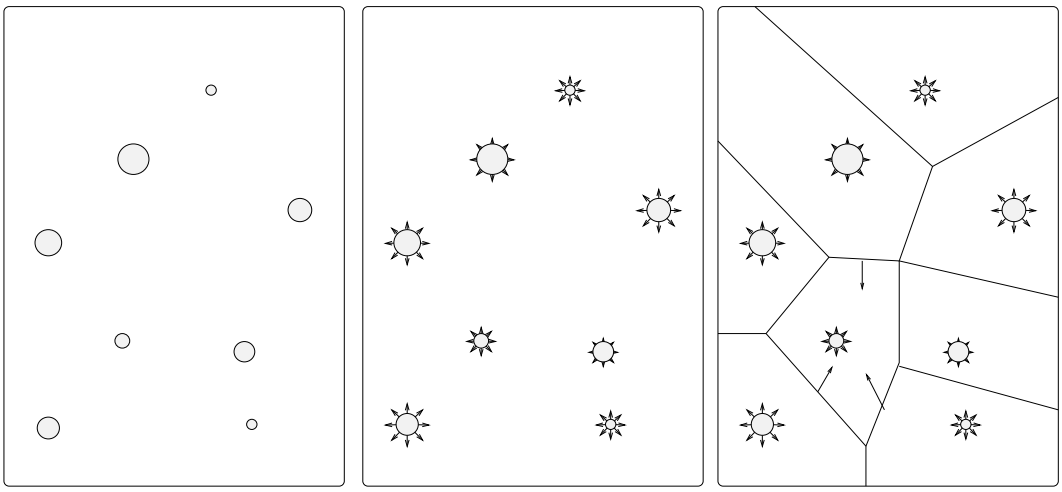



Abbildung 6.10: Schematischer Verlauf der Ordnungseinstellung: Keimbildung an vielen Stellen, Wachstum der Ordungsdomänen, bis sie aneinanderstoßen, Ostwaldreifung zur Verminderung der gesamten APB-Energie

Haben sich erst einmal Keime gebildet, so wachsen diese in die ungeordnete Matrix hinein. Die Kinetik dieses Wachstumsprozesses wird im Modell von Johnson und Mehl in folgender Weise beschrieben:

wir bezeichnen mit

- $X$ den geordneten Volumenbruchteil,
- $N$ die Zahl vorhandener Keime pro Volumen,
- $v$ die Geschwindigkeit der Grenzfläche,
- $V$ das mittlere Volumen jedes Keims.

Dann ist

$$\begin{aligned} dV &= 4\pi r^2 dr = 4\pi v^3 t^2 dt \\ dX &= 4\pi v^3 N t^2 dt(1-X) \\ \Rightarrow \log(1-X) &= -\frac{4}{3}\pi v^3 N t^3 \\ X &= 1-\exp(-\frac{4}{3}\pi v^3 N t^3) \end{aligned} \tag{6.26}$$

Der zeitliche Verlauf hat, wie im Modell der homogenen Ordnungseinstellung, einen s-förmigen Verlauf (Abb. 6.11) mit einer Halbwertszeit

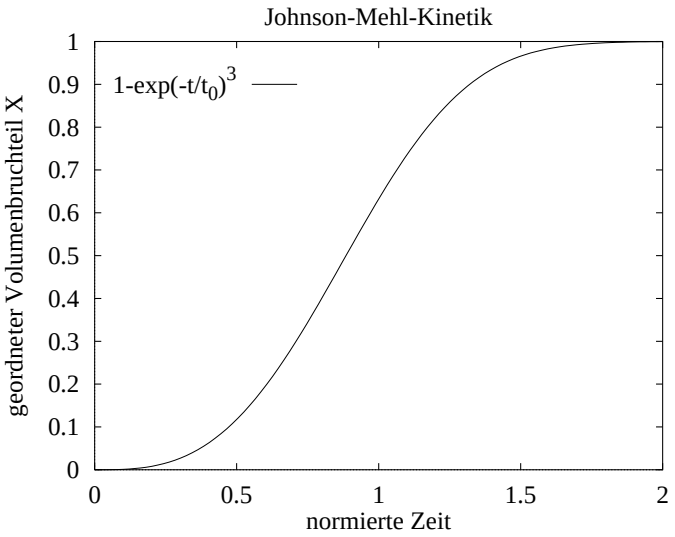



Abbildung 6.11: Zeitlicher Verlauf der Ordnungseinstellung nach Johnson und Mehl

$$t_{1/2} = (\log 2)^{1/3}(\frac{4}{3}\pi N)^{-1/3} \cdot \frac{1}{v} \tag{6.27}$$

Die Geschwindigkeit der Grenzfläche hängt zweifach von der Temperatur ab: zum einen nimmt die Sprungrate der Atome (der Diffusionskoeffizient) exponentiell mit $1/T$ ab:

$$v \propto \exp -\frac{E_{act}}{kT},$$

zum anderen wächst die treibende Kraft, die bei der Umwandlung gewonnene freie Engergie mit fallender Temperatur

$$v \propto \Delta F \propto T_0 - T,$$

so daß sich schematisch folgender Verlauf ergibt:

Die Geschwindigkeit ist also für eine mittlere Unterkühlung maximal, die Halbwertszeit für die Ordnungseinstellung dementsprechend minimal.

### 6.5.3 Ostwaldreifung

Ist der ganze Kristall geordnet ($X = 1$), enthält er noch immer eine große Zahl von Antiphasengrenzen. Es kann also die freie Energie weiter vermindert werden, wenn diese vernichtet werden, wenn also die Domänen wachsen. Die Kinetik dieses Wachstums (große auf Kosten von kleinen) wird als Ostwaldreifung bezeichnet.

Ist $r$ wieder der (mittlere) Domänenradius, so ist die gesamte in APB gespeicherte Energie

$$E_{APB} = \tilde{E}_{APB} \cdot 4\pi r^2 \cdot N$$

Das gesamte Volumen ist

$$V = N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3,$$

die Energie pro Volumen

$$\begin{aligned} \frac{E_{APB}}{V} &= \tilde{E}_{APB} \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} \\ &= 3\tilde{E}_{APB} \cdot \frac{1}{r} \end{aligned} \tag{6.28}$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit $\dot{r}$ sei $\frac{E_{APB}}{V}$ proportional

$$\dot{r} = 3\alpha \tilde{E}_{APB} \cdot \frac{1}{r}$$

so daß sich ergibt

$$r^2 - r_0^2 = 6\alpha \tilde{E}_{APB} \cdot t \tag{6.29}$$

## 6.6 Experimentelle Methoden zum Nachweis von Ordnungsvorgängen

Die Standardmethode zum Nachweis von Überstrukturen ist die Röntgenbeugung: In einem geordneten Kristall treten sogenannte Überstrukturreflexe auf, da die Auslöschungsregeln für das zugrundeliegende Gitter nicht mehr erfüllt sind. Für einen nicht perfekt geordneten Kristall läßt sich die Intensität der Überstrukturreflexe berechnen, wie hier am Beispiel der $L1_2$-Struktur gezeigt werden soll:

Strukturamplitude:

$$\psi(h,k,l) = \sum_i f_i \exp 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i) \tag{6.30}$$

($f_i$: Formfaktor des Atoms am Platz i). Die Plätze in der Einheitszelle sind teils mit A, teils mit B besetzt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega}A_\alpha &= \frac{1+3s}{4} \\ \frac{1}{\Omega}A_\beta &= \frac{1-s}{4} \\ \frac{1}{\Omega}B_\alpha &= \frac{3(1-s)}{4} \\ \frac{1}{\Omega}B_\beta &= \frac{3+s}{4} \end{aligned} \tag{6.31}$$

Daraus folgt für den mittleren Formfaktor des Eckplatzes in der Einheitszelle

$$f_1 = f_A \frac{1+3s}{4} + f_B \frac{3(1-s)}{4} \tag{6.32}$$

und für den Flächenmittenplatz

$$f_2 = f_A \frac{1-s}{4} + f_B \frac{3+s}{4} \tag{6.33}$$

Die Gesamtamplitude ist dann

$$\begin{aligned} \psi(h,k,l) = \quad & f_A \frac{1+3s}{4} + f_B \frac{3(1-s)}{4} \\ + \quad & (f_A \frac{1-s}{4} + f_B \frac{3+s}{4}) \exp i\pi(h+k) \\ + \quad & (f_A \frac{1-s}{4} + f_B \frac{3+s}{4}) \exp i\pi(h+l) \\ + \quad & (f_A \frac{1-s}{4} + f_B \frac{3+s}{4}) \exp i\pi(k+l) \end{aligned} \tag{6.34}$$

Man muß nun zwei Fälle unterscheiden: Sind $h, k, l$ alle gerade oder alle ungerade, sind alle Exponentialfunktionen $= +1$, somit

$$\begin{aligned} \psi(h,k,l) &= \frac{1}{4} f_A (1+3s+3(1-s)) + \frac{1}{4} f_B (3(1-s)+3(3+s)) \\ &= f_A + 3 f_B \end{aligned} \tag{6.35}$$

Sind $h, k, l$ gemischt, sind zwei ExponentialfFunktionen $= -1$, eine $= +1$,

$$\begin{aligned} \psi(h,k,l) &= \frac{1}{4} f_A (1+3s-(1-s)) + \frac{1}{4} f_B (3(1-s)-(3+s)) \\ &= (f_A - f_B) \cdot s \end{aligned} \tag{6.36}$$

also für $s = 0$

$$\psi(h,k,l) = 0, \tag{6.37}$$

für $s = 1$ maximal. Die Intensität der Überstrukturreflexe ist $|\psi|^2 \propto s^2$, stellt also ein direktes Maß des Ordnungsgrades dar.

Man erkennt in einer Diffraktometeraufnahme deutlich, daß in der geordneten Struktur neue schwächere Reflexe auftauchen. Weiter sieht man, daß die Reflexe deutlich breiter sind als die Matrixreflexe. Dies kann man leicht verstehen, wenn man sich klar macht, wie die Bragg-Bedingung entsteht:

Bei $\Delta x = n\lambda$ findet konstruktive Interferenz statt. Weicht der Einfallwinkel leicht ab, erhält man einen Extra-Gangunterschied $\varepsilon$, der sich irgendwann zu $\lambda/2$ aufaddiert, so daß man destruktive Interferenz erhält. Ist der Kristall jedoch endlich, wird für kleine Winkelabweichungen $\Delta x = (n + 1/2)\lambda$ nicht erreicht, die

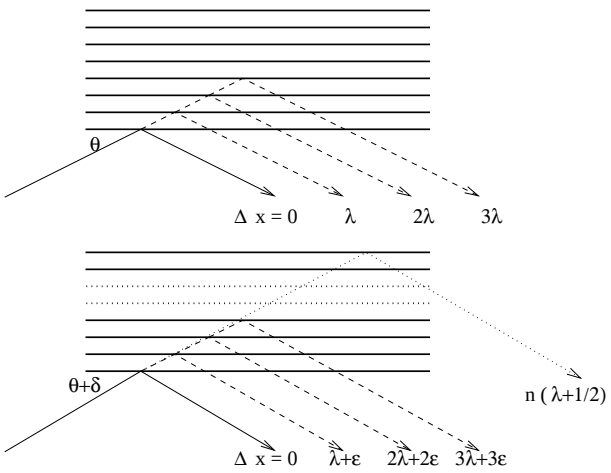



Abbildung 6.12: Herleitung der Scherrerformel

Auslöschung ist nicht perfekt und man findet in einem gewissen Winkelbereich noch gestreute Intensität (Abb. 6.12. Eine quantitative Formulierung führt auf die sog. Scherrer-Formel

$$\tau = 0.9 \frac{\lambda}{\beta_\tau \cos\theta} \tag{6.38}$$

($\tau$ Domänengröße, $\beta_\tau$ Peakbreite (in der Auftragung gegen $2\,\Theta$), $\theta$ Braggwinkel, $\lambda$ Wellenlänge).

Für die Matrixreflexe ist der Bereich kohärenter Streuung die Korngröße, für die Überstrukturreflexe die Domänengröße.

In der gezeigten Kurve beträgt die Domängröße etwa 8nm. Die Korngröße läßt sich aus der Peakbreite nicht ermitteln, da die Körner so groß sind, daß die Peakweite durch andere Parameter gegeben ist. Verkleinert man die Domängröße immer weiter, würden wir irgendwann einen nur noch nahgeordneten Kristall erhalten. Zugleich würden die Ordnungsrefelxe immer flacher und breiter — man bezeichnet diese Art der Röntgenstreuung als diffuse Röntgenstreuung. Dies ist die Standardmethode, Nahordnung nachzuweisen; die Intensität der diffusen Röntgenstreuung ist proportional zu den jeweiligen Nahordnungsparametern. Experimentell benötigt man hierfür allerdings stärkere Röntgenquellen und empfindliche Detektoren.

Eine weitere Methode, Ordnung nachzuweisen, besteht in der Messung der Umwandlungswärme, z.B. im DSC. Wie schon früher erwähnt, wird bei einer Phasenumwandlung erster Ordnung latente Wärme freigesetzt (oder muß aufgebracht werden). Die Energie steckt, wie gezeigt, im wesentlichen in den Paarbindungen.

$$E = E_0 + \varepsilon N_{AB} \tag{6.39}$$

Sinkt nun der Ordnungsgrad, verringert sich die Zahl von AB-Bindungen, was sich in der DSC-Kurve in einem Abweichen von der Basislinie für $T < T_c$ zeigt.

Eine weitere Nachweismethode ist die Messung des elektrischen Widerstands. Aus der Quantenmechanik wissen wir, daß die Streuung der Elektronen an den Abweichungen von der Periodizität des Kristallgitters stattfindet. Diese setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

- aus den Gitterschwingungen

$$\rho_{Phonon} \propto T \qquad \text{für} \quad T >> \Theta_{Debye} \tag{6.40}$$

- den Fehlstellen im Kristall

$$\rho_{Defekt} = const. \tag{6.41}$$

($\rho_{Defekt}$ ist, sofern die Anordnung der Defekte T-unabhängig ist, temperaturunabhängig.

Findet nun eine Ordnungseinstellung statt, wird aus der statistischen Verteilung der B-Atome eine periodische Anordnung; der Widerstand sinkt stark ab. [1]

[1] Nahordnung kann zu einem Anstieg des Widerstands führen. (Streuung an APB)

# Kapitel 7

# Entmischung

In der Behandlung der Thermodynamik von Legierungen war schon mehrfach das Problem der Koexistenz mehrerer Phasen in einer Legierung aufgetaucht. Während die Thermodynamik nur die Gleichgewichte beschreibt (d.h. den Zustand einer Legierung nach unendlich langer Glühzeit), soll in diesem Abschnitt der Weg hin zum Gleichgewicht diskutiert werden.

Es gibt unterschiedliche Arten, die verschiedenen Entmischungsreaktionen zu klassifizieren. Zunächst unterscheiden wir nach Art des Keimbildungsprozesses: findet die Keimbildung im Volumen statt, sprechen wir von homogener, sonst von heterogener Keimbildung. Damit eng verknüpft ist die Unterscheidung zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Entmischung: letztere bezeichnet Entmischungsvorgänge, die an einer laufenden Reaktionsfront stattfinden.

Bei homogener Entmischung werden zwei Bereiche unterschieden - bei niedriger Übersättigung findet die Entmischung durch Bildung von Keimen mit Konzentrationen nahe der Gleichgewichtskonzentration statt, bei hoher Übersättigung können sich spontan jegliche Konzentrationsfluktuationen aufschaukeln, was als spinodale Entmischung bezeichnet wird.

Die Unterscheidung zwischen spinodaler Entmischung und KBW wird klarer, wenn man den im Kapitel über Diffusion eingeführten thermodynamischen Faktor noch einmal betrachtet:

$$\tau = \frac{\partial \log a}{\partial \log \nu_B} = \nu_B \frac{\partial \mu}{\partial \nu_B} = \nu_A \cdot \nu_B \frac{\partial^2 f}{\partial \nu_B^2} \tag{7.1}$$

Er ändert sein Vorzeichen demnach genau an den Wendepunkten der Dichte der freien Enthalpie.

Bei $\tau < 0$ findet eine Bergaufdiffusion statt, d.h. daß, wie man an der Skizze sieht, jede noch so kleine Fluktuation der Konzentration mit einem Gewinn an freier Energie verknüpft ist. Außerhalb der Spinodalen jedoch muß ein gewisser

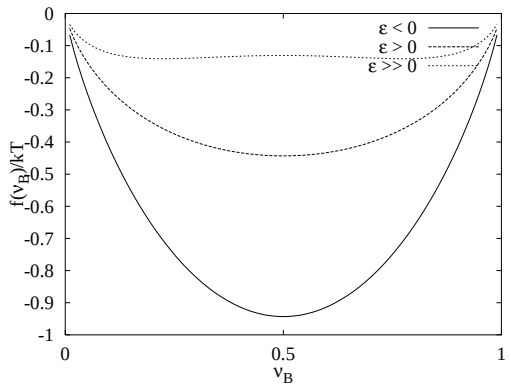



Abbildung 7.1: Die Dichte der freien Enthalpie der B-Atome im Modell der regulären Lösung für die gleichen Größen der Paarvertauschungsenergie $\varepsilon$ wie in Abb. (5.5)

Konzentrationshub aufgebracht werden, um freie Energie zu gewinnen.

Zunächst soll jedoch die

## 7.1 Entmischung durch Keimbildung und Wachstum

diskutiert werden:

### 7.1.1 Keimbildung

Für die Bildung eines überkritischen kugelförmigen Keims mit Radius $R$ muß zunächst soviel Energie freigesetzt werden, daß die Energie der gebildeten Grenzfläche kompensiert wird:

$$\Delta F_{ges.} = -\frac{4\pi}{3} R^3 \cdot \Delta f_V + 4\pi R^2 \cdot \tilde{E}_{\alpha\beta} \tag{7.2}$$

Hinzu kommt häufig noch ein elastischer Beitrag, der die Keimbildung ebenfalls erschwert:

$$\Delta F_{ges.} = \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot (-\Delta f_V + \Delta f_{elast.}) + 4\pi R^2 \cdot \tilde{E}_{\alpha\beta} \tag{7.3}$$

Zunächst soll der Gewinn an chemischer freier Energiepro Volumen, $\Delta f_V$ abgeschätzt werden, wenn die Keimbildung beginnt: es ist

$$F = \mu_A^\alpha A_\alpha + \mu_A^\beta A_\beta + \mu_B^\alpha B_\alpha + \mu_B^\beta B_\beta \tag{7.4}$$

($A_{\alpha/\beta}$, $B_{\alpha/\beta}$ die Anzahl von $A$,$B$-Atomen in den zwei Phasen $\alpha$, $\beta$, $\mu_X^y$ ihre entsprechenden chemischen Potentiale)

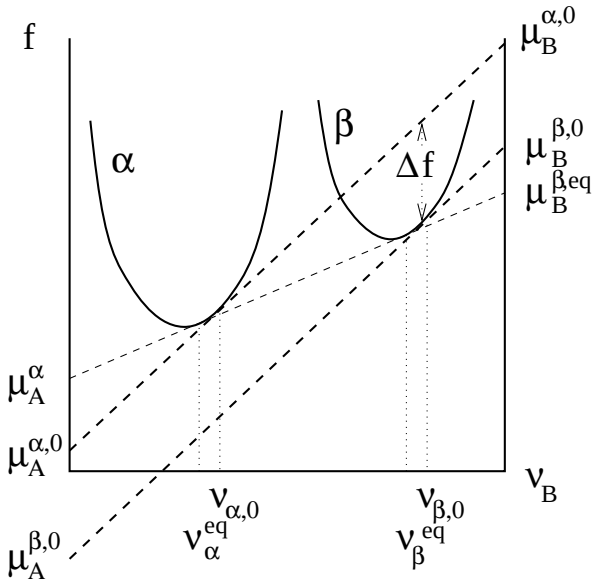



Abbildung 7.2: Freie Enthalpie $\Delta f$ für die Bildung eines $\beta$-Keims in einer übersättigten $\alpha$-Matrix der Ausgangszusammensetzung $\nu_{\alpha,0}$. Man beachte, daß der Keim zunächst eine etwas von der Gleichgewichtszusammensetzung $\nu_\beta^{eq}$ abweichende Konzentration $\nu_{\beta,0}$ hat.

Vor der Bildung des Keims sind alle Atome in der $\alpha$-Phase der Zusammensetzung $\nu_0$,

$$F_0 = \mu_A^{\alpha,0} A_\alpha^0 + \mu_B^{\alpha,0} B_\alpha^0 \tag{7.5}$$

Nun scheiden sich $N_\beta$ Atome in der $\beta$-Phase aus (jedoch so wenige, daß sich die Zusammensetzung der $\alpha$-Phase nur vernachlässigbar ändert). Dies ändert die freie Energie um

$$\begin{aligned}
\Delta F &= F_1 - F_0 \\
&= \mu_A^{\alpha,0}(A_\alpha^0 - A_\beta) + \mu_A^\beta A_\beta + \mu_B^{\alpha,0}(B_\alpha^0 - B_\beta) + \mu_B^\beta B_\beta - \mu_A^{\alpha,0} A_\alpha^0 + \mu_B^{\alpha,0} B_\alpha^0 \\
&= (\mu_A^\beta - \mu_A^{\alpha,0}) A_\beta + (\mu_B^\beta - \mu_B^{\alpha,0}) B_\beta \\
&= N_\beta[(\mu_A^\beta - \mu_A^{\alpha,0})(1-\nu_\beta) + (\mu_B^\beta - \mu_B^{\alpha,0})\nu_\beta]
\end{aligned} \tag{7.6}$$

$\Delta f_V = \Delta F / N_\beta$ wird bei der Konzentration $\nu_{\beta,0}$ maximal, bei der

$$\mu_A^{\alpha,0} - \mu_A^{\beta,0} = \mu_B^{\alpha,0} - \mu_B^{\beta,0} \tag{7.7}$$

ist, d.h. wenn der Keim eine Zusammensetzung hat, in der die Tangente an $f_\beta$ parallel zu der an $f_\alpha$ in $\nu_0$ ist. Diese weicht etwas von der Gleichgewichtskonzentration $\nu_\beta^{eq.}$ ab.

Nehmen wir jedoch an, daß sich Keime der Gleichgewichtszusammensetzung $\nu_\beta^{eq.}$ bilden, läßt sich $\Delta f_V$ abschätzen, da dort

$$\mu_{A/B}^\alpha = \mu_{A/B}^\beta \tag{7.8}$$

ist, zu

$$\begin{aligned}\Delta f_V &= (\mu_A^\alpha - \mu_A^{\alpha,0})(1-\nu_\beta^{'eq}) + (\mu_B^\alpha - \mu_B^{\alpha,0})\nu_\beta^{'eq} \\ &= -kT[\log \frac{a_A^{\alpha,0}}{a_A^{\alpha,eq.}} \cdot (1-\nu_\beta^{'eq}) + \log \frac{a_B^{\alpha,0}}{a_B^{\alpha,eq.}} \cdot \nu_\beta^{'eq}]. \end{aligned} \tag{7.9}$$

Das heißt, die Kenntnis des Verlaufs der freien Energie der $\alpha$-Phase und der Konzentration der ausgeschiedenen Phase ergibt die treibenden Kräfte.

Ist die Übersättigung gering, $\nu_\alpha^{eq.} \approx \nu_{\alpha,0}$, kann $\Delta f_V$ aus der Skizze abgeschätzt werden durch Anwendungen des Strahlensatzes:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta f_V}{\mu_B^{\alpha,eq.} - \mu_B^{\alpha,0}} &\approx \frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{1-\nu_\alpha} \\ \Delta f_V &\approx \frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{1-\nu_\alpha}(\mu_B^{\alpha,eq.} - \mu_B^{\alpha,0}) \\ &= -kT\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{1-\nu_\alpha} \log \frac{a_B^{\alpha,0}}{a_B^{\alpha,eq.}} \end{aligned} \tag{7.10}$$

Ist die Randlöslichkeit sehr gering, ist $a_B \approx \nu_B$, also

$$\Delta f_V \approx kT\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{1-\nu_\alpha} \log \frac{\nu_B^{\alpha,0}}{\nu_B^{\alpha,eq.}} \tag{7.11}$$

Im Modell der regulären Lösung ist

$$\mu_B^\alpha = \frac{Z}{2}\varepsilon_{BB} + Z\varepsilon(1-\nu_\alpha)^2 + kT\log\nu_\alpha$$

also

$$\begin{aligned}\Delta f_V^{reg.} &\approx \frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{1-\nu_\alpha}(Z\varepsilon((1-\nu_{\alpha,0})^2 - (1-\nu_{\alpha,eq.})^2) + kT\log\frac{\nu_{\alpha,0}}{\nu_{\alpha,eq.}}) \\ &\approx -2Z\varepsilon(\nu_\beta - \nu_\alpha)(\nu_{\alpha,0} - \nu_{\alpha,eq.}) + kT\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{1-\nu_\alpha}\log\frac{\nu_{\alpha,0}}{\nu_{\alpha,eq.}} \end{aligned} \tag{7.12}$$

Die Grenzflächenenergie $\tilde{E}_{\alpha\beta}$ kann etwa im Beckerschen Modell ermittelt werden (Abb. 7.3). Dort wird angenommen, daß zwei Kristalle aus nur reiner $\alpha$- (Energie $E_1$) bzw. reiner $\beta$-Phase (Energie $E_2$) zerschnitten werden und mit $\alpha-\beta$-Grenzfläche wieder zusammengefügt werden (Energie $E_3$). Durch Abzählen von Bindungen ($n$ Bindungen pro Flächeneinheit) bekommt man

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2E_3 - E_1 - E_2 \\ &= 2n[\varepsilon_{AA}(1-\nu_\alpha)(1-\nu_\beta) + \varepsilon_{BB}\nu_\alpha\nu_\beta + \varepsilon_{AB}(\nu_\alpha(1-\nu_\beta) + (1-\nu_\alpha)\nu_\beta] \\ &\quad -n[\varepsilon_{AA}(1-\nu_\alpha)^2 + \varepsilon_{BB}\nu_\alpha^2 + 2\varepsilon_{AB}(\nu_\alpha(1-\nu_\alpha)] \\ &\quad -n[\varepsilon_{AA}(1-\nu_\beta)^2 + \varepsilon_{BB}\nu_\beta^2 + 2\varepsilon_{AB}(\nu_\beta(1-\nu_\beta)] \\ &= 2n\varepsilon(\nu_\alpha - \nu_\beta)^2 \end{aligned} \tag{7.13}$$

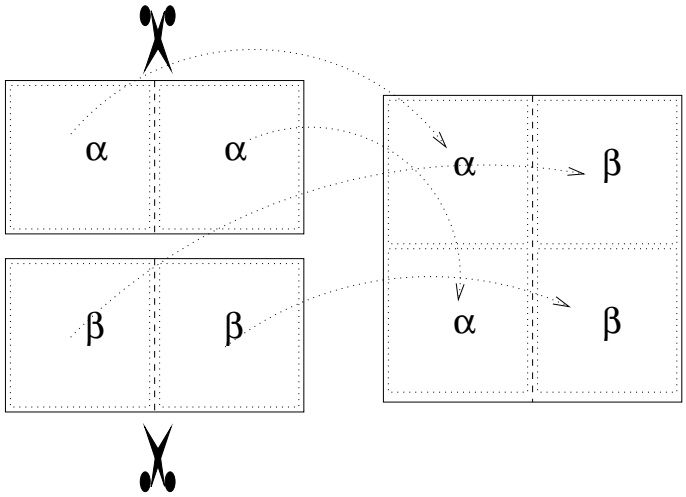



Abbildung 7.3: Konstruktion des Beckerschen Grenzflächenmodells. Ein $\alpha$- und ein $\beta$-Kristall werden aufgeschnitten und „über Kreuz“ wieder zusammengefügt. Abzählen der Bindungen liefert einen Ausdruck für die Grenzflächenenergie.

Setzen wir $a^2$ als Fläche pro Atom ((100)-Fläche im einfach kubischen Gitter) so ist die Gesamtfläche der Grenze $A = 2na^2$

$$\tilde{E}_{\alpha\beta} = \frac{\Delta E}{A} = \frac{\varepsilon}{a^2}(\nu_\alpha - \nu_\beta)^2 \tag{7.14}$$

Der Beitrag der elastischen Verzerrung zur Gesamtenergie soll hier nur angegeben werden, da die notwendigen Voraussetzungen für eine Herleitung (Elastizitätstheorie) hier noch nicht gegeben ist:

$$\Delta f_{elast.} = \frac{\hat{E}}{1-\nu}\delta^2(\nu_\alpha - \nu_\beta)^2\phi(\frac{c}{b}) \tag{7.15}$$

wobei $\hat{E}$ der Elastizitätsmodul der $\alpha$-Phase ist, $\nu$ die Querkontraktionszahl, $\delta$ der misfit-parameter (Änderung der Gitterkonstanten bei Zulegieren von $B$) und $\phi(x)$ eine Funktion des Achsverhältnisses der ausgeschiedenen Teilchen. Die elastische Verzerrung eines einzelnen Teilchens wird um so kleiner, je weiter man von der Kugelgestalt abweicht, während die Minimierung der Grenzfläche die Kugelform begünstigt. Je nach Verhältnis beider Beiträge können so unterschiedliche Teilchenformen auftreten.

### 7.1.2 Wachstum

Nun soll untersucht werden, wie die einmal gebildeten Keime durch Diffusion wachsen, und wie durch das Wachstum langsam die vorhandene Matrixübersätti-

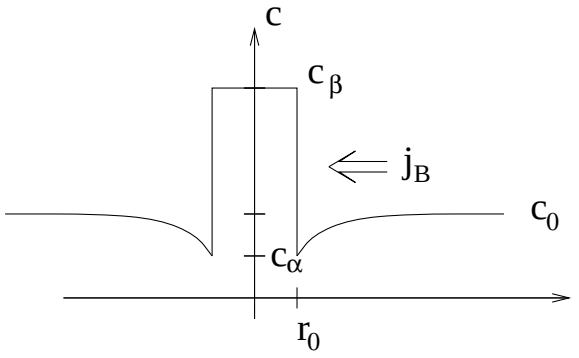



Abbildung 7.4: Diffusives Wachstum eines Keims mit Radius $r_0$.

gung abgebaut wird. Zunächst betrachten wir einen einzelnen Keim der Größe $r_0$ (Abb. 7.1.2). An seiner Grenze herrsche ein lokales Gleichgewicht, d.h. die Konzentration des Keims sei die Gleichgewichtskonzentration $c_\beta$, die der Matrix direkt am Keim $c_\alpha$. Weit vom Keim sei die Matrixkonzentration $c_0$.

Dann strömen B-Atome im Konzentrationsgradienten auf den Keim zu. Wir nehmen an, daß das Profil stationär sei und sich nur die Grenzfläche verschiebt. Die Diffusionsgleichung in Polarkoordinaten lautet

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\tilde{D}_B\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{7.16}$$

und hat die stationäre Lösung

$$c_B(r) = c_0 - (c_0 - c'_B)\frac{r_0}{r}. \tag{7.17}$$

Hieraus folgt der Strom an $B$-Atomen durch

$$j_B = -\tilde{D}_B\frac{\partial c}{\partial r} = -\tilde{D}_B\frac{r_0}{r^2}(c_0 - c'_B) \tag{7.18}$$

An der Grenzfläche des Teilchens bei $r_0$ ist also

$$j_B(r_0) = -\tilde{D}_B\frac{c_0 - c'_B}{r_0} \tag{7.19}$$

Das Volumen $V$ der Ausscheidung wächst durch die herausströmenden Atome ($\Omega$ ist das Atomvolumen)

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial t} &= -j_B \cdot 4\pi r_0^2\Omega \\ &= \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right) \\ &= 4\pi r_0^2\dot{r}_0 \\ \Rightarrow \qquad \dot{r}_0 &= -\Omega j_B \end{aligned} \tag{7.20}$$

$$= \Omega\tilde{D}_B\frac{c_0 - c'_B}{r_0} \tag{7.21}$$

$$\Rightarrow \quad r_0^2(t) - (r_0^*)^2 = \Omega\tilde{D}_B(c_0 - c'_B)\cdot t \tag{7.22}$$

Das gesamte ausgeschiedene Volumen ist

$$\begin{aligned} X(t) &= N(\frac{4}{3}\pi r_0^3) \\ &= N\frac{4}{3}\pi(\tilde{D}_B(c_0 - c'_B))^{3/2}\cdot t^{3/2} \end{aligned} \tag{7.23}$$

und entsprechend sinkt die Matrixkonzentration

$$\overline{c}(t) = c_0 - \frac{N}{V}\cdot c_\beta \cdot \frac{4}{3}\pi(\tilde{D}_B(c_0 - c'_B))^{3/2}\cdot t^{3/2} \tag{7.24}$$

### 7.1.3 Ostwaldreifung, Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie

Ist schließlich die Matrixübersättigung abgebaut, findet nur noch die Umlösung statt, die schon im Abschnitt über Ordnungskinetik besprochen wurde - große Teilchen wachsen auf Kosten kleiner und verringern damit die in Grenzflächen gespeicherte Energie.

Eine andere Sichtweise ist die über den Dampfdruck kleiner Teilchen: an einer gekrümmten Oberfläche sind die B-Atome schwächer gebunden als an einer geraden, d.h. das chemische Potential ist

$$\mu(r) = \mu_\infty + \frac{2\tilde{E}_{\alpha\beta}\Omega}{r} \tag{7.25}$$

($\Omega$ : Atomvolumen). Für verdünnte Legierungen ergibt sich daraus (da $\mu = \mu_o + kT\log\nu$ ist) die Konzentration

$$\begin{aligned} c(r) &= c_0 \exp\frac{2\tilde{E}_{\alpha\beta}\Omega}{kT\cdot r} \\ &\approx c_0(1 + \frac{2\tilde{E}_{\alpha\beta}\Omega}{kT\cdot r}) \end{aligned} \tag{7.26}$$

Nehmen wir an, daß die Teilchen mit Radien größer dem mittleren Radius wachsen, die anderen schrumpfen (und damit eine gewisse Übersättigung aufbauen), folgt

$$\overline{c}(t) = c_0(1 + \frac{2\tilde{E}_{\alpha\beta}\Omega}{kT\cdot\overline{r}}) \tag{7.27}$$

An der Grenzfläche eines Teilchens ist dann, da

$$\dot{r} = \Omega\tilde{D}_B(\overline{c} - c(r))\frac{1}{r} \tag{7.28}$$

ist,

$$\dot{r} = \Omega \tilde{D}_B c_0 \frac{2\tilde{E}_{\alpha\beta}\Omega}{kT}(\frac{1}{r\overline{r}} - \frac{1}{r^2}) \tag{7.29}$$

d.h. wie erwartet, wachsen Teilchen mit $r > \overline{r}$ und schrumpfen für $r < \overline{r}$. Dadurch wächst natürlich auch der mittlere Radius $\overline{r}$, aber, wie im folgenden gezeigt wird, mit einem einfachen Zeitgesetz. Außerdem gehorcht die Größenverteilung der Teilchenradien in diesem Stadium einfachen Skalengesetzen.

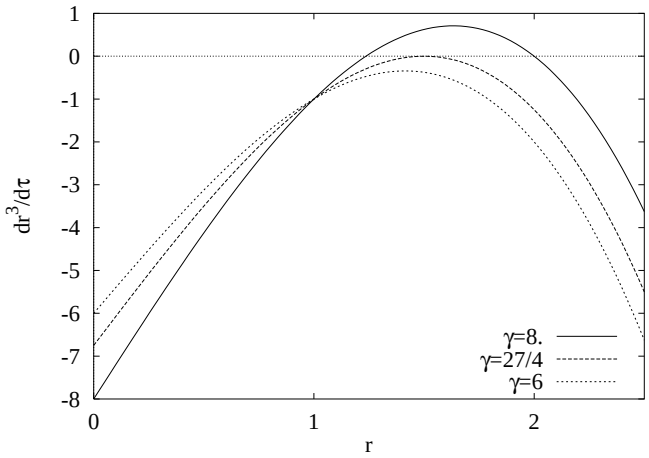



Abbildung 7.5: Die normierte Wachstumsrate nach Lifshitz, Slyozov und Wagner. Für $\gamma > 27/4$ hat sie Nullstellen, sonst nicht. Der korrekte Wert für $\gamma$ ist $\gamma = 27/4$, nur dort findet man das richtige asymptotische Verhalten.

Mit einer etwas komplizierten Umnormierung

$$\hat{r} = \frac{r(t)}{\overline{r}(t)} \tag{7.30}$$

$$x(t) = \frac{\overline{r}(t)}{\overline{r}(0)} \tag{7.31}$$

$$\overline{r}^3(0) = \frac{2\tilde{E}_{\alpha\beta}\Omega^2 \tilde{D}_B c_0}{kT} \tag{7.32}$$

$$\tau = 2 \cdot \log x(t) \tag{7.33}$$

$$\gamma = \frac{1}{x^2 \dot{x}} \tag{7.34}$$

wird diese Gleichung zu

$$\frac{\partial \hat{r}^3}{\partial \tau} = \gamma(\hat{r} - 1) - \hat{r}^3 \tag{7.35}$$

Da $\gamma < 0$ ist, hat das Polynom auf der rechten Seite der Differentialgleichung (Abb. 7.1.3) (und damit $\frac{\partial \hat{r}}{\partial \tau}$) je nach Wert von $\gamma$ folgende mögliche Verläufe

$\gamma < 27/4$ Hier ist $\frac{\partial \hat{r}^3}{\partial \tau}$ immer negativ, alle Teilchen verschwinden für lange Zeiten.

$\gamma = 27/4$ Hier hat die Funktion einen Berührungspunkt auf der $\tau$-Achse bei $\hat{r}_0$. Alle Teilchen mit $\hat{r} > \hat{r}_0$ laufen gegen $\hat{r}_0$, die anderen gegen 0.

$\gamma > 27/4$ Hier hat die Funktion zwei Schnittpunkte mit der $\tau$-Achse bei $\hat{r}_0$ und $\hat{r}_1$. Teilchen mit normierten Radien $\hat{r} > \hat{r}_0$ laufen gegen $r_0$, für $\hat{r} < \hat{r}_1$ von rechts, sonst von links.

Der letzte Fall ist nicht realisierbar, da hier unendlich viele Teilchen gegen $\hat{r}_0$ laufen. Da gleichzeitig der mittlere Radius (auf den $\hat{r}_0$ ja normiert ist) ständig anwächst, würde dies der Volumenerhaltung widersprechen. Das gleiche gilt für den zweiten Fall.

Im ersten Fall verschwinden alle Teilchen, **außer** wenn dieser für lange Zeiten asymptotisch in den zweiten Fall übergeht, also wenn

$$\gamma \to 27/4 \quad \text{für} \quad t \to \infty \tag{7.36}$$

ist.

Das heißt

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{x^2\dot{x}} \to 27/4 \\ x^2\dot{x} &= \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial t}x^3 \to \frac{4}{27} \qquad (7.37) \\ \Rightarrow x(t) &= \frac{\overline{r}(t)}{\overline{r}(0)} = (\frac{4}{9}t+1)^{1/3} \qquad (7.38) \end{aligned}$$

Der mittlere Radius läuft gegen ein $(t)^{1/3}$-Gesetz.

Weiter kann man zeigen (s. etwas Landau-Lifshitz, Bd. X, S. 462ff), daß die Größenverteilungsfunktion der Ausscheidungen asymptotisch gegen eine skalierte Funktion läuft

$$\begin{aligned} f(r,t)dr &= \phi(\hat{r},\tau)d\hat{r} \\ \phi(\hat{r},\tau) &= A \cdot \exp(-\tau)\psi(\hat{r}) \qquad (7.39) \\ \psi(\hat{r}) &= \frac{3^4 e\hat{r}^2 \exp(-\frac{1}{1-2\hat{r}/3})}{2^{5/3}(\hat{r}-3)^{7/3}(\frac{3}{2}-\hat{r})^{11/3}} \quad \text{für} \hat{r} < \frac{3}{2} \\ &= 0 \qquad \text{für} \hat{r} > \frac{3}{2} \qquad (7.40) \end{aligned}$$

Rechnet man dies auf die nicht normierten Funktionen zurück, ergibt sich

$$\begin{aligned} f(r,t) &= h(t) \cdot g(\frac{r}{\overline{r}}) \\ h(t) &= \frac{9}{4t} \qquad (7.41) \\ g(\frac{r}{\overline{r}}) &= a \cdot \psi(\hat{r}) \end{aligned}$$

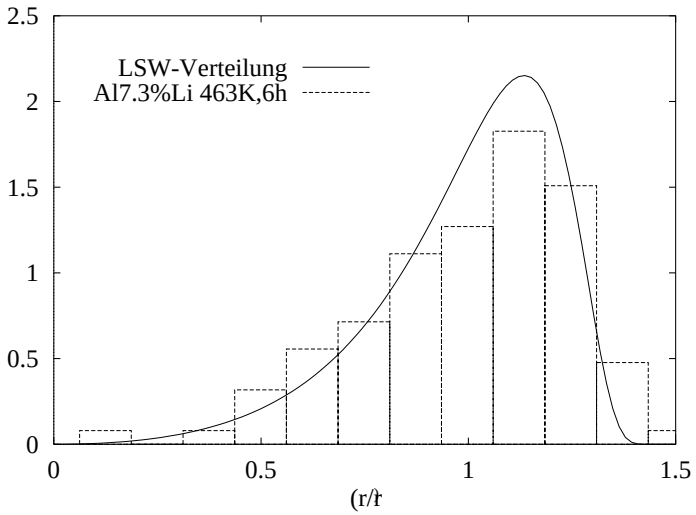



Abbildung 7.6: Die LSW-Verteilung zusammen mit experimentellen Daten der Entmischung einer Al-Li-Legierung.

Abb. 7.6 zeigt diese Verteilung zusammen mit experimentellen Daten, die in einem Entmischungsexperiment an einer Al-Li-Legierung gewonnen wurden. Hier scheiden sich $Al_3Li$-Teilchen mit $L1_2$-Struktur aus, die man aufgrund ihrer Überstruktur sehr gut elektronenmikroskopisch beobachten kann.

### 7.1.4 Clusterdynamische Beschreibung

Die etwas künstliche Beschreibung in drei Stadien kann man fallenlassen und stattdessen direkt die Evolution der Größenverteilung verfolgen.

Hierzu geht man zu einem diskreten Modell über; wir setzen voraus, daß alle Keime allein durch die Anzahl von B-Atomen gekennzeichnet sind (d.h. wir vernachlässigen Fluktuationen in Gestalt, Anordnung etc.). Sei $c(n,t)$ die (relative) Anzahl von Keimen mit $n$ $B$-Atomen. Dann ist

$$\dot{c}_n = c_{n+1}w(n+1 \to n) + c_{n-1}w(n-1 \to n) - c_n w(n \to n+1) - c_n w(n \to n-1) \tag{7.42}$$

die Entwicklungsgleichung für $c(n,t)$, vorausgesetzt daß Wachstum und Schrumpfung durch Hinzufügen/Entfernen einzelner $B-$Atome erfolgt.

Die Wachstumsrate ist

$$w(n \to n+1) = 2\pi r_n \tilde{D}_B \cdot c_1 := w_n^+, \tag{7.43}$$

falls das Wachstum diffusionskontrolliert ist. Die Schrumpfungsrate ergibt sich,

falls wir an der Grenzfläche ein lokales Gleichgewicht annehmen

$$w(n+1 \to n) = w(n \to n+1) \cdot \exp -\frac{F_n - F_{n+1}}{kT} := w^-_{n+1}. \tag{7.44}$$

$F_n$ ist die freie Enthalpie einer Ausscheidung aus $n$ Atomen. Im einfachsten Fall gilt

$$F_n = a \cdot n + b \cdot n^{2/3} \tag{7.45}$$

wobei $a < 0$ die freie Volumenenthalpie ist:

$$a = \frac{d^3}{4} \Delta f_V \tag{7.46}$$

und $b > 0$ die umnormierte Grenzflächenenergie

$$b = (\frac{9\pi}{4})^{1/3} d^2 \tilde{E}_{\alpha\beta} \tag{7.47}$$

Die Evolutionsgleichung für $c_n$ läßt sich umschreiben zu

$$\begin{aligned} \dot{c}_n &= (c_{n-1} wn - 1^+ - c_n w^-_n) - (c_n w^+_n - c_{n+1} w^-_{n+1}) \\ &= J(n-1 \to n) - J(n \to n+1) && (7.48) \\ &\approx -\frac{\partial J}{\partial n} && (7.49) \end{aligned}$$

also in Form einer Kontinuitätsgleichung.

Hier wurde der „Strom" an Teilchen von der Größe $n$ nach $n+1$

$$J(n \to n+1) = (c_n w^+_n - c_{n+1} w^-_{n+1}) \tag{7.50}$$

eingeführt. Mit den obigen Ausdrücken für die Wachstums- und Schrumpfungsraten läßt sich das umschreiben zu

$$\begin{aligned} J(n \to n+1) &= w^+_n \exp -\frac{F_n}{kT} (c_n \exp \frac{F_n}{kT} - c_{n+1} \exp \frac{F_{n+1}}{kT}) \\ &\approx w^+_n \exp -\frac{F_n}{kT} \frac{\partial}{\partial n} (c_n \exp \frac{F_n}{kT}) \\ &= w^+_n (\frac{\partial}{\partial n} c_n + \frac{c_n}{kT} \frac{\partial F_n}{\partial n}) && (7.51) \end{aligned}$$

Dies ergibt die sogenannte Zeldovichgleichung

$$\dot{c}_n \approx -\frac{\partial}{\partial n} w^+_n (\frac{\partial}{\partial n} c_n + \frac{c_n}{kT} \frac{\partial F_n}{\partial n}) \tag{7.52}$$

Der erste Term hat die Gestalt einer Diffusionsgleichung, der zweite einer Drift.

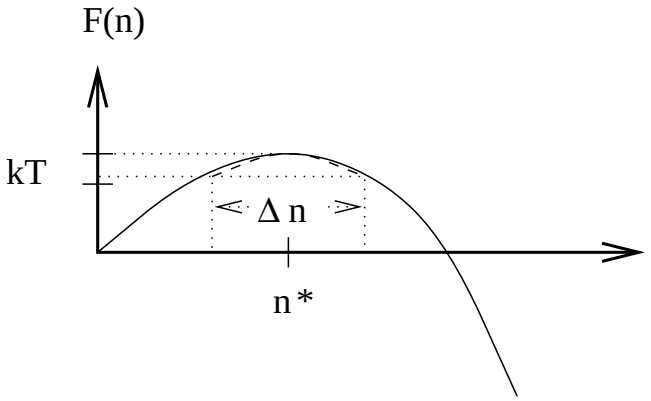



Abbildung 7.7: Freie Enthalpie eines Clusters aus n Atomen als Funktion seiner Größe. kT unterhalb des Maximums (kritische Größe) hat die Energie eine Breite $\Delta n = \frac{2}{\pi^{1/2} Z}$

Im Bereich der kritischen Keimgröße $n^*$ (d.h. bei $\frac{\partial F_n}{\partial n} = 0$) ist das Wachstum durch eine Art Diffusion im Raum der Teilchengrößen (d.h. es wachsen und schrumpfen Ausscheidungen in der Art einer Zufallsbewegung) gegeben. Haben sie jedoch eine Mindestgröße überwunden, wachsen sie deterministisch, der Driftterm dominiert.

Man kann noch versuchen, die stationäre Keimbildungsrate $J_s$, d.h. den Strom durch die kritische Keimgröße $n^*$, abzuschätzen. Eine relativ einfache Rechnung liefert

$$J_s = w^+(n^*) \cdot N \exp -\frac{F(n^*)}{kT} \cdot Z \tag{7.53}$$

$$Z^2 = -\frac{1}{2\pi kT} \frac{\partial^2 F_n}{\partial n^2}|_{n=n^*} \tag{7.54}$$

($N$ ist die Gesamtzahl an $B$-Atomen.

Die Größe $Z$ heißt Zeldovichfaktor.

Dies Ergebnis läßt sich deuten $w^+(n^*)$ ist die Wachstumsrate bei $n^*$, $N \exp -\frac{F(n^*)}{kT}$ die Anzahl kritischer Keime. $Z$ gibt an, daß kritische Keime sich auch wieder auflösen können.

Hierzu sehen wir noch einmal den Verlauf der freien Energie $F_n$ an (Abb.7.1.4): man entwickelt $F_n$ um die kritische Größe $n^*$

$$\begin{aligned} F(n) &\approx F(n^*) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \cdot (n - n^*)^2 \\ &= F(n^*) - \pi kT Z^2 (n - n^*)^2 \end{aligned} \tag{7.55}$$

$kT$ unterhalb der Barriere hat $F$ die Breite

$$\Delta n = \frac{2}{\sqrt{\pi} Z} \tag{7.56}$$

Ein random walk über diese Distanz braucht eine Zeit (die sog. Inkulationszeit)

$$w^* \tau \approx (\Delta n)^2,$$

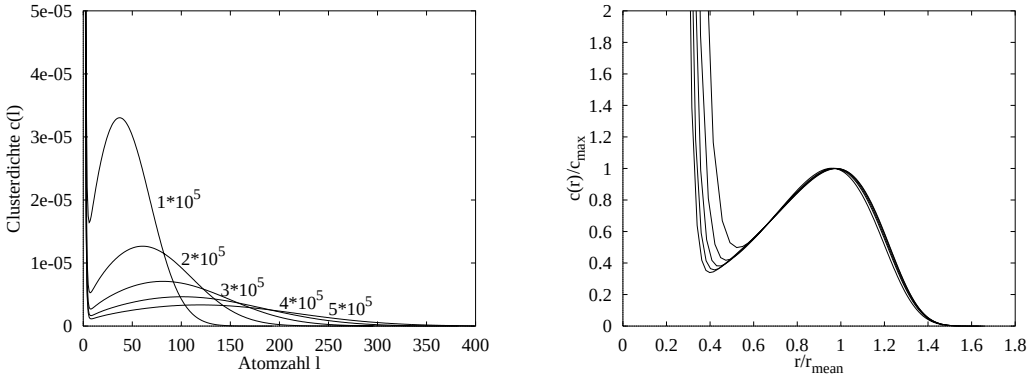



Abbildung 7.8: Ergebnis einer Integration des Clustermodells. Daten für Cu-10at%Co, T=800 K. Rechts: gleiche Daten, aber skaliert aufgetragen.

also

$$\tau \approx \frac{4}{\pi Z^2 w^*} \tag{7.57}$$

Die angegebenen Gleichungen kann man nun (entweder mit einem diskreten Modell oder in der Kontinuumsnäherung) numerisch integrieren (Abb. 7.8), und man findet hier

(a) die Keimbildungsphase in der Form des Übergangs von der metastabilen Verteilung zu stabilen Teilchen,

(b) den kritischen Radius als Minimum der Größenverteilung,

(c) das Verschwinden der Übersättigung,

(d) für späte Zeiten das von der LSW-Theorie vorhergesagte Skalenverhalten.

### 7.1.5 Experimentelle Untersuchungen zur Entmischung

Neben indirekten Verfahren (Widerstandsänderung, magnetische Verfahren) gilt es im wesentlichen vier Verfaheren, die frühen Stadien der Entmischung direkt zu untersuchen

- Elektronenmikroskopie
- Feldionenmikroskopie
- Neutronenstreuung
- Röntgen-Kleinwinkelstreuung

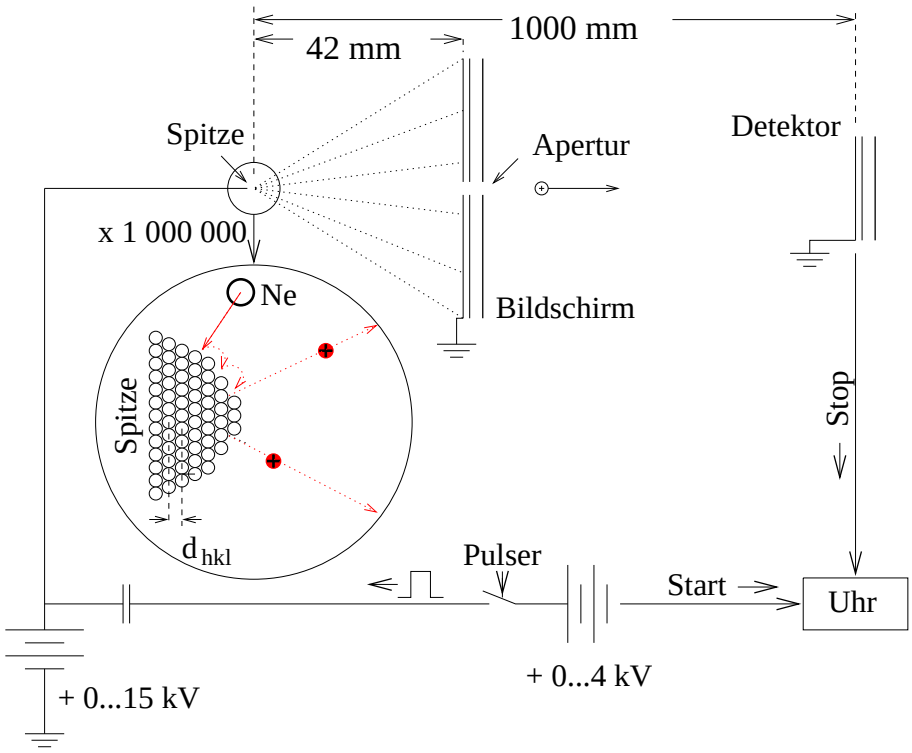



Abbildung 7.9: Aufbau eines Feldionenmikroskops mit Atomsonde: an der Spitze werden entweder Bildgasionen (Ne) ionisiert und damit ein stark vergrößertes Bild auf dem Schirm erzeugt, oder es werden durch Hochspannungspulse Atome aus der Spitze herausgerissen und in einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert.

Die Elektronenmikroskopie ist aus vorangehenden Kapiteln bekannt. Sie liefert genaue Information über Größe, Gestalt und Anordnung der entmischten Bereiche.

Die Feldionenmikroskopie liefert ähnliche Informationen, allerdings aus einem deutlich kleineren Volumen, dafür aber in Verbindung mit der Atomsonde chemische Analysen auf nm-Skalen. Im Feldionenmikroskop hat die Probe die Form einer extrem feinen Spitze (Krümmungsradius $10 - 100nm$). An diese Spitze legt man im Ultrahochvakuum eine Hochspannung an. Läßt man nun einen geringen Druck von (meist) Edel-)Gas in die UHV-Kammer, werden die Gasatome zunächst durch van-der-Waals-Kräfte zur Spitze hingezogen und dort ionisiert. Die Ionen werden nun von der Spitze radial wegbeschleunigt und treffen auf einen entfernten Schirm. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit an Kanten und Spitzen der Probe besonders hoch ist, erhält auf dem Leuchtschirm ein extrem stark vergrößertes Bild der Probenoberfläche (in einer Zentralprojektion).

In der zweiten Betriebsart löst man durch kleine Zusatzpulse auf der Hochspannung Atome aus der Spitze heraus und analysiert diese in einem Flugzeitmassenspektrometer. Indem man nur Atome durch ein kleines Loch im Leuchtschirm

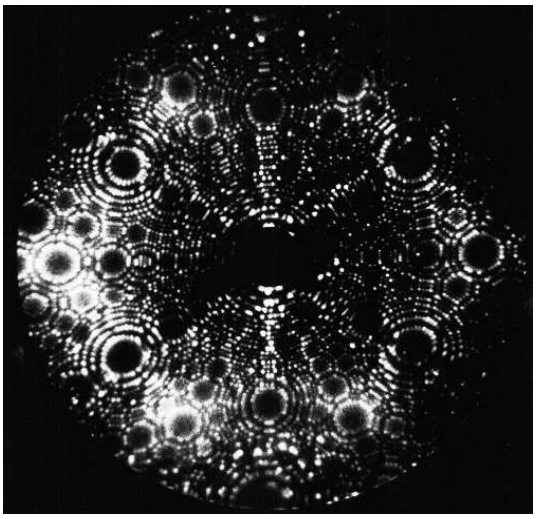


Abbildung 7.10: FIM-Bild einer Wolframspitze (8kV, Ne-Bildgas)

hindurchläßt, kann man diese chemische Analyse auf einen extrem kleinen Probenbereich (typisch 1nm) beschränken.

Mit Streumethoden hingegen analysiert man makroskopische Volumina und erhält nur Information über mittlere Größen.Hierbei werden Neutronen oder $\gamma$-Quanten von Inhomogenitäten des Gitteraufbaus in Winkel nahe dem Nullstrahl gestreut. Aus dem Maximum erhält man den mittleren Abstand der Inhomogenitäten (etwa Ausscheidungen), aus der Steigung der fallenden Flanke einen (geeignet gemittelten) Radius der Teilchen, und falls man die Streuintensität quantitativ auswertet, auch den ausgeschiedenen Volumenbruchteil.

Allerdings kann die Entmischung in realen Legierungen viel komplexer sein als bisher gezeigt:

So erfolgt in der Legierung $\underline{Al}Cu$ die Entmischung in die Gleichgewichtsphase, $\Theta$-$Al_2Cu$, die tetragonal und zur Matrix inkohärent ist über drei metastabile Zwischenstadien die als Guinier-Preston-Zonen erster Ordnung (GP I), zweiter Ordnung (GP II oder $\Theta''$) und $\Theta'$ bezeichnet werden. Diese sind technisch erwünscht, da sie die hohe Festigkeit des Duraluminiums bewirkt.Die Keimbildung findet zunächst Die GP I-Zonen sind $Cu$-Platten auf (200)-Ebenen des Wirtsgitters, die nur eine Atomlage dick sind. Wegen des hohen Atomgrößenunterschieds zwischen beiden Elementen gehen mit den GP I-Zonen starke Verzerrungen einher. Die GP II-Zonen entstehen hieraus durch periodische Stapelung von abwechselnd drei $Al$- und einer $Cu$-(200)-Ebene. An Versetzungen bildet sich dann nach längerer Wärmebehandlung die $\Theta''$-Phase, eine tetragonale Struktur, die als Grundebene noch die des fcc-Gitters hat und damit teilkohärent ist. Erst nach noch sehr viel längeren Glühzeiten bildet sich die stabile $\Theta$-Phase an Korngrenzen.

Ein zweites Beispiel für Abweichungen von den einfachen theoretischen Modellen, die oben dargestellt wurden, sind die elastischen Verzerrungen, die häufig ein langsameres Wachstum bis hin zur Schrumpfung der Teilchen bewirken, denn

elastisch ist eine homogene Teilchengröße günstiger, während chemisch die großen Ausscheidungen am günstigsten sind.Dies spielt technisch eine Rolle in den sogenannten Nickelbasis-Superlegierungen.

## 7.2 Spinodale Entmischung

Bei höherer Übersättigung / tieferer Unterkühlung ist keine Keimbildung für die Entmischung mehr nötig; es findet ein spontaner Zerfall statt, da die Legierung gegen alle Fluktuationen der Konzentration instabil wird. Dies ist im Bereich negativer Krümmung der Kurve der freien Energiedichte der Fall (s. Abb. 7), also wenn

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \nu_B^2} < 0 \tag{7.58}$$

ist. Hat man durch ein geeignetes Verfahren eine Legierung in diesem Konzentrationsbereich vorliegen, so hat jede kleine Konzentrationsfluktuation eine niedrigere freie Enthalpie als die Ausgangslegierung, denn die Sehne zwischen zwei beliebigen Konzentrationen in der Umgebung der Ausgangskonzentration liegt **unter** der Kurve der freien Enthalpie.

Eine andere Betrachtungsweise liefert der Rückgriff auf das Kapitel über Diffusion: der thermodynamische Faktor

$$\tau = \frac{\partial \log a_B}{\partial \log \nu_B}$$

läßt sich auch schreiben als

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{kT} \frac{\partial \mu_B}{\partial \log \nu_B} \\ &= \frac{\nu_B}{kT} \frac{\partial \mu_B}{\partial \nu_B} \\ &= \frac{\nu_A \nu_B}{kT} \frac{\partial^2 f}{\partial \nu_B^2} \end{aligned} \tag{7.59}$$

(Der letzte Faktor $\nu_A$ stammt von der Umrechnung auf intensive Größen, aus der sich $\mu_B = f(\nu_B) + \nu_A \frac{\partial f}{\partial \nu_B}$ ergab.)

Wie gezeigt wurde, kann der thermodynamische Faktor negativ werden, was zur Bergaufdiffusion, also zum spontanen Ansteigen (statt dem normalen Abklingen) von Konzentrationsfluktuationen führen. Die Bedingung, daß $\tau < 0$ ist, ist aber genau dann erfüllt, wenn die obige Gleichung 7.58 gilt. Beide Betrachtungen sind also gleichwertig.

Hier soll nun untersucht werden, **welche** Fluktuationen der Konzentration am schnellsten anwachsen, d.h. was für eine Mikrostruktur erwartet wird. Dazu führen

Cahn und Hilliard eine lokale freie Energiedichte $f(x) = f(\nu(x))$ (hier und im folgenden soll statt $\nu_B$ einfach immer $\nu$ benutzt werden) ein, so daß einem Konzentrationsprofil $\nu(x)$ eine freie Energie

$$F = \int f(x)dx \tag{7.60}$$

zugeordnet werden kann. Diese kann man sich zusammengesetzt denken aus einem Beitrag $f_0(\nu(x))$, der freien Energiedichte bei der Konzentration $\nu$, und einem als Gradientenenergie bezeichneten, $\kappa \cdot (\nabla\nu)^2$ .

Die Gradientenenergie entspricht einer Grenzflächenenergie, wie sie etwa im Beckerschen Modell hergeleitet wurde:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\alpha\beta} &= \frac{\varepsilon}{a^2}(\nu_\beta - \nu_\alpha)^2 \\ \Rightarrow \tilde{E}(x) &= \frac{\varepsilon}{a^2}(\nu(x - \nu_\alpha)^2 \\ &\approx \varepsilon(\frac{d\nu}{dx})^2 \end{aligned} \tag{7.61}$$

Damit wird die freie Energie

$$F[\nu, \frac{d\nu}{dx}] = \int (f_0(\nu(x)) + \kappa \cdot (\frac{d\nu}{dx})^2 dx \tag{7.62}$$

(Die Notation $F[\nu]$ bedeutet Abhängigkeit von einer Funktion statt von einer Variablen.)

Hinzu kommt gegebenenfalls ein Beitrag von elastischen Verzerrungen,

$$f_{elast.}[\nu] = \frac{\hat{E}}{1-\nu}\delta^2(\nu(x) - \overline{\nu})^2 \tag{7.63}$$

mit den gleichen Bezeichnungen wie in 7.15.

Gleichung 7.62 wird also

$$F[\nu, \nu'] = \int (f_0(\nu(x)) + f_{elast.}(\nu(x)) + \kappa \cdot (\nu')^2 dx, \tag{7.64}$$

wobei $\nu' = \frac{d\nu}{dx}$ gesetzt wurde. Nun wird sich im Sattelpunkt das Konzentrationsprofil $\nu(x)$ einstellen, für das $F[\nu]$ minimal wird, wobei die Nebenbedingung

$$\int (\nu(x) - \nu_0)dx = 0 \tag{7.65}$$

erfüllt sein muß (Erhaltung der Gesamtkonzentration — $\nu_0$ ist die Ausgangskonzentration). Dazu muß $\nu$ die Euler-Lagrange-Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial\nu}(f - \alpha(\nu(x) - \nu_0)) - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\nu'}(f - \alpha(\nu(x) - \nu_0)) = 0 \tag{7.66}$$

mit dem Lagrange-Multiplikator $\alpha$ erfüllen. Setzt man den Ausdruck für $f$ hier ein, folgt

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial \nu}(f_0 + f_{elast.}) - 2\kappa \frac{d^2\nu}{dx^2}. \tag{7.67}$$

Ohne Gradienten- und elastischen Term ist diese Bedingung

$$\alpha_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \nu} = \mu_B - \mu_A \tag{7.68}$$

d.h. im allgemeinen Fall ist $\alpha$ eine Verallgemeinerung des chemischen Potentials; die Diffusion wird den Gradienten von $\alpha$ folgen.

Daher setzt man für den Diffusionsstrom

$$j_B = -M_B \frac{\partial \alpha}{\partial x} \tag{7.69}$$

Die Beweglichkeit hängt wie vorher mit dem Diffusionskoeffizienten zusammen

$$M_B = \frac{D_B}{kT} c_B$$

Einsetzen von $\alpha$ ergibt

$$j_B = -M_B \left(\frac{\partial^2 (f_0 + f_{elast.}}{\partial \nu^2} \frac{\partial \nu}{\partial x} - 2\kappa \frac{\partial^3 v}{\partial x^3}\right) \tag{7.70}$$

Es gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = -\frac{1}{c_V} \frac{\partial}{\partial x} j_B$$

und man bekommt die *Cahn-Hilliard-Gleichung* (falls $M_B$ und $\kappa$ konzentrationsunabängig sind)

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = \frac{M_B}{c_V} \left(\frac{\partial^3 (f_0 + f_{elast.}}{\partial \nu^3} \left(\frac{\partial \nu}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 (f_0 + f_{elast.}}{\partial \nu^2} \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} - 2\kappa \frac{\partial^4 v}{\partial x^4}\right) \tag{7.71}$$

Sofern die dritte Ableitung genügend klein ist, kann der nichtlineare erste Term vernachlässigt werden, so daß die linearisierte Gleichung analysiert werden kann.

Wir betrachten eine kleine periodische Modulation der Ausgangskonzentration und sehen nach, ob diese zeitlich anwächst oder gedämpft wird. Dazu machen wir den Ansatz

$$\nu(x) = \nu_0 + \nu_k \exp(ikx + R(k)t) \tag{7.72}$$

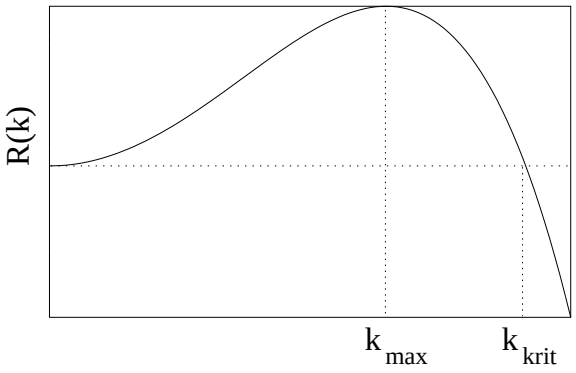



Abbildung 7.11: Der Wachstumsexponent $R(k)$, der sich für eine Fluktuation der Wellenzahl $k$ aus der linearisierten Cahn-Hilliard-Gleichung ergibt.

um eine Gleichung für $R(k)$ zu bekommen. $R(k)$ gibt an, wie schnell eine Fluktuation mit Wellenzahl $k$ anwächst oder gedämpft wird. Einsetzen in die linearisierte Gleichung 7.71 gibt

$$\begin{aligned} R(k) &= \frac{M_B}{c_V}(-k^2\frac{\partial^2(f_0+f_{elast.}}{\partial\nu^2} - 2\kappa k^4) \\ &= -\frac{M_B}{c_V}k^2\frac{\partial^2 f_0}{\partial\nu^2}(1+2\kappa\frac{k^2}{f_0''}+2\frac{\hat{E}}{1-\nu}\delta^2\frac{1}{f_0''}) \end{aligned} \tag{7.73}$$

was vor der Klammer mit dem thermodynamischen Faktor7.1 den chemische Diffusionskoeffizienten ergibt

$$R(k) = -\tilde{D}_B(1-\nu)k^2(1+2\kappa\frac{k^2}{f_0''}+2\frac{\hat{E}}{1-\nu}\delta^2\frac{1}{f_0''}) \tag{7.74}$$

ergibt.

Außerhalb der Spinodalen ($\tilde{D}_B > 0$) wird, wie erwartet, jede Fluktuation exponentiell gedämpft ($R(k) < 0$). Innerhalb der Spinodalen jedoch, ($\tilde{D}_B < 0$), gibt es Fluktuationen, die exponentiell anwachsen! Allerdings sorgt der zweite Term dafür, daß zu kurze Wellenlängen (große $k$) wieder gedämpft werden. Der dritte Term, der Anteil der elastischen Verzerrungen, sorgt schließlich dafür, daß spinodale Entmischung erst bei stark negativem $f_0''$ auftritt (Abb. 7.2).

$R(k)$ wächst daher an für $k < k_{max}$, wobei

$$k_{max} = (-\frac{f_0''}{4\kappa}(1+2\frac{\tilde{E}}{1-\nu}\frac{\delta^2}{f_0''}))^{1/4} \tag{7.75}$$

ist. Anschließend fällt $R(k)$ bis auf Null bei

$$k_{krit} = (-\frac{f_0''}{2\kappa}(1+2\frac{\tilde{E}}{1-\nu}\frac{\delta^2}{f_0''}))^{1/2} \tag{7.76}$$

und ist für $k > k_{krit}$ negativ. Fluktuationen wachsen also nur an für einen Längenbereich $1/k_{krit}-\infty$, kurzwelligere Fluktuationen werden gedämpft. Am schnellsten wächst die Fluktuation mit der Wellenlänge $1/k_{max}$.

Anders als in manchen Lehrbüchern behauptet, stehen für entscheidende Folgerungen der Cahn-Hilliard-Theorie experimentelle Beweise noch aus:

- das exponentielle Wachstum wird häufig nicht gefunden (eher Potenzgesetze)
- statt der konstanten Wellenlänge $k_{max}$ findet man ein Abnehmen der charakteristischen Wellenzahl in Streuexperimenten, also eine Vergröberung.

Der wesentliche Mangel der Theorie ist die Linearisierung, d.h.die Vernachlässigung höherer Ableitung in $f$ .

Allerdings ist es wohl unstrittig, daß es zwei Grenzfälle in der Entmischung gibt, die spinodale bei hoher Übersättigung und Keimbildung+Wachstum bei geringer. Sie unterscheiden sich durch das anfängliche Konzentrationsprofil: bei Keimbildung sollte sehr rasch die Endkonzentration erreicht sein, während in einem spinodalen Mechanismus die Konzentration langsam anwächst. Führt man eine numerische Integration der nicht linearisierten Cahn-Hilliard-Gleichung, findet man für den Bereich außerhalb der Spinodalen ein Anwachsen sehr scharf begrenzter Konzentrationsfluktuationen, die als Ausscheidungen bezeichnet werden könnten.

## 7.3 Diskontinuierliche Entmischung, Eutektoider Zerfall

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 findet diskontinuierliche Entmischung vor allem bei tiefen Temperaturen statt, wenn die Volumendiffusion schon stark verlangsamt ist.Bilden sich aber auf einer Korngrenze Ausscheidungen, so können sie durch Korngrenzdiffusion nur weiterwachsen, wenn die Korngrenze wandert und damit wie ein Rechen die B-Atome aus der Matrix aufsammelt und zu den Ausscheidungen transportiert. Die so gebildeteten Ausscheidungen haben eine langgestreckte Gestalt und sind im allgemeinen periodisch angeordnet. Der sich einstellende Abstand wird wie bei der früher behandelten eutektischen Erstarrung ein Kompromiß sein aus

- der Zeit, die für den Antransport von $B$-Atomen durch die Korngrenze benötigt wird (führt auf möglichst kleine Lamellenabstände)
- zusätzlicher Grenzflächenenergie zwischen $\alpha$- und $\beta$-Bereichen (führt auf möglichst große Lamellenabstände)

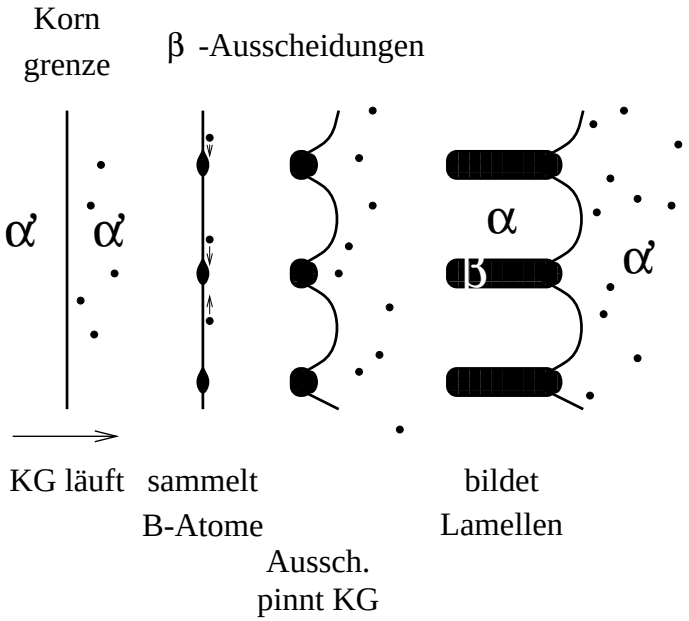



Abbildung 7.12: Ablauf der diskontinuierlichen Entmischung: an einer bewegten Korngrenze sammeln sich überschüssige B-Atome, die sich auf der Korngrenze als $\beta$-Phase ausscheiden. Die Ausscheidungen reduzieren die Bewegung der Korngrenze, so daß sich ein lamellares Gefüge bildet.

Man findet mit ähnlichen Argumenten wie vorn

$$vS^2 \propto D_{KG}\delta \tag{7.77}$$

wobei $v$ die Geschwindigkeit der Korngrenze, $S$ der Lamellenabstand, $D_{KG}$ der KG-Diffusionskoeffizient und $\delta$ die Breite der Korngrenze ist.

Analog zur diskontinuierlichen findet auch die eutekoide Umwandlung an einer Korngrenze statt. Der Unterschied ist nur, daß alle drei beteiligten Phasen (Ausgangsphase, zwei sich bildende Phasen) unterschiedlich sind. Das wichtigste Beispiel hierfür ist die Perlitreaktion im Stahl, also die Umwandlung

$$FeC_\gamma \rightarrow FeC_\alpha + Fe_3C \tag{7.78}$$

# Kapitel 8

# Martensitische und displazive Phasenumwandlungen

Im Gegensatz zu diffusiven Umwandlungen (Ordnungs-, Entmischungsraktionen) legen die Atome bei displaziven oder martensitischen Transformationen nur Entfernungen zurück, die deutlich kleiner als die Gitterkonstante sind. Daher können sie auch bei tiefen Temperaturen stattfinden, bei denen Diffusion schon weitgehend eingefroren ist.

Die kleinen Atombewegungen in martensitischen Umwandlungen finden darüber hinaus *korreliert* statt und sie laufen mit hoher Geschwindigkeit (praktisch Schallgeschwindigkeit) ab. Schließlich findet man bei martensitischer Umwandlung i.A. eine Volumenerhaltung (nicht jedoch bei den displaziven im engeren Sinn).

Generell kann man die nichtdiffusiven Umwandlungen unterteilen in

(a) dilatierend

(b) scherend (martensitisch)

(c) displaziv im engeren Sinn (shuffle transformation)

Im ersten Fall dominiert eine Volumenänderung; er soll hier nicht weiter diskutiert werden. Der zweite Fall stellt die eigentlichen Martensitumwandlungen dar. Im dritten Fall werden die Atome der Einheitszelle mit einer kurzen Wellenlänge oszillierend verschoben; ein Beispiel ist die $\omega$-Umwandlung. Bei den meisten Umwandlungen findet man allerdings (mehr oder weniger stark) eine Mischung der verschiedenen Anteile. Bezeichnet wird es dann meist nach der dominierenden Komponente.

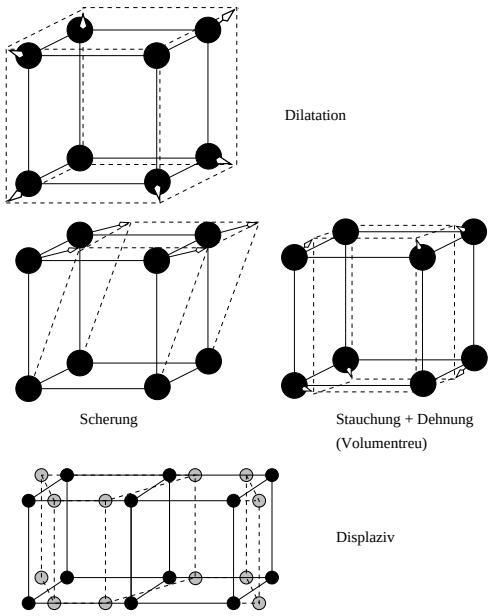



Abbildung 8.1: Die drei Arten nichtdiffusiver Transformationen

## 8.1 Martensitische Umwandlungen

Sie besitzen folgende Charakteristika

- Sie sind im wesentlichen volumenerhaltend.
- Sie besitzen makroskopisch eine invariante Ebene (*Habitusebene*), sind also Scherungen. Die Habitusebene ist i.A. hoch indiziert.
- Zwischen Matrix und Martensit besteht eine feste Orientierungsbeziehung.

Dazu kommen die generellen Eigenschaften nichtdiffusiver Umwandlungen

- kurze Wege der Atome (deutlich unter einer Gitterkonstante)
- sehr schneller Ablauf

Die Existenz einer invarianten Ebene soll etwas genauer diskutiert werden. Im Fall einer reinen Schertransformation ist es klar, daß die Scherebene invariant ist. Komplizierter ist dies für Stauchung und Dehnung: Sie wird vermittelt durch eine Matrix

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{ab} \end{pmatrix} \tag{8.1}$$

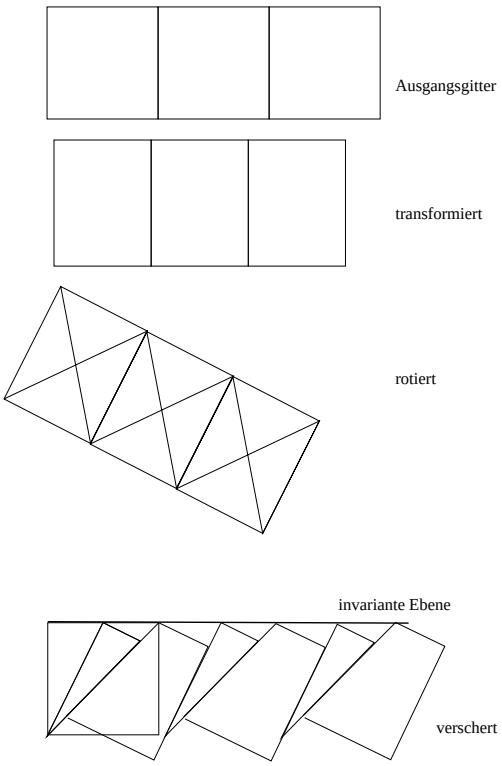



Abbildung 8.2: Konstruktion der invarianten Ebene: das Ausgangsgitter wird transformiert, gedreht (relativ zum Wirtsgitter) und makroskopisch abgeschert.

Zur Vereinfachung soll $a = b$ gesetzt werden. Diese Transformation besitzt keine invarianten Vektoren, für die ja gelten müßte:

$$\mathbf{B} \cdot \underline{\mathbf{x}} = \underline{\mathbf{x}} \tag{8.2}$$

Es existieren allerdings Vektoren, deren Länge erhalten bleibt, da wegen der Volumenkonstanz in bestimmten Richtungen gedehnt, in anderen gestaucht wird.

Durch zusätzliche Rotation des Gitters sowie durch eine makroskopische Scherung (*gitterinvariante Scherung*) kann jedoch erreicht werden, daß eine invariante Ebene existiert.

Da die gitterinvarianten Scherungen jedoch nicht beliebig sind, sondern auch an feste kristallographische Ebenen gebunden sind, findet man häufig sehr hoch indizierte Habitusebenen.

### 8.1.1 Thermodynamik und Kinetik martensitischer Umwandlungen

Wegen der großen elastischen Verzerrung durch den Martensit ist eine homogene Keimbildung extrem schwierig. Die Keimbildungsenergie folgt wie üblich aus der Energiebilanz für einen Keim (hier als oblates Ellipsoid angenommen mit Durchmesser $r$ und Dicke $d$)

$$F(r,d) = -\frac{4}{3}\pi r^2 d(\Delta f_{chem} - \Delta f_{elast}) + 2\pi r^2 \sigma \tag{8.3}$$

Die Energie der elastischen Verzerrungen für eine dünne Scheibe ist

$$\Delta f_{elast} = A\frac{d}{r} \tag{8.4}$$

Der kritische Keim ist wie üblich gegeben durch

$$\frac{\partial F}{\partial r} = \frac{\partial F}{\partial d} = 0 \tag{8.5}$$

so daß folgt

$$\begin{aligned} r_c &= 4\frac{\sigma A}{\Delta f_{chem.}^2} \\ d_c &= 2\frac{\sigma}{\Delta f_{chem.}} \end{aligned} \tag{8.6}$$

Typische Werte für Eisenlegierungen

$$\begin{aligned} \Delta f_{chem.} &= 170\frac{MJ}{m^3} \\ A &= 2.4 \cdot 10^9 \frac{J}{m^3} \\ \sigma &= 0.1\frac{J}{m^2} \end{aligned}$$

Daraus folgt eine Größe des kritischen Keims von

$$\begin{aligned} r_c &= 33nm \\ d_c &= 1.2nm \\ F(r_c,d_c) &= \frac{32}{3}\pi\frac{\sigma^3 A^2}{\Delta f_{chem}^4} = 2.3 \cdot 10^{-16} J \approx 1.4keV \end{aligned} \tag{8.7}$$

d.h. die Barriere ist zu hoch, als daß sie durch homogene Keimbildung überwunden werden könnte.

Daher wurden andere Keimbildungsmechanismen vorgeschlagen:

- Keimbildung an Defekten (heterogene KB), insbesondere im Verzerrungsfeld von Versetzungen
- Umwandlung durch lokalisierten weichen Phononen.

Letzteres meint, daß der Umwandlung eine Gitterschwingung vorausgeht, die die Atomverschiebungen für die Austenit- Martensit-Umwandlung vorausnimmt, und deren Frequenz bei Annäherung an die Martensittemperatur gegen Null geht.

Hat sich jedoch erst einmal ein Keim gebildet, geht das weitere Wachstum sehr rasch voran, da das Spannungsfeld um eine Martensitplatte herum autokatalytisch die weitere Umwandlung begünstigt.

Häufig beobachtet man, daß der umgewandelte Volumenanteil nur von der Unterkühlung abhängt, da sich für feste Temperatur ein Gleichgewicht zwischen chemisch treibender Kraft und Verzerrungsenergie einstellt. Andererseits kann durch eine äußere Spannung die Martensitbildung begünstigt werden, da dann Verzerrungsenergie gewonnen wird.

Schließlich sind martensitische Umwandlungen häufig mit einer Hysterese verbunden:

Die Rückumwandlung erfolgt bei höherer Temperatur als die zum Martensit. Dies liegt daran, daß beim Laufen der Grenzfläche Martensit-Austenit Energie dissipiert wird.

Bildet sich der spannungsinduzierte Martensit bei Entlasten spontan zurück, spricht man von *superelastischem* Verhalten.

Superelastisches Verhalten (verbunden mit einer großen Hysterese) kann als sehr wirksamer Schwingungsdämpfer eingesetzt werden.

### 8.1.2 Martensit im $FeC$

Das wichtigste Legierungssystem mit einer Martensitumwandlung ist der Stahl. Hier wandelt sich die fcc-Struktur in eine raumzentriert tetragonale Phase um, die der bcc- Gleichgewichtsphase $\alpha$-$Fe$ nahe kommt, jedoch aufgrund des hohen $C$-Gehalts tetragonal verzerrt ist. Die Grundlage der kristallographischen Beschreibung stellt die Bain-Transformation dar (Abb. 8.3. Zunächst dreht man das Koordinatensystem so, daß aus der kubisch flächenzentrierten Zelle eine tetragonal-raumzentrierte wird:

$$fcc \rightarrow bct : \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{8.8}$$

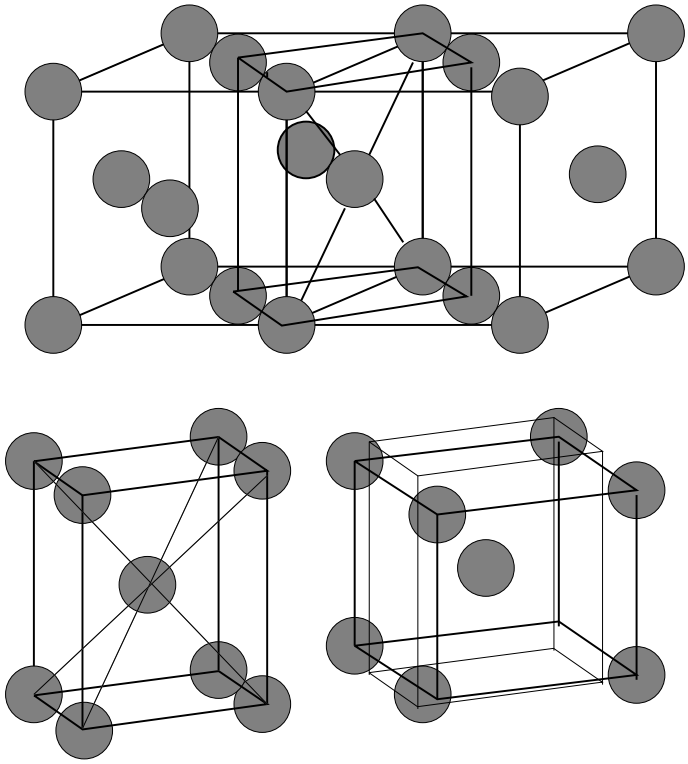


Abbildung 8.3: Die Baintransformation in $FeC$

Anschließend staucht man die Zelle in $x$- und $y$-Richtung und dehnt sie in $z$-Richtung so, daß das Volumen konstant bleibt:

$$\begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\eta_1^2} \end{pmatrix} \tag{8.9}$$

Um auf die kubisch raumzentrierte Zelle $c/a = 1$) zu kommen, müsste

$$\eta_1 = 2^{1/6} \approx 1.12 \tag{8.10}$$

sein. Ist andersherum $\eta_1 = 1$, so ergibt sich

$$\frac{c}{a} = \sqrt{2} \tag{8.11}$$

In realen Legierungen findet man je nach $C$-Gehalt

$$\frac{c}{a} = 1 \ldots 1.08 \tag{8.12}$$

Dazu kommt ja nach Legierungszusammensetzung noch eine Scherung auf unterschiedlichen Ebenen. Dadurch findet man verschiedene Orientierungsbeziehungen

zwischen Martensit und Austenit sowie verschiedene Habitusebenen. Die wichtigsten sind

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kurdjumov-Sachs: | $(111)_A$ | $\|\|$ | $(011)_M$ |
| | $[0\overline{1}1]_A$ | $\|\|$ | $[1\overline{1}1]_M$ |
| Nishiyama-Wassermann: | $(111)_A$ | $\|\|$ | $(101)_M$ |
| | $[1\overline{2}1]_A$ | $\|\|$ | $[10\overline{1}]_M$ |
| Greninger-Troiano: | $(111)_A$ | $\|\|$ | $(011)_M$ |
| | $[\overline{1}01]_A$ | $\|\|$ | $[\overline{11}1]_M$ |

Die beobachteten Habitusebenen lassen sich recht genau aus der oben beschriebenen Kristallographie bei bekannten Schersystemen vorhersagen.

### 8.1.3 Der Formgedächtniseffekt in $NiTi$

Eine weitere technisch interessante Legierung mit Martensitumwandlung ist das $NiTi$. Hier besitzt der Austenit eine $B2$-Struktur, der Martensit eine $B19$-Struktur. Zusammen mit der Abscherung (um ca. 7%) findet man eine leichte Verschiebung der Atome. Die Transformation der $B2$- in die $B19$-Struktur besteht im wesentlichen aus einer Scherung der Einheitszelle auf einer (110)-Fläche um ca. $7^0$ (Abb.8.4).

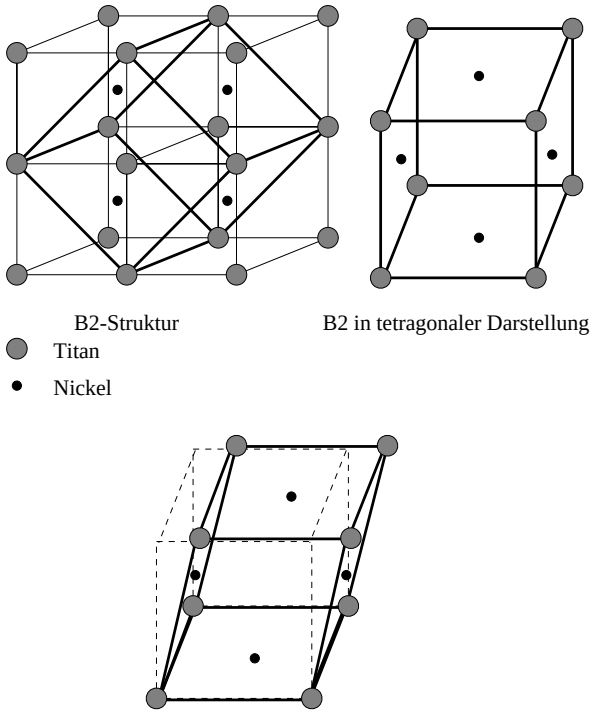



Abbildung 8.4: Die Transformation $B2$ nach $B19$ in $NiTi$

Diese Scherung kann natürlich auf jeder der 12 (110)-Ebenen stattfinden; läuft die Umwandlung in einem spannungsfreien Kristall ab, so werden alle Varianten in gleicher Zahl gebildet, so daß die makroskopische Gestalt des Kristalls unverändert bleibt (Abb. 8.5,1→ 2). Unter einer mechanischen Spannung werden jedoch die einzelnen Domänen unterschiedlicher Orientierung ausgerichtet, so daß eine Formänderung des Körpers, eine plastische Verformung stattfindet, die aber (anders als sonst in Metallen) nicht über die Bewegung von Versetzung abläuft (Abb. 8.5,3,4).

Das Interesse an dieser Legierung rührt von dem hier gefundenen shape-memory-Effekt: Diese plastische Deformation im Martensit kann durch Erwärmen über die Umwandlungstemperatur hinweg rückgängig gemacht werden.

Erwärmt man die Probe nun über die Umwandlungstemperatur, so wandelt der Martensit wieder in Austenit um, und die Formänderung durch Ausrichtung des Martensits wird wieder rückgängig gemacht

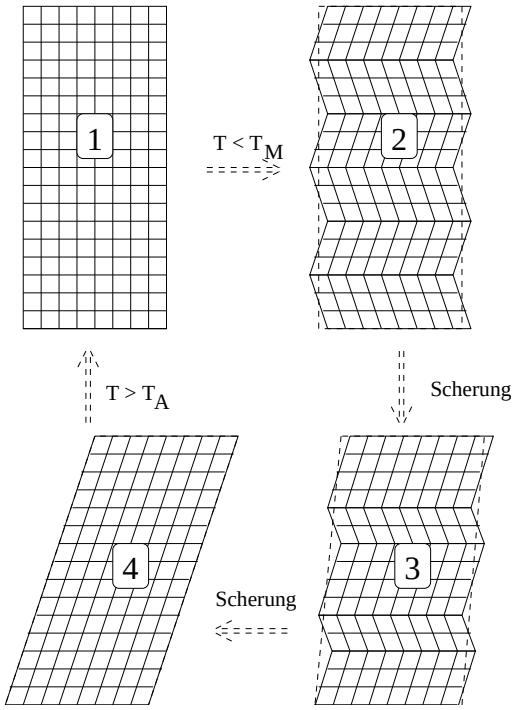



Abbildung 8.5: Der shape-memory-Effekt in $NiTi$

Wird dieser Zyklus mehrfach durchlaufen, so kann die Probe bei Unterschreiten der Umwandlungstemperatur schon spontan ihre Form ändern, ohne daß eine äußere Scherspannung angelegt wird. Vermutlich bleiben trotz Erwärmens noch Keime der günstigen Martensitvariante übrig, von denen dann die Umwandlung

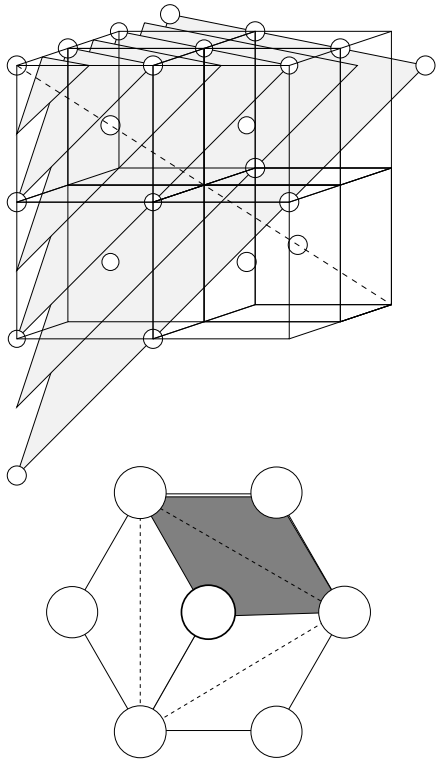


Abbildung 8.6: Die (111)-Ebenen in der *bcc*-Struktur

wieder ausgeht. Dies wird als Zweiweg-Gedächtniseffekt bezeichnet (Abb. 8.5,1→ 3).

Technisch wird der SME für einfache Aktuatoren eingesetzt (als Zweiweg-SME), für Rohrverbinder oder für Thermoschalter.

## 8.2 Displazive Umwandlungen

Dies sind Umwandlungen ähnlich den martensitischen, wobei aber die Atome nicht alle in einer Richtung verschoben werden, sondern abwechselnd in die eine oder andere Richtung.

Ein Beispiel hierfür ist die $\omega$-Transformation, einer Umwandlung von einer Hochtemperatur-bcc-Phase in eine hexagonale $\omega$-Phase. In der bcc-Phase hat man zwischen Eckplatz und Würfelmitte drei aufeinanderfolgende (111)-Ebenen (Abb. 8.6 oben), die jeweils schon eine hexagonale Struktur besitzen (allerdings nicht dicht gepackt) (Abb. 8.6 unten). In der Omega-Umwandlung kollabieren nun zwei dieser drei Ebenen in eine Mittelebene, die hexagonal dicht gepackt ist. Dies läßt sich auch als eine Verschiebungswelle deuten (Abb. 8.7):

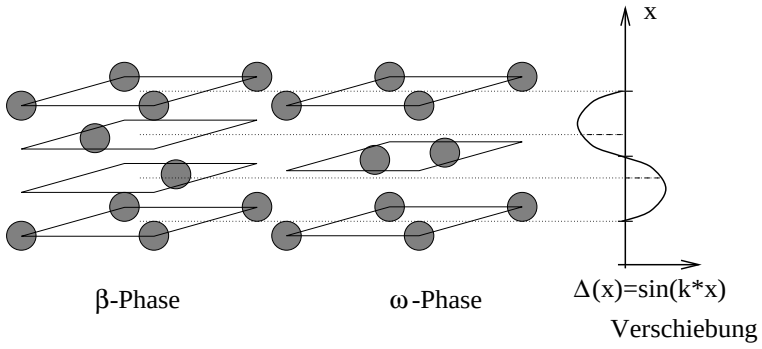



Abbildung 8.7: Kollaps der (111)-Ebenen in der *bcc*-Struktur in der $\omega$-Umwandlung

$$\underline{x}' = \underline{x} + \mathbf{A}[\mathbf{111}] \cdot \sin(\underline{\mathbf{q}} \cdot \underline{\mathbf{x}} + \phi) \tag{8.13}$$

Die Wellenzahl ist

$$\underline{q} = \frac{4\pi}{3a}[111] \tag{8.14}$$

so daß die drei (111)-Ebenen wie folgt verschoben werden:

$$\begin{aligned}
\underline{x} = \frac{a}{6} \quad \text{ø} \quad \rightarrow \quad & \underline{q} \cdot \underline{x} = \frac{2\pi}{3} \qquad \sin(\underline{q} \cdot \underline{x}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \\
\underline{x} = \frac{a}{3} \quad \text{ø} \quad \rightarrow \quad & \underline{q} \cdot \underline{x} = \frac{4\pi}{3} \qquad \sin(\underline{q} \cdot \underline{x}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \\
\underline{x} = \frac{a}{2} \quad \text{ø} \quad \rightarrow \quad & \underline{q} \cdot \underline{x} = 2\pi \\
\sin(\underline{q} \cdot \underline{x}) = 0 &
\end{aligned}$$

Im Idealfall muß die Amplitude

$$A_{id} = \frac{a}{6\sqrt{3}} \tag{8.15}$$

betragen, damit die Ebenen vollständig kollabieren. In manchen Legierungen findet der Kollaps nicht vollständig statt, $A < A_{id}$.

Der Phasenfaktor $\phi$ bedeutet, daß natürlich der Aufpunkt der Transformation in jeder der drei Ebenen liegen kann. Außerdem kann der $\underline{q}$-Vektor der Transformation 4 unterschiedliche Richtungen haben, so daß es 4 Varianten mit je 3 Untervarianten gibt.

Die $\omega$-Phase bildet sich im allgemeinen sehr rasch, ohne große Keimbildungsprobleme, da offenbar die Gitterverzerrung gering ist. Bevor sie stattfindet, lassen sich "Vorläufer" in Form von charakteristischen "streaks" (diffuser Intensität in bestimmten Richtungen) in elektronenmikroskopischen Beugungsbildern nachweisen. Dies weist darauf hin, daß die für die Umwandlung nötige Verschiebungswelle

als Gitterschwingung schon oberhalb der Umwandlungstemperatur vorhanden ist, ihre Frequenz (und damit ihre Energie) sich bei Annäherung an die kritische Temperatur immer weiter erniedrigt und schließlich bei der Umwandlungstemperatur Null wird. Ein solches Verhalten wird als "soft-mode-Instabilität" bezeichnet, also als Weichwerden einer Gitterschwingungsmode.

Die so gebildeten $\omega$-Partikel haben Ellipsoidgestalt und verspröden Legierungen in unerwünschter Weise.

# Kapitel 9

# Zusammenfassung des Wintersemesters

In diesem Abschnitt wurde der Teil der Materialphysik behandelt, der sich mit Strukturen und Umwandlungen befaßt. Ein wichtiges Handwerkszeug ist die Thermodynamik von Legierungen. Sie bestimmt die Phasengleichgewichte und die Stabilität von Phasen. Für einfache Fälle kann man freie Energien in Abhängigkeit von Zusammensetzung und/oder Ordnungsgrad bestimmen. (Modell der idealen und regulären Lösung).

Wichtige Folgerung sind die Gibbssche Phasenregel und die Gleichgewichtsbedingung als Gleichheit der chemischen Potentiale der Einzelkomponenten in den unterschiedlichen Phasen.

Als nächstes wurden unterschiedliche Prinzipien für das Auftreten der verschiedenen intermetallischen Phasen dargestellt - als einfachstes sterische Prinzipien, die für interstitielle Phasen, für Lavesphasen und andere wichtig sind, dann elektronentheoretische Konzepte, die bei den Hume-Rothery- Phasen benutzt werden und schließlich Symmetrieregeln, die für viele Ordnungsphasen (special point structures) gelten.

Bevor die Phasenumwandlungen erklärt wurden, wurden im nächsten Abschnitt Transportvorgänge in Legierugen, als insbesondere die Diffusion behandelt, zunächst die phänomenologischen Grundgleichungen, Ficksche Gesetze, Darkengleichung und thermodynamischer Faktor, dann die atomaren Mechanismen, also interstitielle Diffusion und Diffusion über Leerstellenerzeugung und -wanderung sowie die Einsteinrelation, die die Brücke schlät zwischen mikroskopischem Sprung und makroskopischer Diffusion. Ein speziellerer Abschnitt war die Korngrenzdiffusion. Weitere Transportvorgänge in Legierungen, für die Modellvorstellungen existieren, sind der Elektro- und Thermotransport, also Transport in starken Feldgradienten und schließlich die Oxidation und Korrosion von Metallen.

Als Spezialfall intermetallischer Phasen und als erstes Beispiel einer Phasenumwandlung wurden dann Ordnungsphasen sowie Ordnungs-Unordnungsphasen behandelt. Die Kinetik solcher Umwandlungen wurde für den Fall homogener Ordnungseinstellung im Modell von Dienes diskutiert, für den Fall von heterogener Einstellung als Reaktion mit Keimbildung, Wachstum und Ostwaldreifung.

Der Rest der Vorlesung behandelt weitere Phasenumwandlungen in Legierungen, zunächst Entmischungsreaktionen übersättigter Legierungen mit den Hauptabschnitten homogener Entmischung durch Keimbildung und Wachstum bzw. durch spinodalen Zerfall und Entmischungsreaktionen an einer Reaktionsfront, diskontinuierliche und eutektoide Entmischung.

Der letzte Teil waren nichtdiffusive Phasenumwandlungen, deren wichtigste die Martensitumwandlungen sind (z.B. im Stahl und in shape-memory-Legierungen), weniger bekannt, aber einfacher die displaziven Umwandlungen, die am einfachsten Beispiel der $\omega$- Umwandlung vorgestellt wurden.