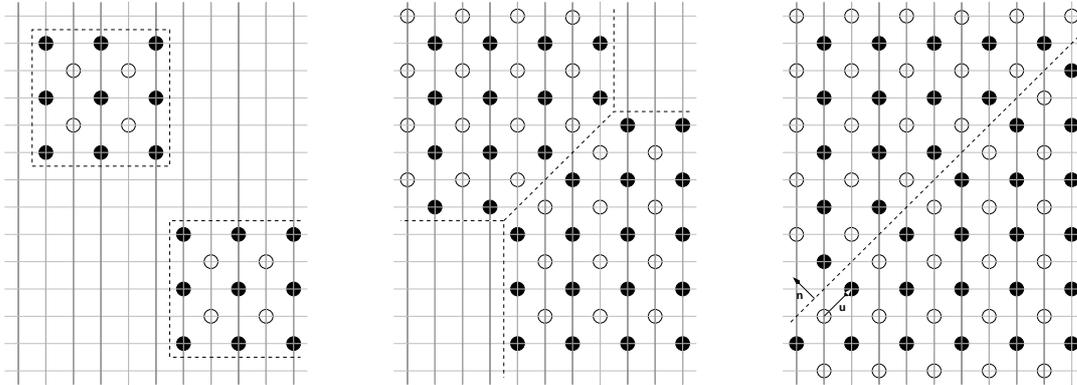


## 15.4 Ordnungsdomänen

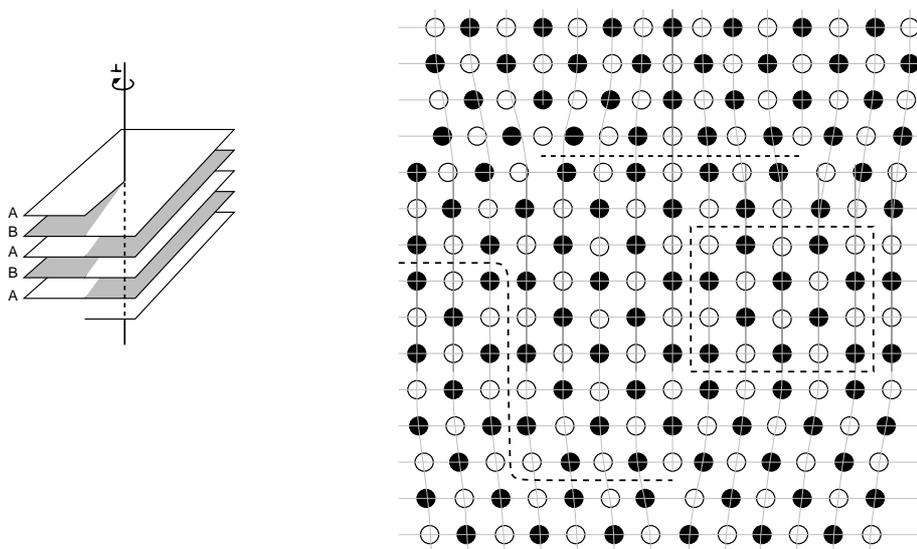
Da die verschiedenen Untergitter im Allgemeinen gleichwertig sind, können die A- oder B-Atome bei einer an verschiedenen Stellen beginnenden Keimbildung das gleiche Untergitter besetzen. In diesem Fall kommt es beim Zusammenwachsen der Ordnungsdomänen zur Bildung von Antiphasengrenzen.



**Abbildung 15.14:** Bildung (links) und Wachstum (mitte) von Ordnungsdomänen. Die Besetzung unterschiedlicher Untergitter in den Ordnungsdomänen führt beim Aneinanderstoßen der wachsenden Domänen zur Bildung von Antiphasengrenzen (mitte und rechts).  $\vec{n}$  bezeichnet die Flächennormale der Antiphasengrenze und  $\vec{u}$  ist der Verschiebungsvektor, der den Phasensprung beschreibt.

Eine beliebige Antiphasengrenze kann durch zwei Vektoren beschrieben werden. Dies sind der Vektor, der Flächennormalen  $\vec{n}$  der Antiphasengrenze und weiterhin der Vektor  $\vec{u}$ , der eine Verschiebung einer Atomsorte von einem Untergitter auf das Andere beschreibt. Die Verschiebung  $\vec{u}$  ist Ausdruck eines Phasensprungs. Diese Verschiebung kann aber auch durch eine von außen angelegte Spannung erzeugt werden. In diesem Fall ist die Phasengrenze durch eine Versetzung erzeugt worden. Der Burgers-Vektor ist kleiner als der Translationsvektor der Überstruktur.

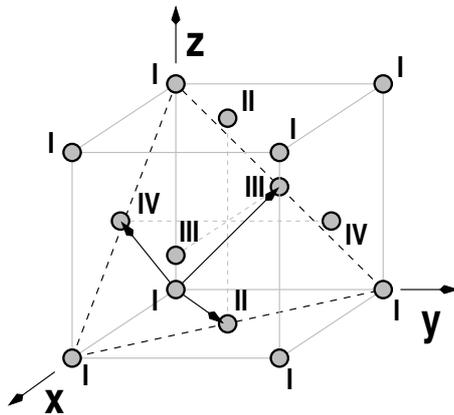
Jede im Kristall endende Antiphasengrenze wird von einer Versetzung begrenzt. Auch in diesem Fall wird die Antiphasengrenze vollständig durch  $\vec{n}$  und  $\vec{u}$  beschrieben, wenn man sich die Grenze als stückweise gerade denkt.



**Abbildung 15.15:** Überstruktur, die mehrere Antiphasengrenzen enthält (links). Diese umschließen entweder eine Ordnungsdomäne, oder verlaufen zwischen Versetzungen bzw. Korngrenzen.

### 15.4.1 Energie von Antiphasengrenzen

Die Flächenenergie  $\tilde{E}_{\text{APG}}$  der Antiphasengrenze hängt von dem Vektor  $\vec{u}$  ab, der den Phasensprung beschreibt.  $\tilde{E}_{\text{APG}}$  ist minimal, wenn  $\vec{u}$  in der Antiphasengrenze liegt. In diesem Fall wird die Antiphasengrenze durch eine Translation erzeugt, es werden keine Atome hinzugefügt oder weggenommen - wodurch ersichtlich wird, daß die Flächenenergie für diese Konfiguration einen minimalen Wert annimmt. Wenn die Antiphasengrenze durch eine Translation erzeugt wird hat sich lediglich eine Versetzung durch den Kristall und damit durch die Ordnungsdomäne bewegt. Für alle anderen Orientierungen von  $\vec{u}$  ist die Energie der Antiphasengrenze größer; in diesen Fällen ist  $\vec{u} \cdot \vec{n} \neq 0$ .



**Abbildung 15.16:** Die Untergitter I und II (A), sowie III und IV (B) eines  $\text{AB}_3$  Systems. Die Pfeile kennzeichnen die den Phasensprung erzeugenden Vektoren ( $\vec{u}$ ).

Abbildung 15.16 zeigt die vier Untergitter der  $\text{L}_{10}$  Struktur. Die drei Vektoren, die die Verschiebung der einen Atomsorte von dem Untergitter, welches durch die Eckatome gebildet wird, auf eins der anderen Untergitter beschreibt lauten:

$$\vec{u}_1 = \frac{a}{2} [1 \ 1 \ 0] \quad (15.17)$$

$$\vec{u}_2 = \frac{a}{2} [1 \ 0 \ 1] \quad (15.18)$$

$$\vec{u}_3 = \frac{a}{2} [0 \ 1 \ 1] \quad (15.19)$$

Wenn die Antiphasengrenze in der  $x - y$ -Ebene liegt, ist  $\vec{n} = [001]$  und damit liegt  $\vec{u}_1$  in der Ebene der Antiphasengrenze. Nur für diesen Fall gilt  $(\vec{u}_1 \cdot \vec{n}) = 0$ . Die Antiphasengrenze ist vom sogenannten Typ 1, alle Anderen sind vom Typ 2. Prinzipiell gibt es vier mögliche Ordnungsdomänen; die ursprüngliche und die drei, die durch die Verschiebung entlang  $\vec{u}_1$ ,  $\vec{u}_2$  und  $\vec{u}_3$  hervorgehen (s. Abb. 15.16).

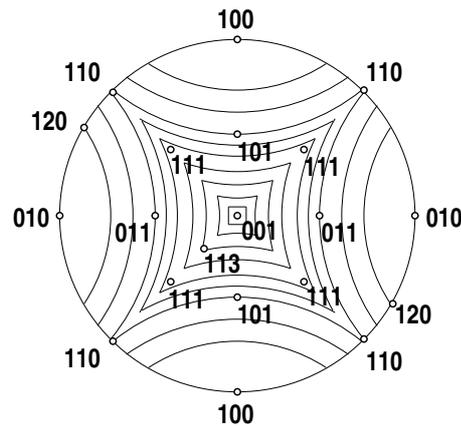
Die freie Energie der Antiphasengrenze  $\tilde{F}_{\text{APG}}$  kann unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarn abgeschätzt werden und damit die freie Energie als Funktion der Orientierung der Antiphasengrenze wie folgt schreiben (ohne Herleitung):

$$\tilde{F}_{\text{APG}}(\vec{u} = [110]) = \frac{2\epsilon_1 n_1 S^2}{a^2 \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}} \quad (15.20)$$

Für  $\vec{n} = [001]$  ist  $\tilde{F}_{\text{APG}} = 0$ , was einer bevorzugten Lage der Antiphasengrenze in den Würfebenen entspricht. Unter Berücksichtigung von übernächsten Nachbarn bleibt  $\tilde{F}_{\text{APG}}$  für diese Orientierung zwar endlich, nimmt aber dennoch ein Minimum ein.

#### ZUM NACHDENKEN:

- Was ist eine Antiphasengrenze?
- Unter welchem Umstand entsteht eine Antiphasengrenze bei Versetzungsbewegung?
- Können sich zwei Antiphasengrenzen annihilieren?
- Warum findet bei der Ordnungseinstellung kein langreichweitiger Materialtransport statt?



**Abbildung 15.17:** Linien konstanter freier Energie  $\tilde{F}_{APG}$  für eine durch  $\vec{u} = \frac{a}{2}[110]$  erzeugte Antiphasengrenze in  $AB_3$  als Funktion der Flächennormale  $[hkl]$ .

Die Orientierungsabhängigkeit von  $\tilde{F}_{APG}$  ist in Abbildung 15.17 durch Linien konstanter freier Energie für eine durch  $\vec{u} = a/2 [110]$  erzeugte Antiphasengrenze als Funktion der Flächennormale  $\vec{n} = [hkl]$  dargestellt. Neben dem Minimum für  $\vec{n} = [001]$  gibt es Maxima für  $[100]$  und  $[010]$ , sowie Sattelpunkte für  $[110]$  und  $[1\bar{1}0]$ .

## 15.5 Ordnungskinetik

Der zeitliche Ablauf, der die Einstellung von Ordnungszuständen beschreibt, wird in einer Legierung durch atomare Platzwechsel (Diffusion) bestimmt. Die während dieses Prozesses ablaufenden Platzwechsel rufen keine großen Konzentrationsunterschiede hervor, oder gleichen sie aus, da der Materialtransport nicht langreichweitig ist. Damit unterscheidet sich die Einstellung von Ordnung wesentlich von Prozessen, wie Entmischungs- oder Ausscheidungsvorgängen. Grob kann die Einstellung von Ordnung in drei Phasen eingeteilt werden:

1. Keimbildung
2. Keimwachstum bis die Ordnungsdomänen aneinander stoßen
3. Vergrößerung des Domänengefüges bis zum geordneten Kristall ohne Antiphasengrenzen

Gleichzeitig zu diesen Vorgängen kann sich der Ordnungsgrad innerhalb einer Domäne ändern. Dieser als homogene Ordnungseinstellung bezeichnete Vorgang lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\frac{dP_{A1}}{dt} = K_{\uparrow} \cdot P_{A2}P_{B1} - K_{\downarrow} \cdot P_{A1}P_{B2} \quad (15.21)$$

Wie schnell die Reaktion abläuft hängt damit von der Besetzung der Untergitter und den Geschwindigkeitskonstanten  $K_{\uparrow}$  und  $K_{\downarrow}$  ab.

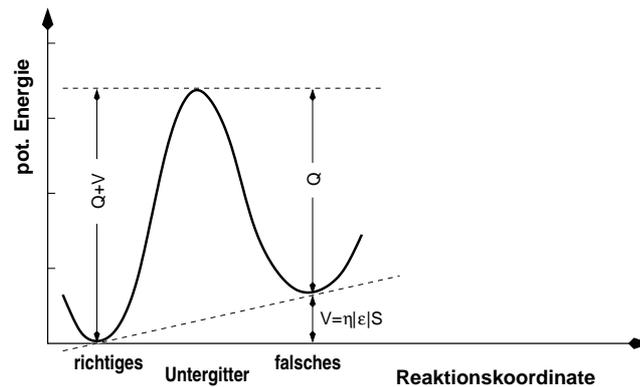


Abbildung 15.18: Potentielle Energie eines Atoms auf einem richtigen bzw. falschen Untergitterplatz. Der Platzwechsel vom falschen zum richtigen Untergitter ( $K_{\downarrow}$ ) wird mit zunehmendem Fernordnungsgrad  $S$  erleichtert, da das falsche Untergitter energetisch ungünstiger wird ( $V = \eta|\varepsilon|S$ ).

Letztere werden durch eine Arrheniusgleichung beschrieben

$$K_{\uparrow} = \nu_0 \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right] \quad \text{und} \quad K_{\downarrow} = \nu_0 \exp\left[-\frac{Q+V}{kT}\right] \quad (15.22)$$

Mit  $S = (P_{A1} - x)/(1 - x)$  (Gl. 15.9) liefert dies die zeitliche Änderung des Fernordnungsgrades, wie er in Abbildung 15.19 für eine  $A_3B$ -Legierung mit  $T_c = 205$  K dargestellt ist.

Bei kleinen Ordnungsgraden ist  $dS/dt = 0$  und bei mittleren Fernordnungsgraden  $S$  gibt es ein Maximum von  $dS/dt$ , welches knapp unterhalb von  $T_c$  besonders ausgeprägt ist. Weit unterhalb von  $T_c$  ist die Geschwindigkeit  $dS/dt$  (für  $t = 0$ ) negativ. Dies bedeutet, daß eine größere Schwankung abgewartet werden muß bevor die Ordnung weiter ansteigt, die dann schließlich auf einen endlichen Ordnungsgrad führt.

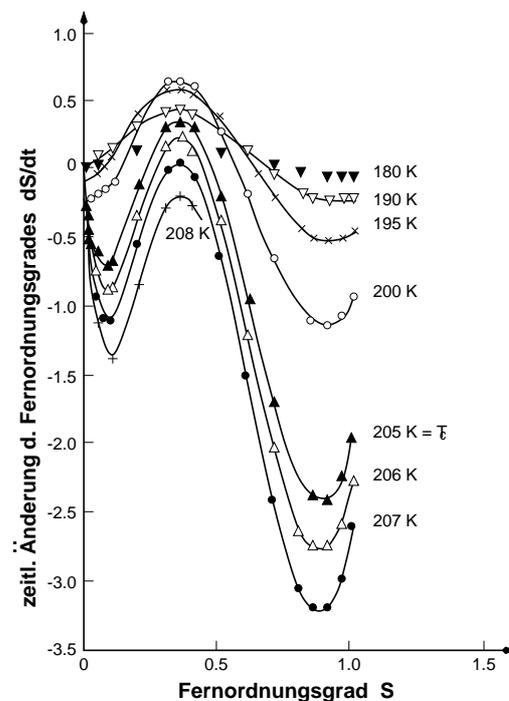


Abbildung 15.19: Zeitliche Änderung des Fernordnungsgrades einer  $AB_3$  Legierung als Funktion des Fernordnungsgrades  $S$  für verschiedene Temperaturen.

In der Praxis kann aber nicht unterschieden werden, ob sich ein Ordnungszustand wie zuvor beschrieben homogen einstellt, oder ob die Domänen wachsen. Das Domänenwachstum wird analog zur Rekristallisationskinetik beschrieben. Man nimmt an, daß es zu Beginn des Prozesses  $N$  Domänenkeime pro  $\text{cm}^3$  gibt, deren Größe mit der konstanten Geschwindigkeit  $v$  in jede Richtung wächst (bis die Domänen aneinanderstoßen).

Jede Domäne wächst dann um  $dV = 4\pi v^3 t^2 dt$  und der geordnete Volumenanteil  $X$  wächst in den ungeordneten  $(1 - X)$  hinein.

$$dX = 4\pi v^3 N t^2 dt (1 - X) \quad (15.23)$$

Damit gilt für den geordneten Volumenanteil

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3} v^3 N(T) t^3\right] \quad (15.24)$$

Das Wachstum soll gemäß der Voraussetzung linear erfolgen, also gilt

$$v = \frac{D(T)}{kT} \cdot \frac{\Delta E(S)}{a} \quad (15.25)$$

Hierin ist:  $D$  - Diffusionskonstante;  $\Delta E$  - Energie pro Atomvolumen. Bei tiefen Temperaturen wird  $D$  exponentiell klein und für  $T \simeq T_c$  verschwindet  $\Delta E$ , also zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $v$  ein Maximum unterhalb von  $T_c$ .

Qualitativ ist der zeitliche Verlauf des Ordnungsgrades mit

$$s = \int SX(S) \frac{dV}{V} \quad (15.26)$$

nicht wesentlich von demjenigen verschieden, der für die homogene Ordnungseinstellung beobachtet wird.

### ZUM NACHDENKEN:

- Beeinflusst die Entropie den Gleichgewichtszustand oder nur die Kinetik?
- Wie ändert sich die Triebkraft für die Ordnungseinstellung während derselben?
- Wie bestimmt die Temperatur die Ordnungseinstellung?

Dies spiegelt sich nicht zuletzt in der Tatsache wider, daß in der Praxis schwer zwischen beiden Mechanismen unterschieden werden kann. Mehr noch: Es hat den Anschein, daß beide Prozess, die auf Nahordnung (homogene Ordnungseinstellung) und Fernordnung (Wachstum von Ordnungsdomänen) abzielen, nebeneinander ablaufen, was zum Teil sogar gegeneinander statt findet.

Die Vergrößerung der Ordnungsdomänen führt nach dem Ende des Domänenwachstums zu einer weiteren Verringerung der Energie, da nach Abschluß des

Wachstums Antiphasengrenzen vorhanden sind, die eine zusätzliche Energie beherbergen (dieser Vorgang ist damit äquivalent zur sekundären Rekristallisation zu sehen). Einzelne Domänen vergrößern sich auf Kosten benachbarter Domänen. Die treibende Kraft beruht auf der Verringerung der Fläche der Antiphasengrenzen. Damit kann die spezifische Energie aller Antiphasengrenzen genutzt werden, um die treibende Kraft zu berechnen:

$$\Delta E \simeq \frac{\tilde{E}_{\text{APG}} L^2}{L^3} a^3 \quad (15.27)$$

Hierin sind:  $a^3$  - Atomvolumen;  $L$  - Domänendurchmesser;  $\tilde{E}_{\text{APG}}$  - spez Energie der Antiphasengrenzen. Gleichung 15.27 führt zu

$$v = \frac{dL}{dt} = \frac{D(T)}{kT} \cdot \frac{\tilde{E}_{\text{APG}} a^2}{L} = \frac{K}{L} \quad (15.28)$$

Die Integration von Gleichung 15.28 ergibt das Zeitgesetz, das von der Ostwald-Reifung bekannt ist

$$L^2 - L_0^2 = Kt \quad (15.29)$$