

Materialwissenschaften

Prof. Peter Müller-Buschbaum, TUM School of Natural Sciences

Kapitel 3: Fehlstellen

3.1 Einführung

3.2 Leerstellen und Zwischengitteratome

3.3 Fremdatome

3.4 Versetzungen - Liniendefekte

3.5 Flächendefekte

3.6 Mikrostruktur

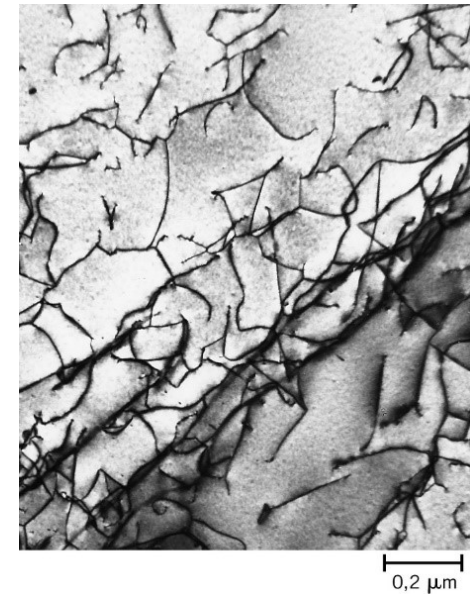
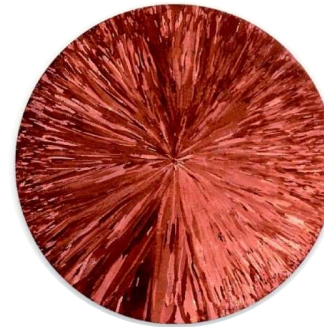
3.7 Zusammenfassung

W. D. Callister, D.G. Rethwisch:
Materialwissenschaften und
Werkstofftechnik. Wiley-VCH. Kapitel 4.

3.1 Einführung

Materialbearbeitung

→ Kontrolle der **Mikrostruktur**,
d.h. Größe, Form, Ausrichtung
der Körner, d.h. der Art der Defekte



Gießen, Walzen
Schmieden, Ziehen, ...

Einführung

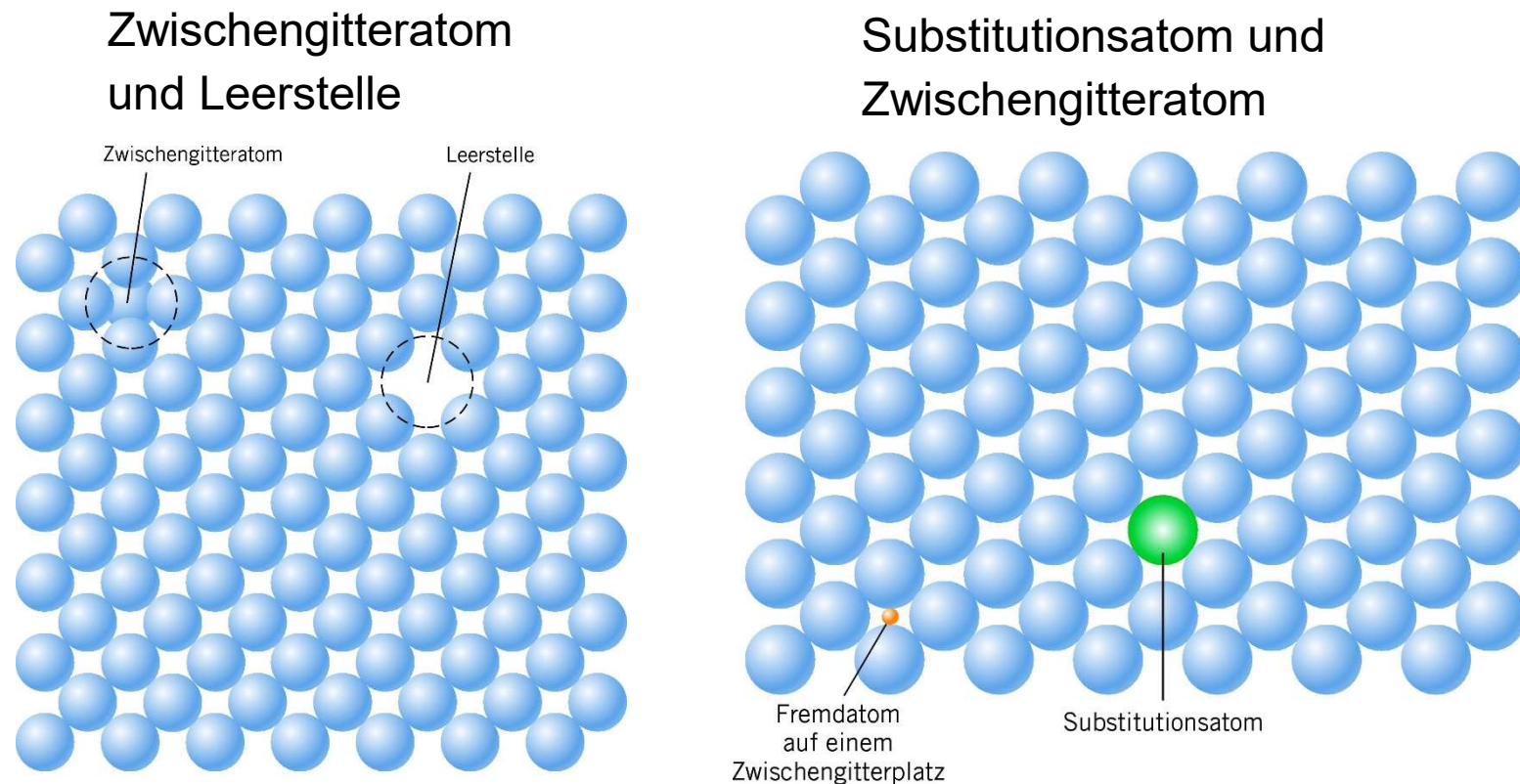
kristalline Struktur mit perfekter Ordnung: Idealvorstellung

reale Materialien: Gitterbaufehler → großer Einfluss auf Eigenschaften

Klassifizierung von Gitterdefekten: Geometrie / Dimensionalität

- Punktdefekte (betreffen 1-2 Atompositionen)
- Liniendefekte (eindimensional)
- Grenzflächendefekte (zweidimensional)
- Verunreinigungen (Fremdatome)

3.2 Leerstellen und Zwischengitteratome

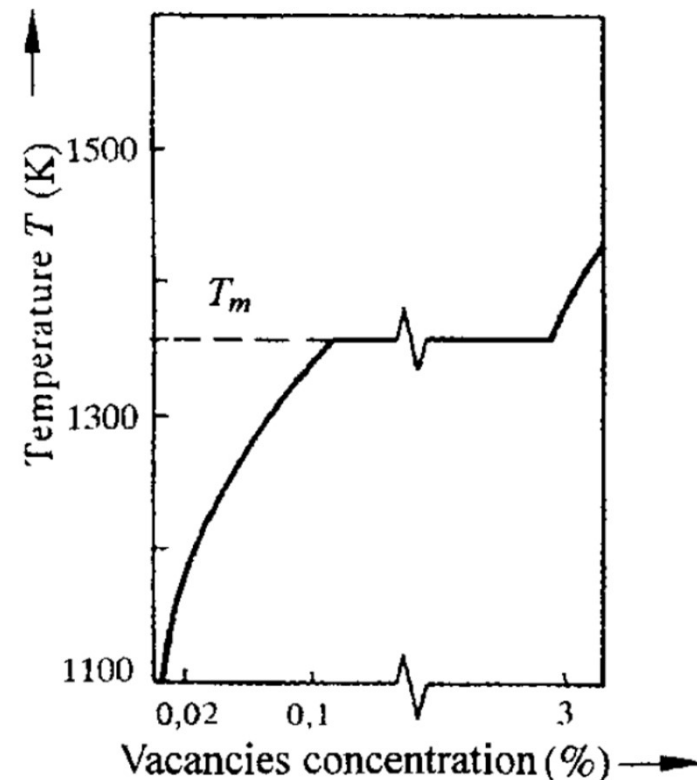


Durch die **Defekte** wird die perfekte Translationssymmetrie im **Kristall** gebrochen.

Temperaturabhängige Konzentrationen

Leerstellen (hier: in reinem Kupfer):

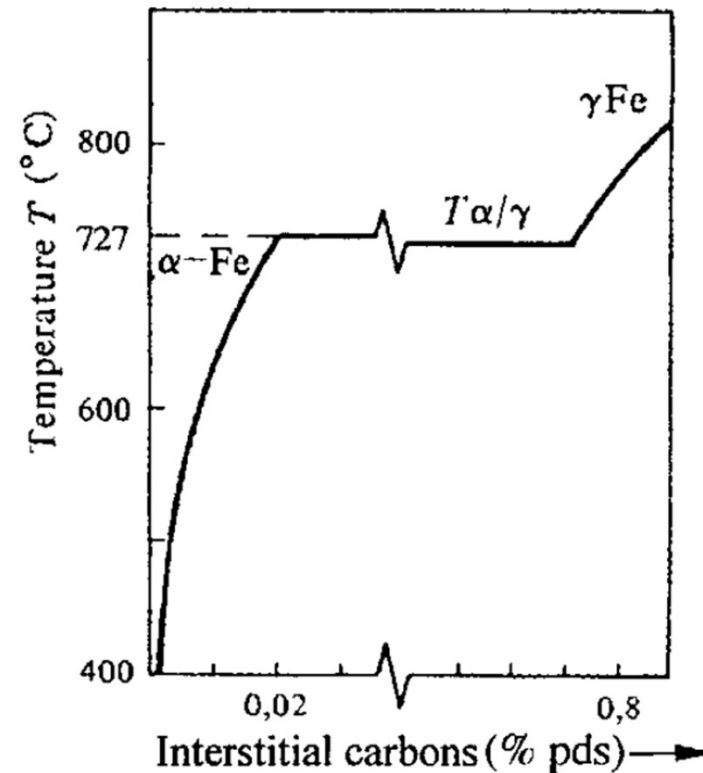
- Konzentration der Leerstellen steigt beim Schmelzen (bei T_m) abrupt an
- Volumenzunahme um mehrere Prozent
- in der flüssigen Phase steigt die Konzentration der Leerstellen stark an
- nach dem Quenchen, d.h. nach dem raschen Abkühlen aus der flüssigen Phase, kann die Konzentration der Leerstellen erhöht sein
- bei langem Tempern können die überschüssigen Leerstellen durch Diffusion den Kristall verlassen



Temperaturabhängige Konzentrationen

Zwischengitteratome (hier: Kohlenstoff in Eisen):

- Löslichkeit der Fremdatome hängt stark von der Temperatur und von der Kristallstruktur ab
- für Kohlenstoff in Eisen: Löslichkeit auf Zwischengitterplätzen in α -Phase (bcc) schlechter als in γ -Phase (fcc)



Leerstellen

einfachster Punktdefekt: Leerstelle

entstehen bei der Kristallbildung selbst, werden aber auch durch nachträgliche Beeinflussungen des Kristalls beispielsweise durch Temperaturänderungen, Radioaktivität oder andere Strahlungsarten verursacht

alle kristallinen Festkörper enthalten Leerstellen

Grund: Erhöhung der Entropie des Kristalls

Anzahl der Leerstellen: $N_V = N \exp\left(-\frac{Q_y}{kT}\right)$

N : gesamte Anzahl an Gitterplätzen

Q_y : zur Erzeugung einer Leerstelle
benötigte Energie

T : absolute Temperatur

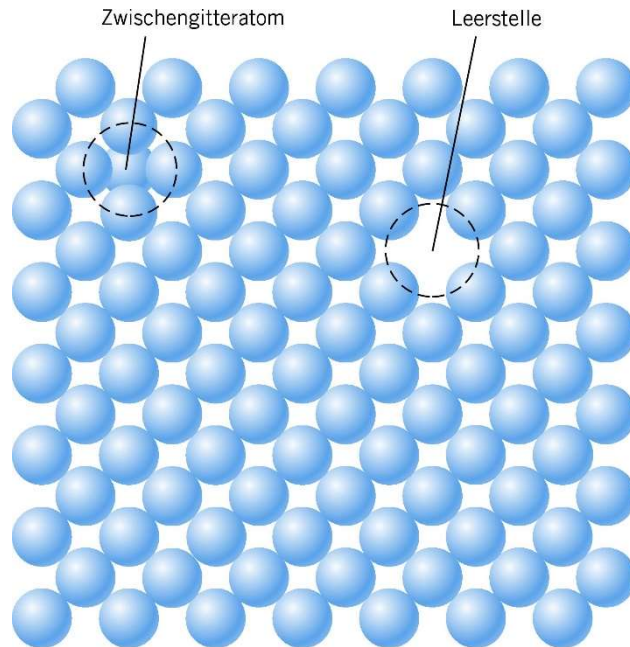
k : Boltzmann-Konstante

→ je höher die Temperatur,
desto höher die Anzahl der Leerstellen

unterhalb der Schmelztemperatur: $N_V/N \sim 10^{-4}$,
d.h. einer von 10000 Gitterplätzen unbesetzt

Eigen-Zwischengitteratome

Atome des Kristalls auf Zwischengitterplätzen



in Metallen:

Eigen-Zwischengitteratom

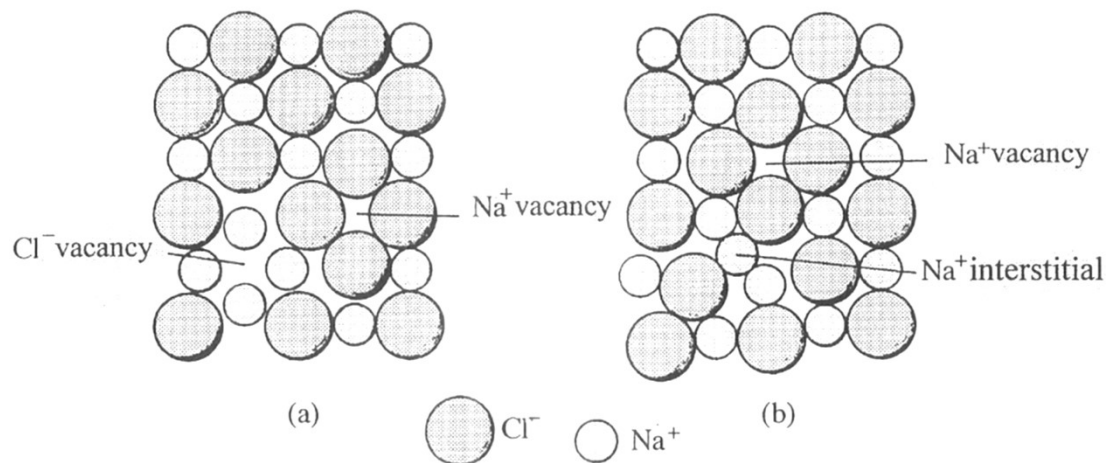
→ große Gitterverzerrungen

→ Konzentration gering

Punktdefekte in ionischen Kristallen

in ionischen Kristallen: Ladungsneutralität

→ Defekte werden **paarweise mit verschiedenen Vorzeichen** generiert



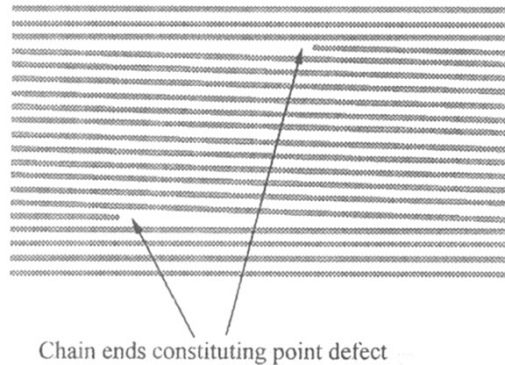
Schottky-Defekt:

anionische und
kationische Leerstelle

Frenkel-Defekt:

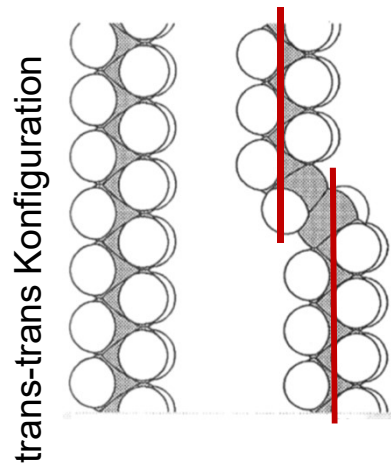
anionische (oder kationische) Leerstelle
und anionisches (oder kationisches)
Zwischengitter-Ion

Punktdefekte in Polymeren



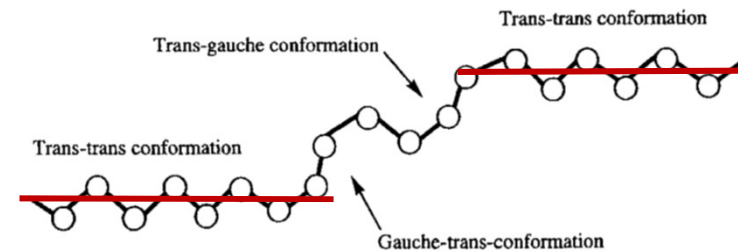
Punktdefekte im
Polymerkristall
durch Kettenenden

Reneker-Defekt in Polyethylen

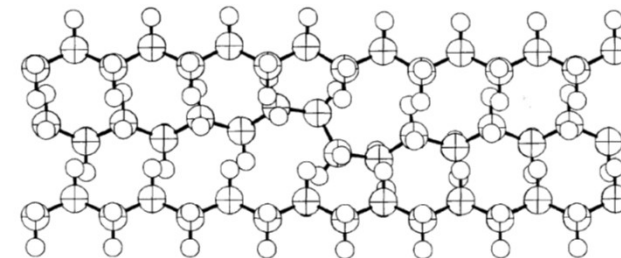


trans-gauche
gauche-trans:

potentielle Energie
3,5 kJ/mol höher
als für trans-trans



Effekt eines Reneker-Defekts
im Polymerkristall



3.3 Fremdatome in Feststoffen

Reinheit von Metallen höchstens 99,9999 %

→ $10^{22} - 10^{23}$ Fremdatome pro m^3

Legierungen: gezieltes Hinzufügen von Fremdatomen

→ Erhöhung der mechanischen Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit

z. B. Sterling-Silber: 92,5 % Silber und 7,5 % Kupfer

Feingehalt beträgt also 925/1000

→ bedeutende Erhöhung der mechanischen Festigkeit,
Korrosionsbeständigkeit kaum vermindert



Zugabe von Fremdatomen

→ entweder **Mischkristalle** oder **Ausbildung zweiter Phase**

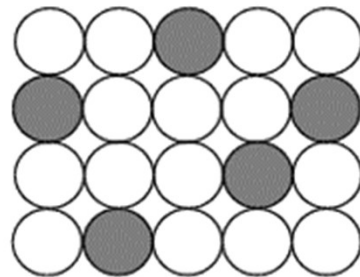
unterscheide: **gelöste Substanz** (geringer Anteil) und
Löser (hat den größten Anteil, Wirtsatome)

Mischkristalle

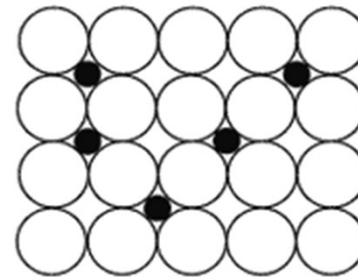
- Kristallstruktur des Wirtsmaterials ändert sich nicht bei Zugabe von Fremdatomen, keine neuen Strukturen
- gleichmäßige Verteilung der Fremdatome im Festkörper

zwei Arten von Fremdatomen:

- **Substitutionsatome:** Fremdatome auf regulären Gitterplätzen
- **Zwischengitteratome:** interstitiell gelöste Atome



Substitutionsmischkristall

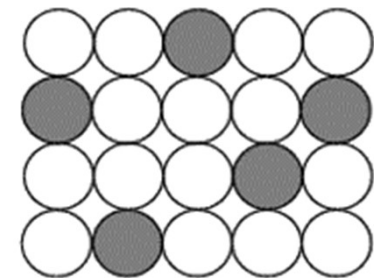


Einlagerungsmischkristall

Substitutions-Mischkristalle (= Austausch-Mischkristalle)

Hume-Rothery-Regeln: Bildung einer festen Lösung

- Atomgröße nicht zu verschieden
(Differenz der Atomradien $< 15\%$)
- Kristallstruktur: beide Metalle haben dieselbe Gitterstruktur
- ähnliche Elektronegativität



Substitutionsmischkristall

Beispiel für Austauschmischkristall: Kupfer-Nickel:

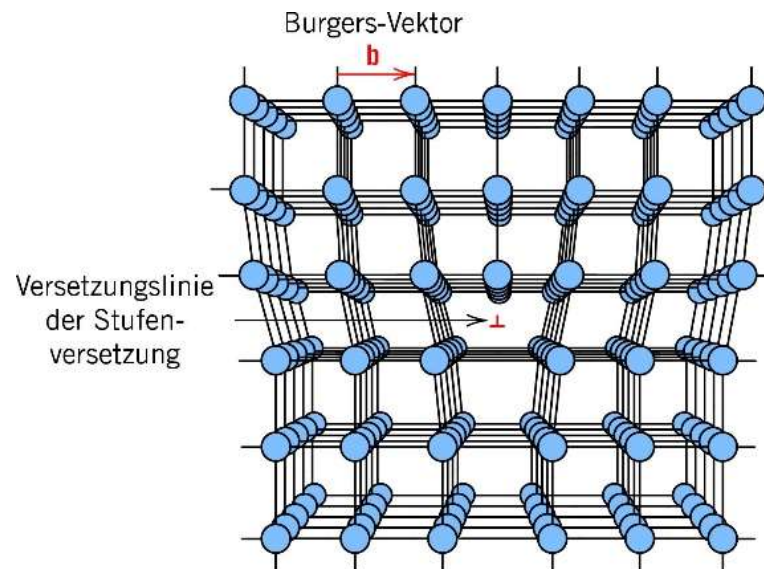
Cu und Ni sind in allen Mischungsverhältnissen vollständig ineinander löslich

- Atomradien: Cu: 0,128 nm, Ni 0,125 nm
- beide haben fcc-Kristallstruktur
- Elektronegativität: Cu 1,9, Ni 1,8
- Valenzen: Cu +1, Ni +2
- Elektronenkonfigurationen:
Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, Ni: $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$

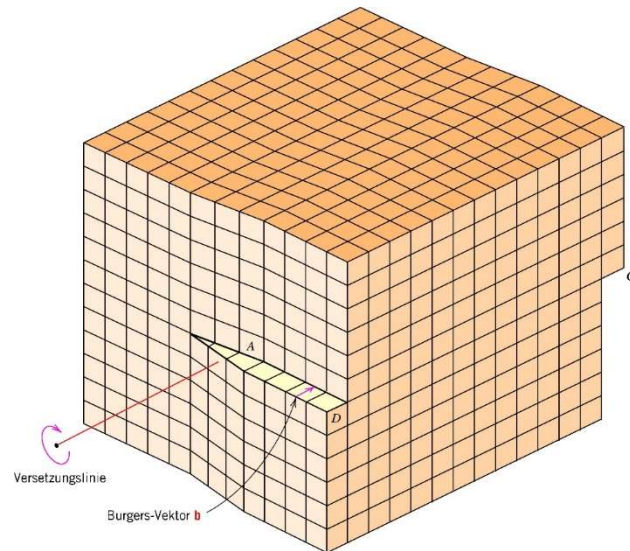
3.4 Versetzungen - Liniendefekte

Stufenversetzung:

- Einfügen einer Halbebene, die mit Stufe endet
- linearer Defekt: Versetzungslinie (senkrecht zur Papierebene)
- Verzerrung des Gitters um die Versetzungslinie
- leichte Krümmung der vertikalen Atomebenen
- Symbol: \perp



Schraubenversetzung



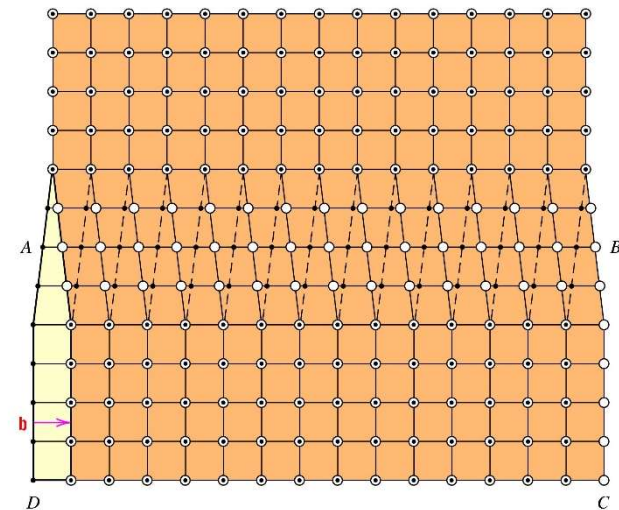
Scherung \rightarrow Verzerrung des Gitters
oberer Teil des Kristalls um einen
Atomabstand verschoben

\rightarrow lineare Verzerrung entlang
einer Versetzungslinie (Linie AB)

Symbol: kreisförmiger Pfeil

Draufsicht:

- offene Kreise: Atome oberhalb der Gleitebene
- gefüllte Symbole: Atome unterhalb

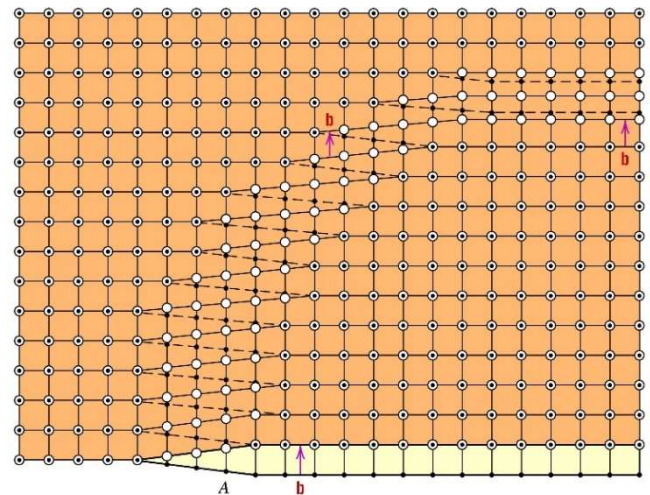
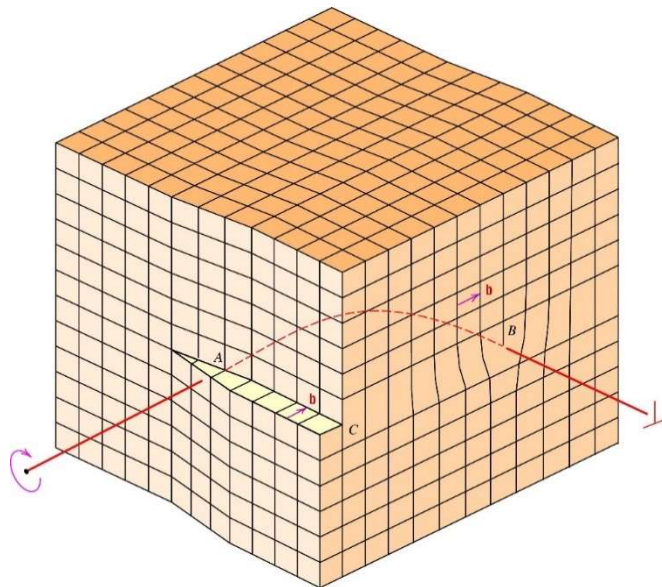


W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.

Gemischte Versetzung

im Beispiel: beide Versetzungstypen

In einiger Entfernung von den Seitenflächen:
resultierende Gitterverzerrung hat
unterschiedliche Anteile von
Stufen- und Schraubencharakter



Burgers-Vektor b

beschreibt Größe und Richtung der Gitterverzerrung

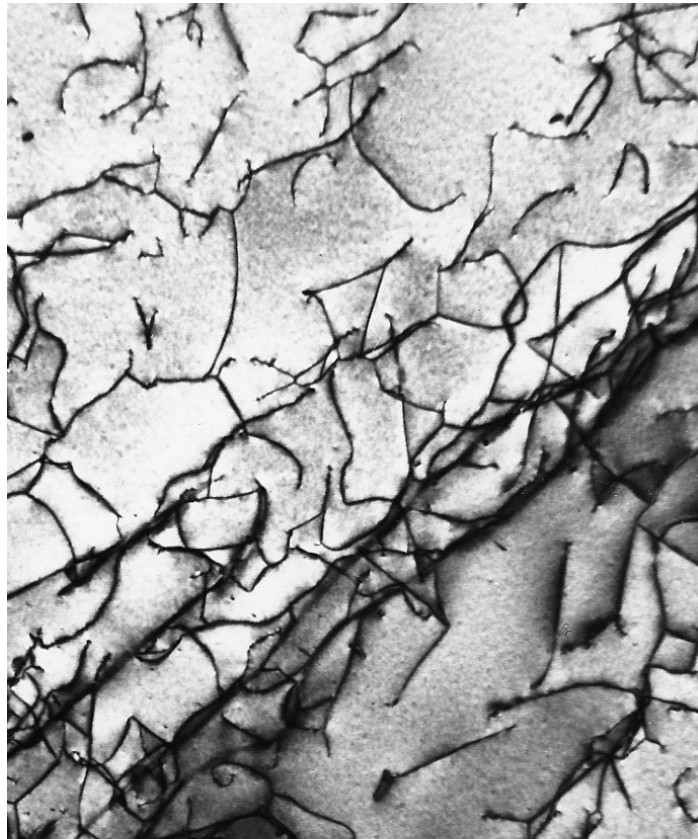
gegenseitige Orientierung der Versetzungslinie
und des Burgers-Vektors → Charakter der Versetzung

- Stufenversetzungen: beide senkrecht aufeinander
- Schraubenversetzungen: beide parallel
- gemischte Versetzungen: weder parallel noch senkrecht

in Metallen:

- Burgers-Vektoren liegen in den am dichtest gepackten kristallografischen Richtungen
- Betrag ist gleich dem Abstand zwischen den Atomen

Rolle der Versetzungen



0,2 μm

TEM-Aufnahme einer Titanlegierung,
dunkle Linien: Versetzungen

Versetzungen entstehen

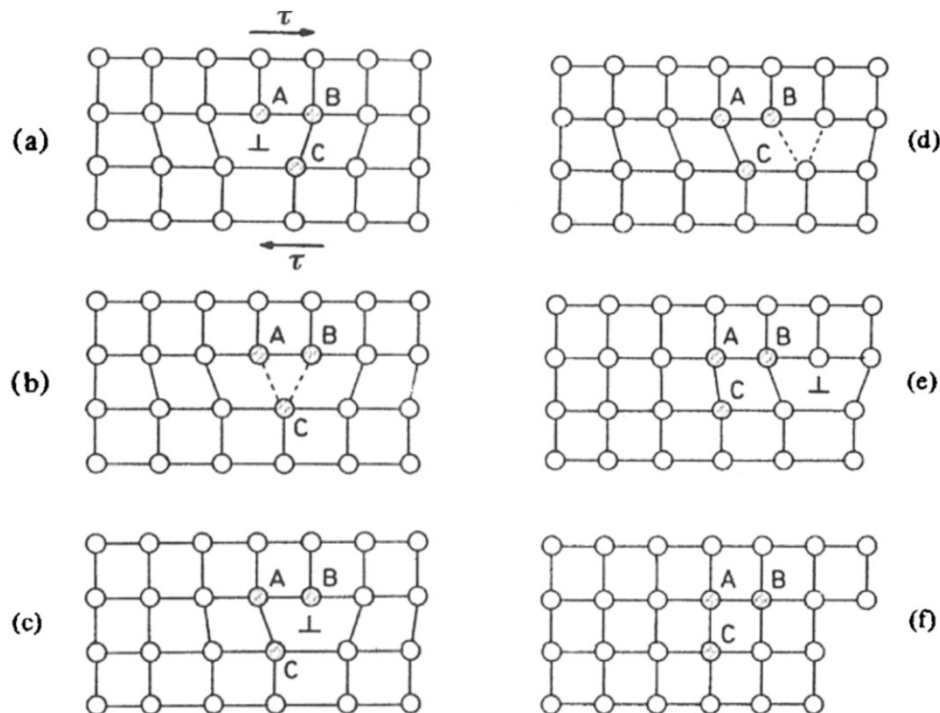
- beim Erstarren
- bei einer plastischen Verformung
- als Folge thermischer Spannungen während der raschen Abkühlung

Versetzungen spielen eine Rolle bei der **plastischen Verformung** von Kristallen (Metallen und Keramiken)

Plastische Verformung

Bewegung der Versetzungen

→ plastische Verformung in Kristallen
bei niedriger Temperatur ($T < 0,4 T_m$)



Bewegung der Atome bei der Verschiebung einer Stufenversetzung unter Einwirkung einer Spannung $\vec{\tau}$.

Diese führt zur **Bildung einer Stufe** (f) mit der Höhe des Betrags des Burger-Vektors.

Die Versetzungslinie ist senkrecht zur Zeichenebene.

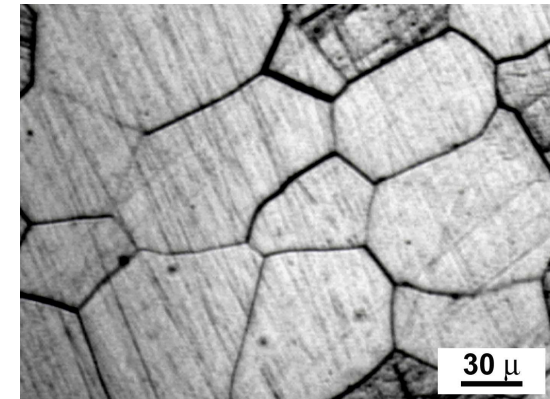
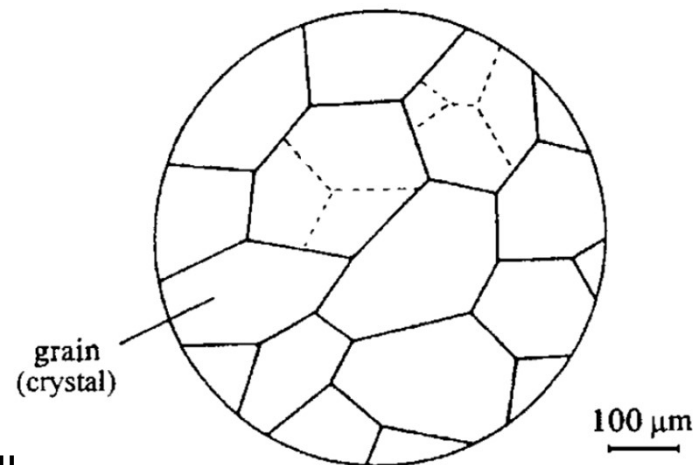
Die Bewegung ist der einer **Raupe** ähnlich.

3.5 Flächenversetzungen

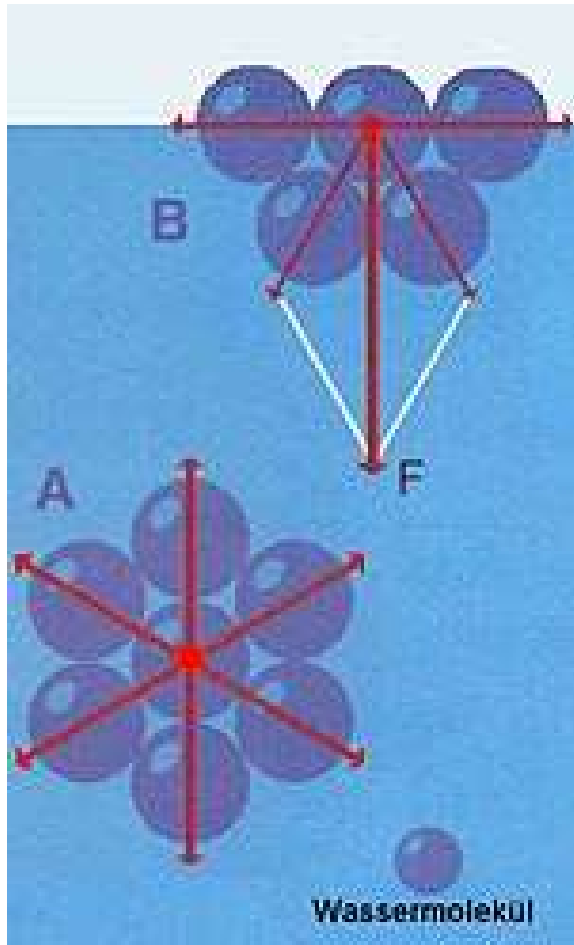
zweidimensionale Grenzflächen, die Materialbereiche mit unterschiedlicher Kristallstruktur und/oder kristallografischer Orientierung voneinander abgrenzen:

- Oberfläche des Festkörpers
- Korngrenzen
- Phasengrenzen
- Zwillingsgrenzen
- Stapelfehler

Korngrenzen in
einem Polykristall



Oberflächen



Atome an Oberfläche:

geringere Koordinationszahlen

→ höhere Energie als

Atome im Innern des Festkörpers

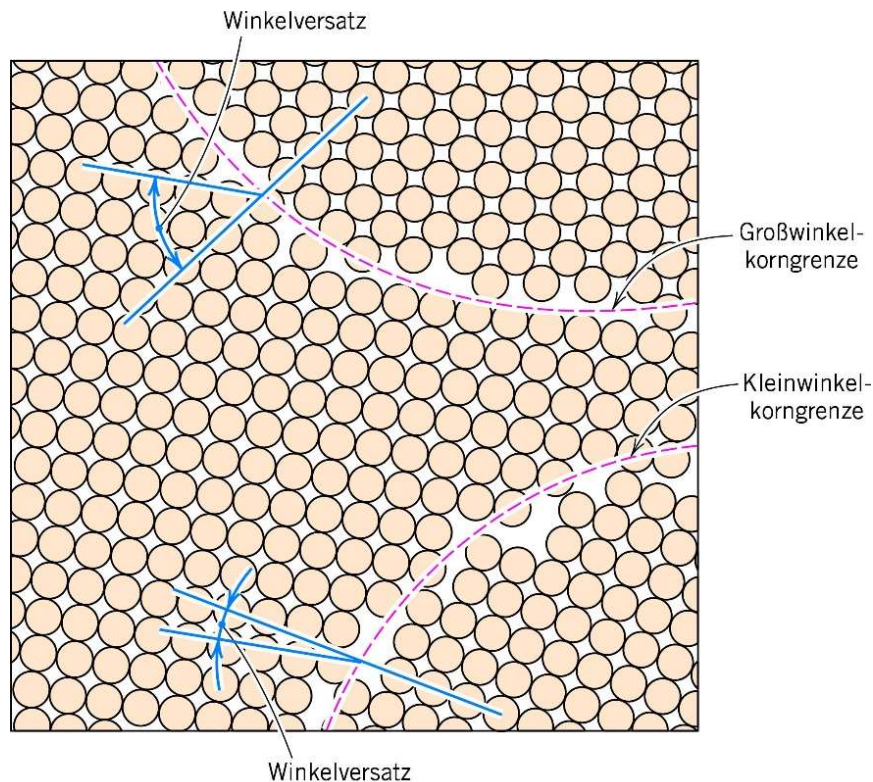
→ Erhöhung der Oberflächenenergie

Minimierung der Oberflächenenergie
durch **Minimierung der Oberfläche**,
z. B. kugelförmige Tropfen und
kugelförmige Nanopartikel

Die Oberflächenspannung σ_o ist als die
Arbeit definiert, mit der die Oberfläche um
 1 cm^2 vergrößert werden kann:

$$\Delta W = \sigma_o \cdot \Delta A$$

Korngrenzen



Grenze zwischen zwei Körnern
oder Kristalliten mit unterschiedlicher
kristallografischer Orientierung
innerhalb polykristalliner Werkstoffe

Elementarzellen sind bei jedem Korn
identisch, sie haben lediglich eine
andere räumliche Ausrichtung
(gedreht, gespiegelt, etc.)

Bereich der Korngrenze umfasst
nur wenige Atomlagen und ist
Übergangszone mit gestörter
Atomanordnung.

Kleinwinkel-Korngrenzen

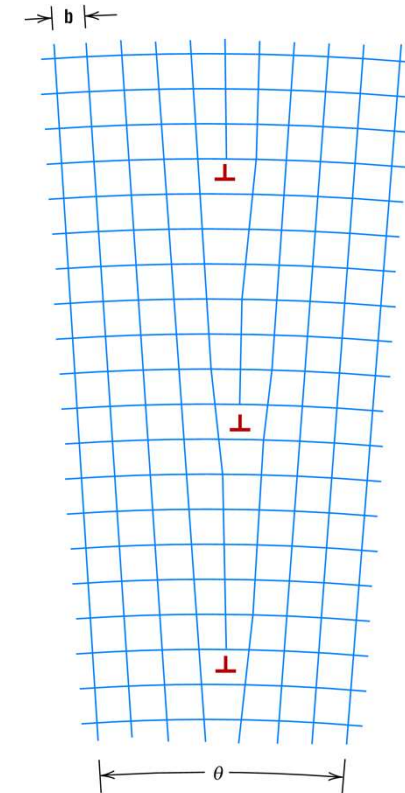
wenn Orientierung benachbarter Körner
nur wenig verschieden: **Kleinwinkelkorngrenze**
Beschreibung durch Versetzungsaufreihungen

Beispiel:

Kippkorngrenze: Reihe aus Stufenversetzungen

Winkel θ : Fehlorientierung zwischen Nachbarkörnern

es gibt auch **Verdrehungskorngrenzen**

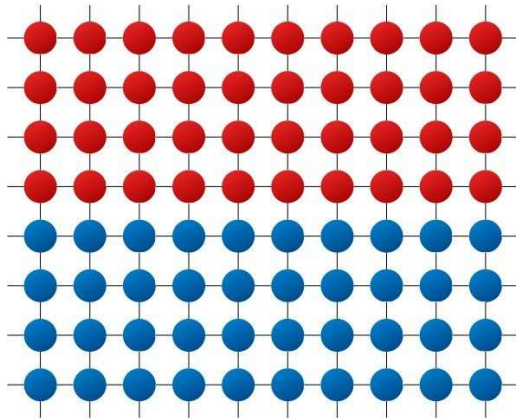


Grenzflächenenergie, abhängig vom Grad der Fehlorientierung
→ chemische Reaktivität der Korngrenzen gegenüber Volumen erhöht

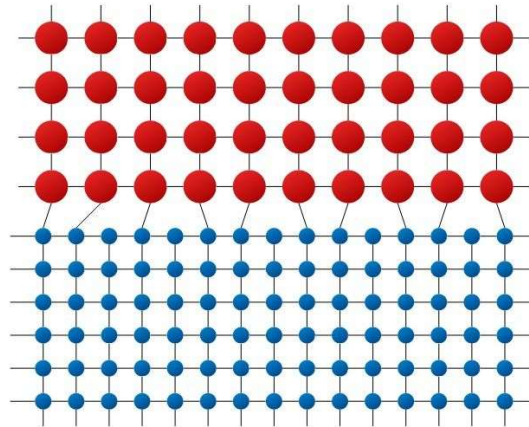
Phasengrenzen

Grenze zwischen verschiedenen Phasen
in mehrphasigen Materialien

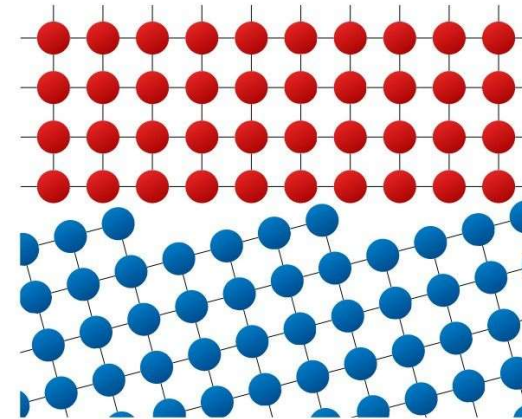
kohärente Phasengrenze



teilkohärente Phasengrenze

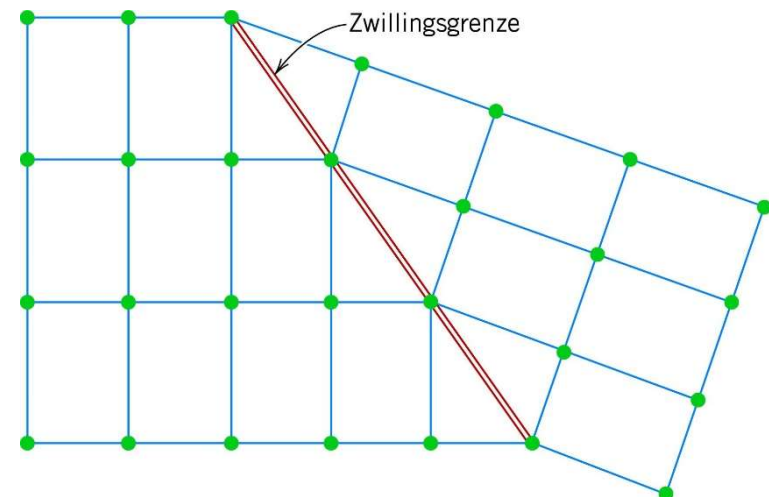


inkohärente Phasengrenze



Zwillingsgrenzen

- Korngrenze, die **spiegelbildlich orientierte Gitterbereiche** abgrenzt
- **Zwillinge**: Bereiche zwischen Zwillingsgrenzen, entstehen z. B. durch Scherung
- treten an bestimmten kristallografischen Ebenen und in bestimmten Richtungen auf
- Zwillingskorngrenze besitzt eine hohe Symmetrie und damit niedrige Energie

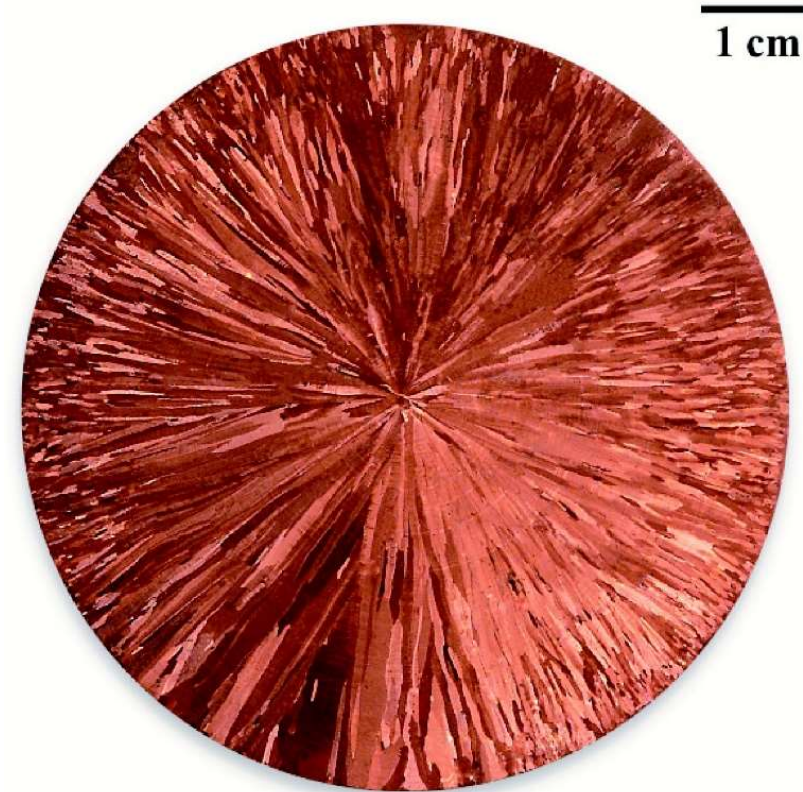


3.6 Mikrostruktur

polykristalline Materialien:
Form, mittlere Größe von Körnern wichtig

makroskopische Körner können aus
mikroskopischen Körnern bestehen

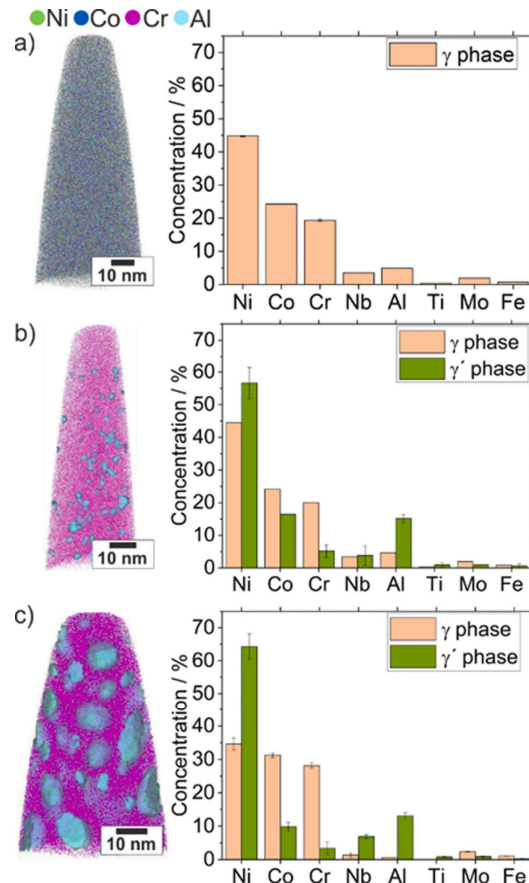
Untersuchung durch Mikroskopie
(optisch, Elektronen, Rastersonden)
und durch Beugungsmethoden



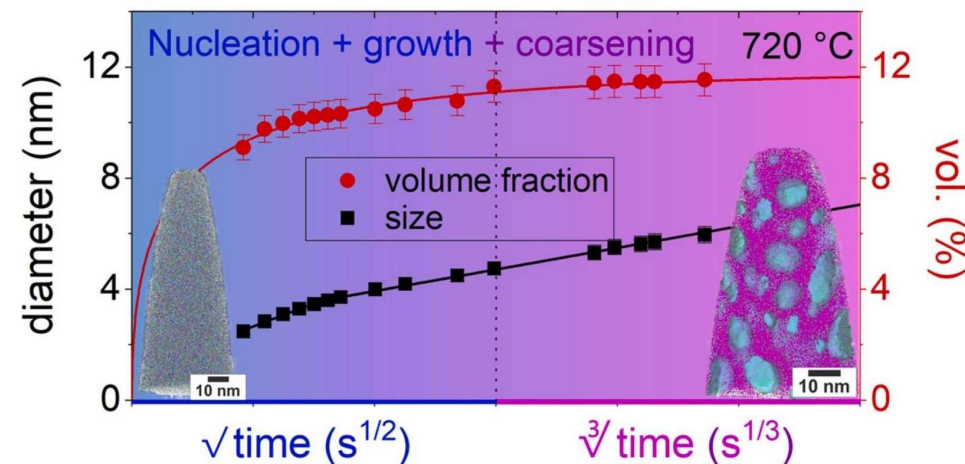
Querschliff eines zylindrischen
Kupfergussblocks
→ kleine nadelartige Körner,
radial ausgerichtet

Ausscheidungen in Legierungen

Aushärtungsphasen-Ausscheidungsprozess spielt eine wichtige Rolle bei der Entwicklung neuer Ni-Basis-Superlegierungen



in-situ-Ausfällung der aushärtenden Phase

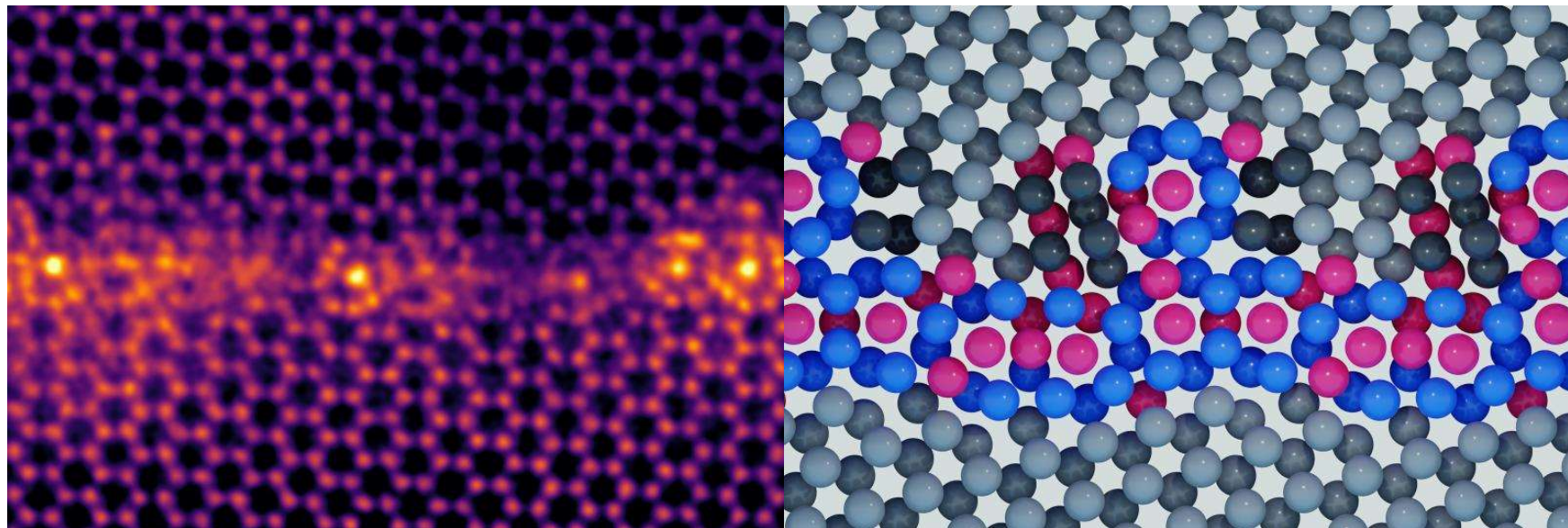


abhängig von der thermischen Entwicklung der Probe ergibt sich eine einfache oder bimodale Größenverteilung der γ' -Ausscheidungen

Spezielle Korngrenzen

Fe Diffusion an Korngrenzen von hcp Ti verursacht topologische Entmischung

Rastertransmissionselektronenmikroskopie - Computersimulationen

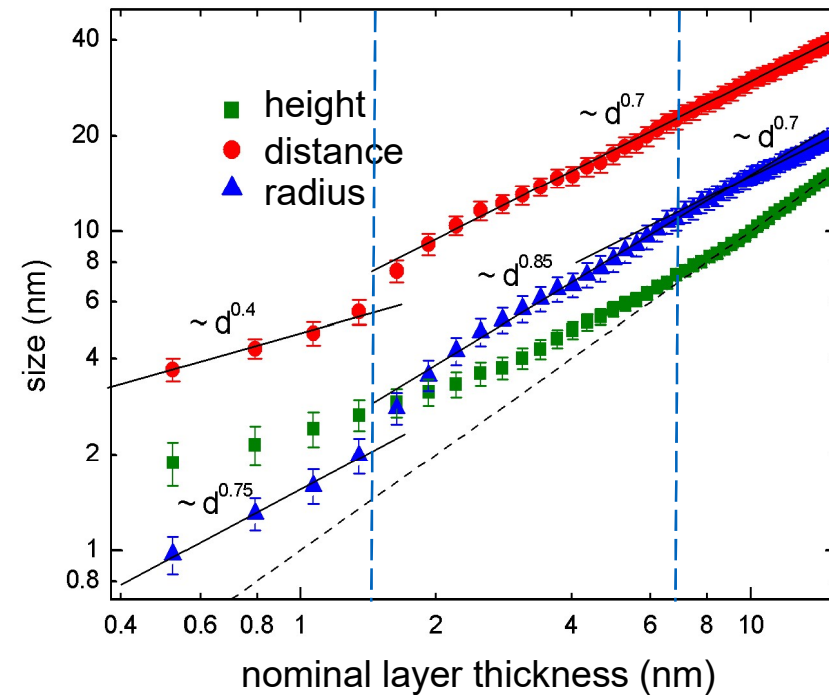
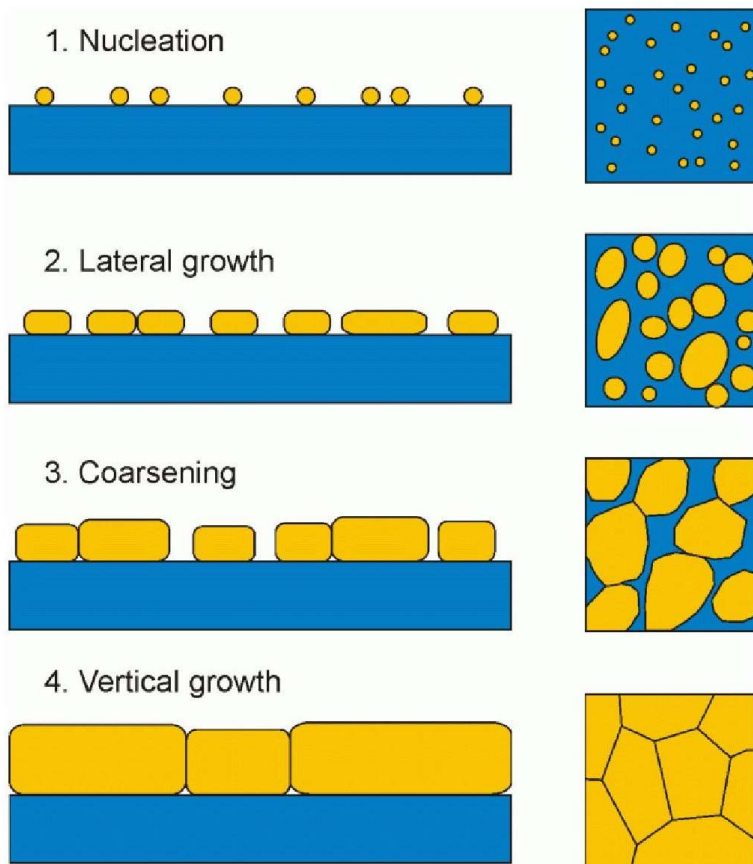


Ti (grau), Fe (rot), Käfigstruktur (blau)

für unterschiedliche Eisengehalte werden immer Käfigstrukturen als die zugrundeliegenden Bausteine der verschiedenen Korngrenzphasen gefunden

Sputtern von Au Elektroden

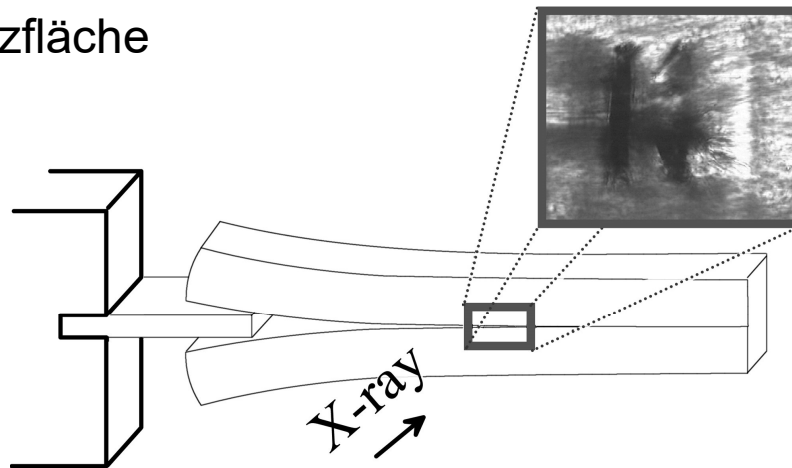
Wachstum der Au Schicht → polykristalliner Film mit Korngrenzen



Wachstumsmodell ermöglicht
kontrollierte Herstellung

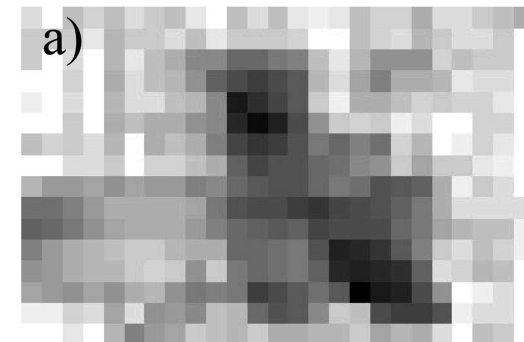
Defekte an Polymer Grenzflächen

Entstehung von Defektstrukturen in der Energiedissipationszone am Ende einer Rissspitze an der PMMA-PMMA-Grenzfläche

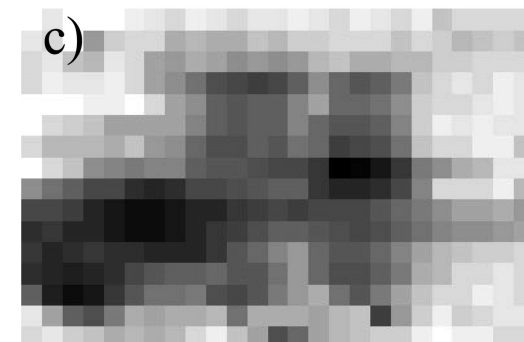
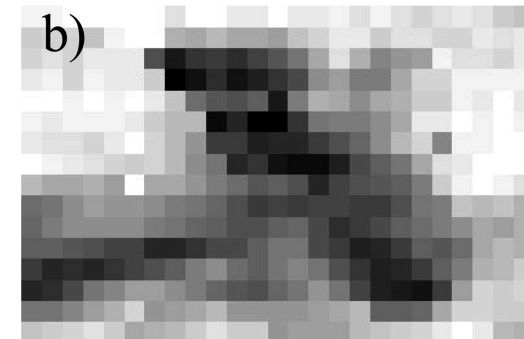


Abrastern mit Nanostrahl: orts aufgelöste Änderung der Steigung im Kleinwinkelbereich
→ verschiedene lokale Schäden

Lorenz-Haas, PMB, et al., Langmuir **19**, 3056-3061 (2003)



Scanfeld
160 × 250
 μm^2



3.7 Zusammenfassung

Reale kristalline Festkörper enthalten Defekte.

Es gibt Leerstellen, Substitutions- und Zwischengitteratome.

in ionischen Kristallen paarweise Defekte: Schottky- und Frenkel-Defekte

Fremdatome → Legierungen, Mischkristalle

Substitutions- oder Zwischengitteratome

Liniendefekte: Stufen-, Schrauben- oder gemischte Versetzungen
charakterisiert durch Versetzungslinie und Burgers-Vektor

Flächenversetzungen: zweidimensionale Grenzflächen,
z. B. Oberflächen, Korngrenzen