1 Diffusion

1.1 Grundlagen

Die Erscheinung der Diffusion wird in der gasförmigen, flüssigen und festen Materie beobachtet. Im festen Zustand versteht man unter Diffusion einen makroskopischen Massetransport über Abstände, die größer sind als ein Gitterabstand. Die einzelnen Atome führen dabei eine statistische Translationsbewegung aus. Eine gegenseitige atomare Durchdringung kann nur dann erfolgen, wenn die Komponenten ineinander löslich sind (Mischkristallbildung). In Metallen erfolgt die Volumendiffusion über Zwischengitterplätze oder Leerstellen. Typische Beispiele für den Zwischengittermechanismus sind die Diffusion der Elemente C, H und N in Eisen, die sich durch einen kleinen Atomradius auszeichnen und auf Zwischengitterplätzen sitzen. Beim Leerstellenmechanismus befinden sich die Atome auf regulären Gitterplätzen. Ein zur Leerstelle benachbartes Atom kann unter Aufwendung einer bestimmten Aktivierungsenergie in die Leerstelle hineinspringen (Bild 1.1). Die dadurch entstandene neue Leerstelle kann dann wieder von einem anderen Nachbaratom besetzt werden. In dichtgepackten Metallgittern ist der Leerstellenmechanismus der bedeutendste Diffusionsmechanismus.

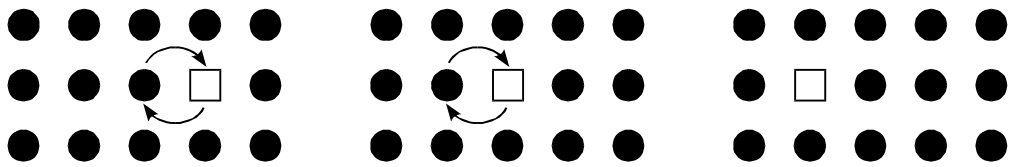

Bild 1.1 Wanderung einer Leerstelle in einem dichtgepackten Metallgitter

Wiederholt sich dieser Vorgang, führt dies zu einer statistischen Translationsbewegung der Leerstellen in entgegengesetzter Richtung zu den diffundierenden Atomen. Die Triebkraft für die gerichtete Diffusion (Materietransport) in einem Konzentrationsgefälle ist der Gradient der partiellen freien Enthalpie. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D beschreibt die Arrheniussche Gleichung:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{DH_D}{RT}\right). \tag{1.1}$$

Darin ist die Präexponentialgröße D_0 eine temperaturunabhängige Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. DH_D ist die Aktivierungsenthalpie der Diffusion, die sich im Falle des Leerstellenmechanismus aus der Leerstellenbildungsenthalpie DH_V^f und der Aktivierungsenthalpie der Leerstellenwanderung DH_V^m additiv zusammensetzt:

$$DH_D = DH_V^f + DH_V^m. \tag{1.2}$$

Für den Materietransport in einem Konzentrationsgefälle gelten die Fickschen Gesetze, die eigentlich für das ideale Gas abgeleitet wurden, aber auch im festen Zustand gültig sind. Das erste Ficksche Gesetz sagt aus, daß die in der Zeiteinheit dt durch die Fläche A transportierte Stoffmenge dN dem Konzentrationsgradienten proportional ist. Für ein eindimensionales Problem gilt:

$$\frac{\mathrm{d}N}{A\mathrm{d}t} = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{1.3}$$

Das negative Vorzeichen ergibt sich aus der bei einem negativen Konzentrationsgradienten positiven Diffusionsrichtung. Mit Hilfe von Gl. (1.3) kann D ermittelt werden, indem bei konstant gehaltenem Konzentrationsgradienten die in der Zeiteinheit dt durch A diffundierte Stoffmenge dN bestimmt wird. Für einen Festkörper ist dies jedoch eine nicht realisierbare Versuchsbedingung. Zur Bestimmung von D wird deshalb das zweite Ficksche Gesetz verwendet, welche die zeitliche Änderung der Konzentration berücksichtigt und durch die Anwendung der Kontinuitätsgleichung aus Gl. (1.3) erhalten wird:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \tag{1.4}$$

Als Versuchsanordnung können zwei zylinderförmige, aus den beiden Metallen oder ihren Legierungen bestehende Körper dienen, die mit ihren Stirnflächen aneinandergeschweißt und einer Diffusionsglühung unterzogen werden. Danach werden die Proben in zur Schweißebene parallele Schichten zerlegt, deren Dicke gemessen und deren Konzentration analytisch bestimmt wird. Zur zerstörungsfreien Ermittlung des Diffusionsprofils verwendet man die Elektronenstrahlmikrosonde. Aus der so erhaltenen Konzentrations-Eindring-Kurve (c-x-Kurve) kann mit Hilfe des zweiten Fickschen Gesetzes der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Wenn man von den Methoden absieht, die radioaktive Isotope verwenden, ist dies das genaueste Verfahren zur Bestimmung von D.

1.1.1 Boltzmann-Matano-Methode

Durch die Substitution (Boltzmann-Transformation)

$$l \equiv \frac{x}{\sqrt{t}} \tag{1.5}$$

erhält man aus Gl. (1.4) eine gewöhnliche Differentialgleichung. Für ein Diffusionspaar aus zwei unendlich ausgedehnten Halbräumen mit den Randbedingungen

$$t = 0 \qquad \begin{cases} x > 0 & c(x,0) = c_1 \\ x < 0 & c(x,0) = c_2 \end{cases} \tag{1.6}$$

$$t > 0 \qquad \lim_{x \to \pm\infty} \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{1.7}$$

ergibt sich als Lösung von Gl. (1.4)

$$c(x,t) - c_1 = \frac{c_2 - c_1}{2}\left(1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \tag{1.8}$$

In dieser Gleichung stellen c_1 und c_2 die Anfangskonzentrationen der beiden Proben dar. $c(x,t)$ ist die Zusammensetzung der Probe im Abstand x von der Schweißfläche nach der Glühzeit t. Die Werte für das Gaußsche Fehlerintegral können mathematischen Tabellenwerken entnommen werden.

Gl. (1.8) gilt exakt, wenn kein Konzentrationsgefälle vorhanden ist, da bei der Lösung der Differentialgleichung D als konzentrationsunabhängig angenommen wird. Dies ist bei der Selbstdiffusion der Fall. Der Selbstdiffusionskoeffizient wird zur Unterscheidung von dem chemischen Diffusionskoeffizient $\tilde{D}$ mit D^* bezeichnet. Er wird mit Hilfe von radioaktiven Isotopen bestimmt.

Für den konzentrationsabhängigen chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ erhält man aus Gl. (1.4) und der Boltzmann-Transformation

$$-\frac{l}{2}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}l}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}\left(\tilde{D}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}l}\right) \tag{1.9}$$

Mit Hilfe der *Boltzmann-Matano-Methode* läßt sich unter der Bedingung der Massenerhaltung

$$\int_{c_1}^{c_2} x\mathrm{d}c=0 \tag{1.10}$$

der chemische Diffusionskoeffizient berechnen. Es gilt:

$$\tilde{D}=-\frac{1}{2t}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}c}\right)_c\int_{c_1}^{c} x\mathrm{d}c \tag{1.11}$$

Die Bedingung der Massenerhaltung erfordert, daß im *c*-*x*-Diagramm der Punkt $x=0$ so festgelegt wird, daß die auf der einen Seite wegdiffundierende Menge der Atomsorte A gleich der auf der anderen Seite eindiffundierenden Menge an A ist. Aus Gl. (1.10) folgt, daß die in Bild 1.2 dargestellten Flächen A_1 und A_2 gleich groß sein müssen

$$\int_{c_1}^{c_M} x\mathrm{d}c=\int_{c_M}^{c_2} x\mathrm{d}c \tag{1.12}$$

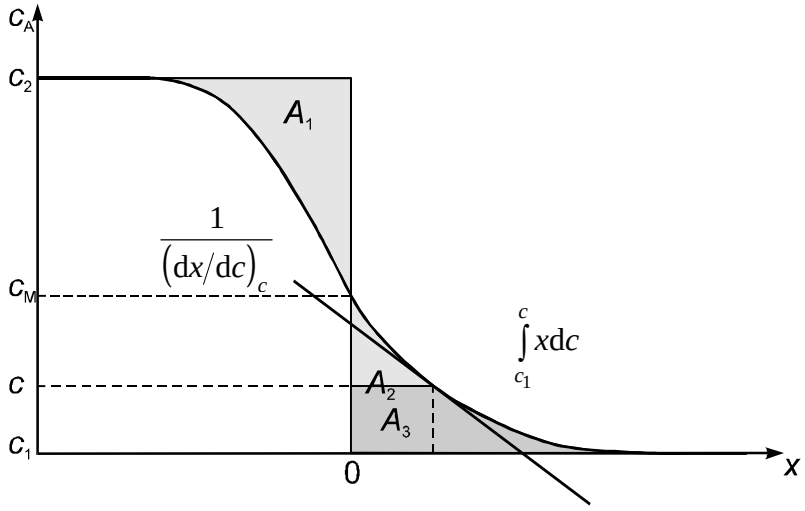

Bild 1.2 Boltzmann-Matano-Methode zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$

Die mit $x=0$ definierte *Matano-Ebene* fällt normalerweise nicht mit der ursprünglichen Lage der Schweißebene zusammen, da die partiellen Diffusionskoeffizienten D_A und D_B der Atomsorten A und B unterschiedlich sind. In Bild 1.2 ist die Komponente A schneller in positiver *x*-Richtung diffundiert als die Komponente *B* in negativer *x*-Richtung. Die Matano-Ebene liegt daher auf der B-Seite der Schweißebene.

1.1.2 Einstein-Smoluchowski-Gleichung

Aus der Theorie der Brownschen Molekularbewegung gilt nach Einstein und Smoluchowski für das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\overline{x^2} = 2Dt \tag{1.13}$$

Näherungsweise erhält man daraus für die mittlere Eindringtiefe

$$\bar{x} \approx \sqrt{2Dt} \tag{1.14}$$

1.1.3 Kirkendall-Effekt

Verschweißt man zwei Metalle A und B, die untereinander einen Substitutionsmischkristall bilden, und markiert die Schweißebene durch feine Drähtchen aus einem inerten Material, so bewegt sich die Schweißebene bei unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten in Richtung der schneller diffundierenden Komponente (Bild 1.3).

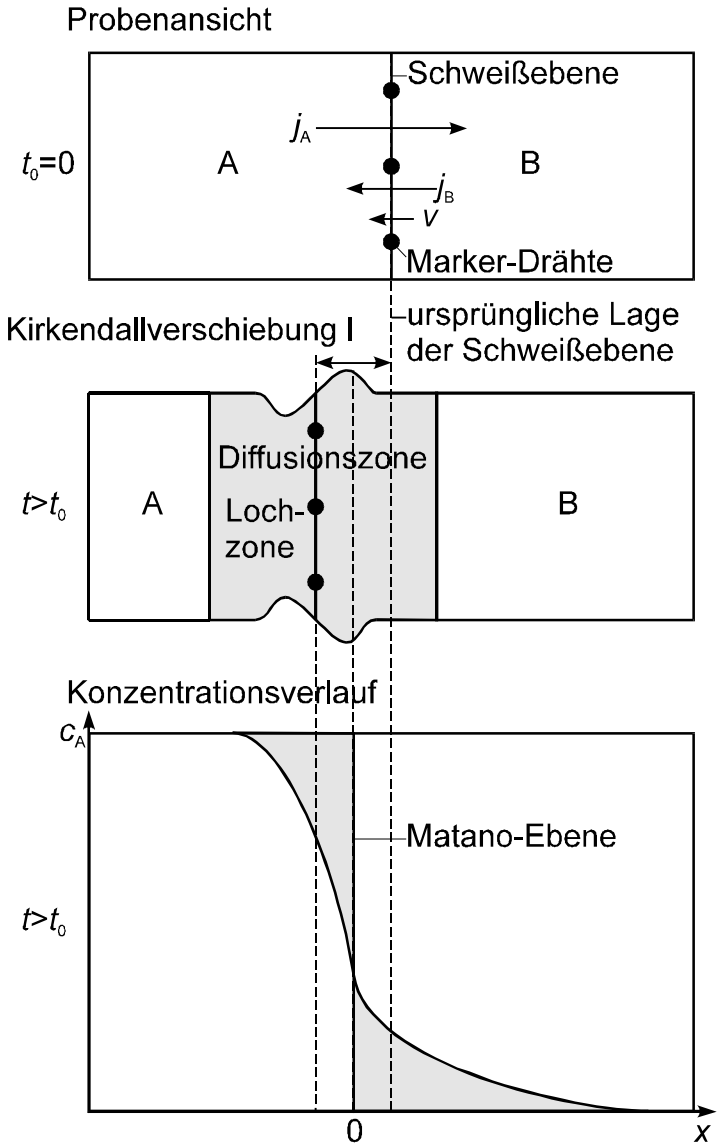

Bild 1.3 Kirkendall-Effekt der Atomsorten A und B, wobei A schneller diffundiert als B($D_A > D_B$)

Die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Kirkendallverschiebung l und gehorcht einem parabolischen Zeitgesetz. Es gilt:

$$v = \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(b\sqrt{t}\right) = \frac{b}{2\sqrt{t}} = \frac{l}{2t} \tag{1.15}$$

mit der Wachstumskontanten b.

1.1.4 Darkensche Gleichungen

Die Darkenschen Gleichungen verknüpfen den chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ einer A-B-Legierung mit den partiellen Diffusionskoeffizienten D_A und D_B. Die Wanderungsgeschwindigkeit v der Schweißebene ergibt sich nach der 1. Darkenschen Gleichung zu

$$v = \left(D_\mathrm{A} - D_\mathrm{B}\right)\frac{\P c_\mathrm{A}}{\P x} \tag{1.16}$$

Für den chemischen Diffusionskoeffizienten gilt nach der 2. Darkenschen Gleichung:

$$\tilde{D} = D_\mathrm{B} x_\mathrm{A} + D_\mathrm{A} x_\mathrm{B} \tag{1.17}$$

Aus der Wanderungsgeschwindigkeit v und dem chemischen Diffusionskoeffizient $\tilde{D}$ können somit die partiellen Diffusionskoeffizenten D_A und D_B ermittelt werden. In verdünnten Lösungen mit $x_\mathrm{B} << x_\mathrm{A}$ wird $\tilde{D} \approx D_\mathrm{B}$. Im Falle von $D_\mathrm{A} << D_\mathrm{B}$ gilt diese Näherung auch noch bei höheren Werten von x_B gut.

Mit Hilfe von radioaktiven Methoden können für eine binäre Legierung die Selbstdiffusionskoeffizienten beider Komponenten bei einer beliebigen Konzentration bestimmt und daraus unter Berücksichtigung der thermodynamischen Aktivitäten die partiellen Diffusionskoeffizienten berechnet werden, wie sie sich bei der Diffusion im chemischen Konzentrationsgefälle ergeben. Der partielle Diffusionskoeffizient D_A, der aus den geänderten Bindungsverhältnissen bei der Legierungsbildung resultiert, und der Selbstdiffusionskoeffizient D_A^* derselben Komponente eines Systems sind durch folgende Beziehung verknüpft:

$$D_\mathrm{A} = D_\mathrm{A}^* \frac{\P \ln a_\mathrm{A}}{\P \ln x_\mathrm{A}} \tag{1.18}$$

Hierbei bedeuten a_A die thermodynamische Aktivität und x_A den Molenbruch der betrachteten Komponente. Insgesamt gibt es für eine A-B-Legierungen fünf Diffusionskoeffizienten: $\tilde{D}$, D_A, D_B, D_A^* und D_B^*.

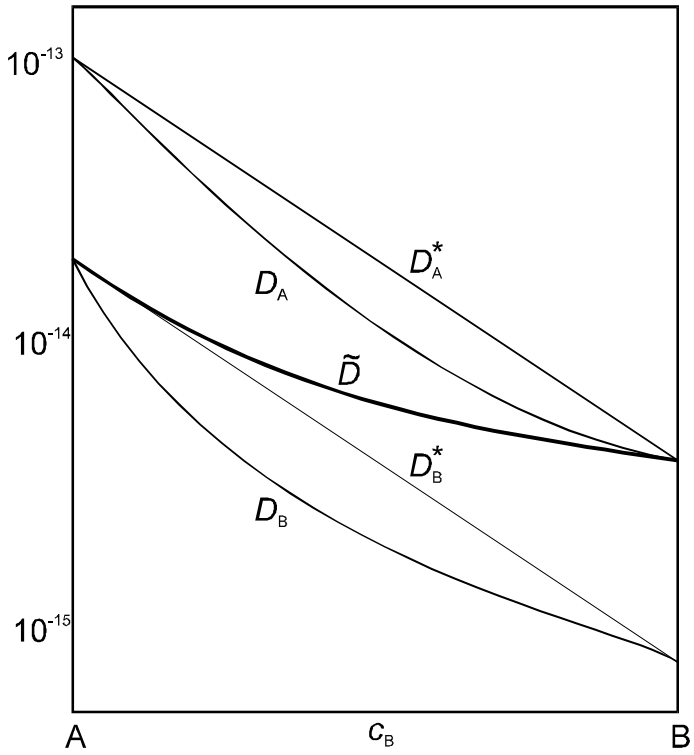

Bild 1.4 Schematische Darstellung der verschiedenen Diffusionskoeffizienten einer A-B-Legierung

1.1.5 Mehrphasendiffusion

Platzwechselvorgänge werden im wesentlichen durch das Bestreben nach Gleichgewichtseinstellung gesteuert. Aussagen über die Gleichgewichtsverhältnisse eines binären Systems liefert das Zustandsdiagramm. Es liegt daher nahe, das Diffusionsverhalten zweier Metalle mit ihrem Zustandsdiagramm zu verknüpfen. Bei Kenntnis des Zustandsdiagramms sich beurteilen läßt, welche Phasen bei der Diffusion zweier Metalle auftreten können. Bild 1.5 zeigt den Diffusionsverlauf verschiedener Typen binärer fester Legierungen. Da die meisten Metalle miteinander intermetallische Phasen bilden können, wird man es in der Praxis sehr oft mit einer Diffusion über mehrere Phasen zu tun haben. Wie Bild 1.5 zeigt, unterscheiden sich die Konzentrations-Wegkurven mehrphasiger Diffusion b), c) von denen der Einphasendiffusion a) durch das Auftreten von Konzentrationsstufen.

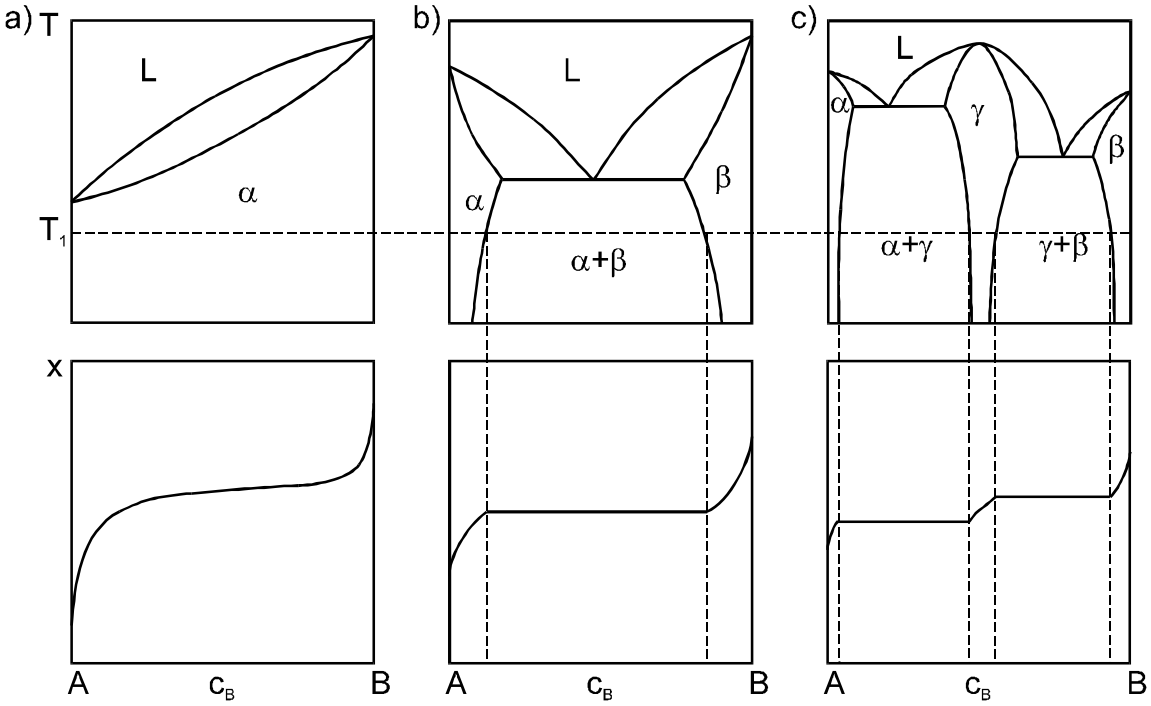

Bild 1.5 Schematisches Konzentrations-Weg-Diagramm mit den dazugehörigen Zustandsdiagrammen

Die Konzentrationsstufen sind dadurch bedingt, daß durch Diffusion nur die thermodynamisch möglichen Phasen in ihren Konzentrationsgrenzen auftreten. Die im Zustandsdiagramm dazwischenliegenden Zweiphasengebiete können dagegen nicht durch Diffusion gebildet werden. Die Höhe der Konzentrationsstufe entspricht daher der Breite des Zweiphasengebietes.

Das Wachstum der einzelnen Phasen erfolgt nach einem parabolischen Zeitgesetz, sofern die Volumendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Näherungsweise kann zur Bestimmung der Schichtdicke die Einstein-Smoluchowski-Gleichung herangezogen werden. Zur Beantwortung der Frage, welche Phase in einem System am schnellsten wächst, ist die Größe sowie die Struktur und Bildungswärme der auftretenden Phasen (Diffusionsbarrieren) von entscheidender Bedeutung.

1.2 Aufgabenstellung

1.2.1 Einphasendiffusion

Ein Cu-Au-Diffusionspaar wurde unter Vakuum 459,3 h bei 670 K ausgelagert. Die Verbindung der reinen Metalle erfolgte während der Auslagerung (Diffusionsschweißen). Es wurde ein Schliff parallel zur Achsrichtung der zylinderförmigen Probe angefertigt und mit Hilfe der Mikrosonde eine *c*-*x*-Kurve der Diffusionszone aufgenommen (siehe Anhang). Vor der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten soll die Eichung des Planimeters überprüft werden, indem eine bekannte Fläche dreimal gemessen wird. Die Flächen, die zur Bestimmung des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten notwendig sind, sind ebenfalls jeweils dreimal zu messen.

Es soll die Matano-Konzentration c_M bzw. die Lage der Matano-Ebene x_M bestimmt werden. Ferner soll für 5 verschiedene Konzentrationen (5, 10, 20, 30 und 35 At.%-Au) der chemische Diffusionskoeffizient $\tilde{D}$ ermittelt und als Funktion der Konzentration in einem Diagramm

dargestellt werden. Die sich ergebende Standardabweichungen sind in die Fehlerbetrachtung miteinzubeziehen. Die ermittelten Werte des chemischen Diffusionskoeffizienten sind mit Literaturwerten zu vergleichen und zu diskutieren.

1.2.2 Mehrphasendiffusion

Es ist die Diffusion im System Cu-Zn zu untersuchen. Hierzu wurde die Bohrung eines kleinen Zylinders aus Elektrolytkupfer mit einem Zinkzylinder gefüllt und das Zink anschließend über dem Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht. Um einen guten Kontakt zwischen Kupfer und Zink zu gewährleisten wurde der Kupferzylinder zuvor abgeätzt und der Zinkzylinder mit einem feinen Schmirgelpapier von der Oxidschicht befreit. Vier so präparierte Proben werden bei 693 K 2 bis 8 h lang geglüht und dann abgeschreckt. Anschließen werden die Proben senkrecht zur Zylinderachse durchgesägt, geschliffen und poliert. Die Schliffe sind lichtmikroskopisch zu untersuchen. Es soll geprüft werden, ob alle nach dem Zustandsdiagramm möglichen Phasen auftreten. Die Schichtdicken der intermetallischen Phasen sollen an 10 verschiedenen Stellen gemessen werden.

Die gemessenen Schichtdicken der intermetallischen Phasen sollen gegen $\sqrt{t}$ aufgetragen werden, um zu prüfen, ob ein parabolisches Zeitgesetz vorliegt. Für das im Lichtmikroskop beobachtete Gefüge ist mit Hilfe der Meßwerte schematisch der Diffusionsverlauf (Konzentrations-Weg-Diagramm, vgl. Bild 1.5) für alle Auslagerungszeiten zu zeichnen. Bei den auftretenden Konzentrationsstufen sind die betreffenden Konzentrationswerte einzutragen, die dem Zustandsdiagramm (siehe Anhang) entnommen werden.

1.3 Literatur

[1] T. Heumann, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin, 1992

[2] W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Academic Press, New York, 1952

[3] W. Jost, Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung, Steinkopff, Darmstadt, 1952

[4] P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1986

[5] J. Philibert, Atom Movements – Diffusion and Mass Transport in Solids, les éditions de physiques, Les Ulis Cedex A, 1991

[6] H. Mehrer (ed.), Diffusion in Solid Metals and Alloys, Landolt-Börnstein New Series, Vol. III/26, Springer-Verlag, Berlin, 1990

[7] R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, D. Van Nostrand, New York, 1973

[8] G. Guy, Introduction to Materials Science, McGraw-Hill, New York, 1973

[9] J.L. Bocquet, G. Brébec, Y. Limoge, Diffusion in Metals and Alloys, in: R.W. Cahn, P. Haasen (eds.), Physical Metallurgy, North-Holland Physics, Amsterdam, 1983, 385-475

1.4 Anhang

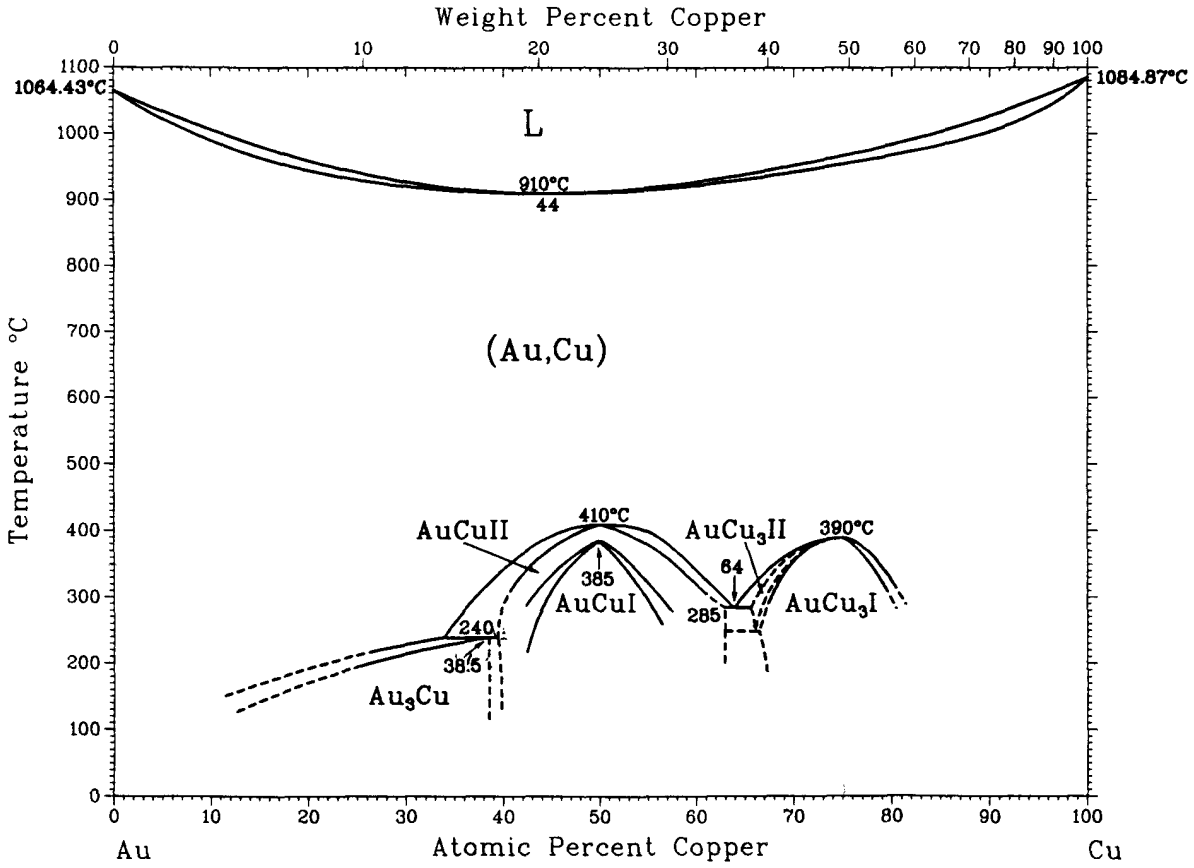

Bild 1.6 Au-Cu-Zustandsdiagramm

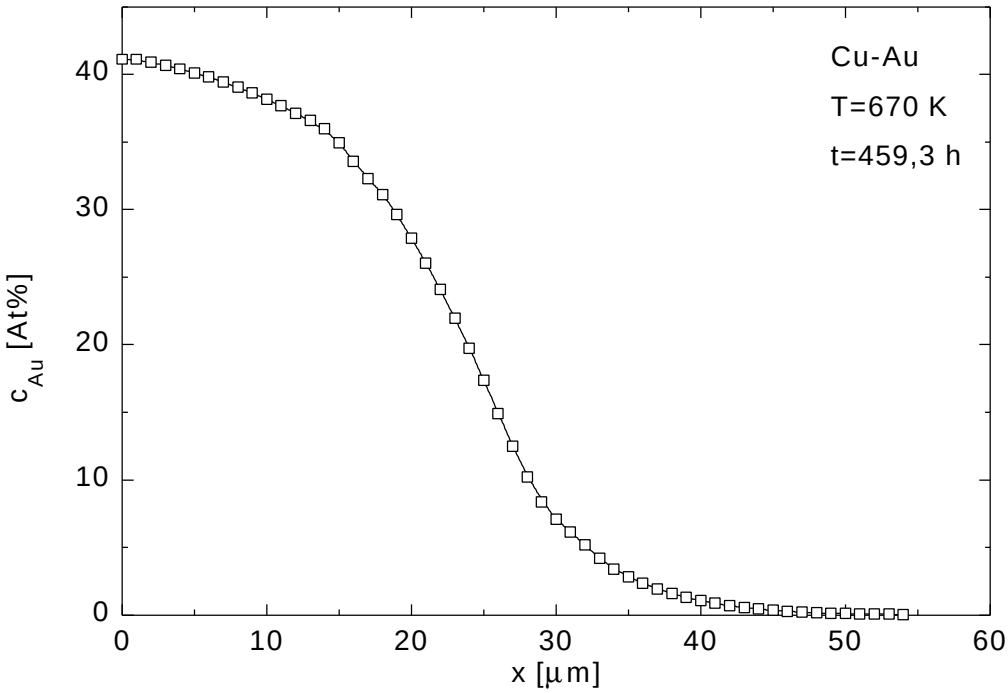

Bild 1.7 Mit der Mikrosonde aufgenommene Konzentrations-Weg-Kurve

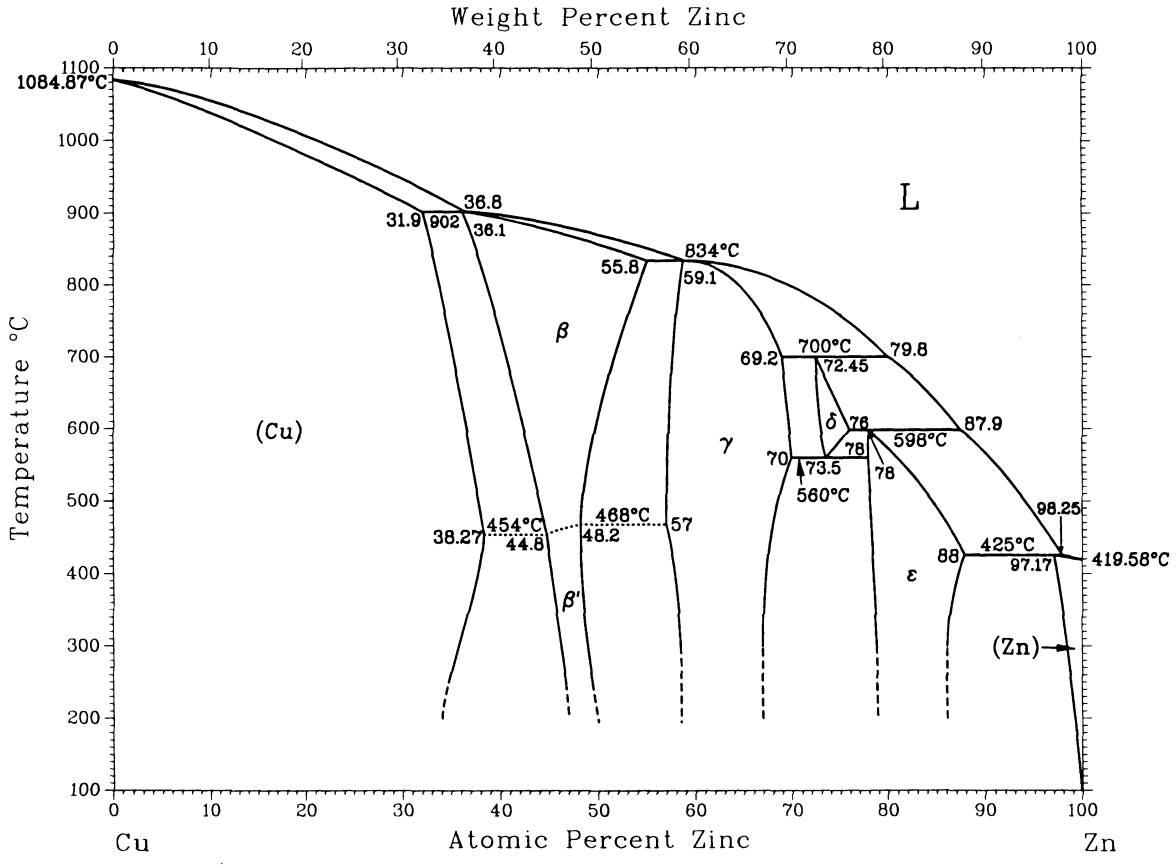

Bild 1.8 Cu-Zn-Zustandsdiagramm