

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Symbole	3
1. Einleitung	6
2. Problemstellung	15
3. Das System Gold/Silber	17
4. Simulationsrechnungen	19
4.1. Diffusionskoeffizienten bei 900°C	19
4.2. Der Einfluß von Doppelleerstellen auf die Diffusionskoeffizienten	22
4.3. Berechnung der Teilchenströme	24
4.4. Vergleich von simulierten und gemessenen Daten	29
4.5. Darstellung simulierter und gemessener Markierungsverschiebungen	33
5. Eine phänomenologische Theorie des Kirkendall-Effektes	35
5.1. Diffusionsgleichungen für ein binäres System	36
5.2. Verschiebungsgeschwindigkeiten und relative Expansionsgeschwindigkeiten von Volumenelementen	38
5.2.1. Aufstellung einer Grundgleichung für die Verschiebungsgeschwindigkeiten	38
5.2.2. Bestimmung der Leerstellenverteilung	40
5.2.3. Relative Expansionsgeschwindigkeiten	48
5.3. Berechnung der Markierungsverschiebungen	51
5.4. Vergleich analytisch bestimmter Markierungsverschiebungen mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen	52
5.5. Vergleich von exakten Lösungen mit entsprechenden Näherungen	55
5.6. Eine Abschätzung der mittleren Reichweite der Leerstellen	59
5.7. Der Einfluß von durch plastische Verformungen gebildeten Leerstellen auf die Verschiebung von Ebenen	61
6. Ein Ansatz zur Theorie diffusionsinduzierter plastischer Verformungen	63
6.1. Die Entstehung virtueller Dehnungen und Stauchungen	63
6.2. Die Entstehung innerer Spannungsfelder	65
6.3. Das Nabarro-Herring-Kriechen als dominierender Mechanismus des Abbaus innerer Spannungen	68
6.4. Zusätzliche Verschiebungen durch Nabarro-Herring-Kriechen	76

7. Meßverfahren	82
7.1. Aufnahme der Meßpunkte	82
7.2. Darstellung der Meßergebnisse	84
8. Präparation der Gold/Silber-Proben	85
8.1. Ausgangsmaterial	85
8.2. Herstellung und Behandlung der einzelnen Probenteile	85
8.3. Verschweißen der Probenteile	86
8.4. Metallographische Oberflächenpräparation	87
8.5. Auswahl einer optimalen Probenvorbereitung	88
8.5.1. Eine kritische Beschreibung der Probenpräparation nach Heumann	89
8.5.2. Alternative Probenpräparationen	91
8.5.3. Bewertung und Auswahl einer Präparationsmethode	92
9. Experimentelle Ergebnisse	99
9.1. Darstellung der Meßergebnisse und Vergleich mit simulierten Daten	99
9.2. Diskussion der Meßergebnisse	102
9.2.1. Beobachtungen im goldreichen Probenteil	102
9.2.2. Beobachtungen im silberreichen Probenteil	105
10. Zusammenfassung	112
11. Literatur	115
Lebenslauf	118

Liste der verwendeten Symbole

a_0	Gitterkonstante
B	geometrischer Faktor für Nabarro-Herring-Kriechen
\vec{b}	Burgersvektor
c	Teilchenkonzentration
c_{A0}	Konzentration der Komponente A am Ort der Trennebene
c_{Ag}	Silberkonzentration
c_{Au}	Goldkonzentration
c_{B0}	Konzentration der Komponente B am Ort der Trennebene
c_i	Konzentration der Komponente i
c_V	Leerstellenkonzentration
c_V^0	Gleichgewichtsleerstellenkonzentration
D	Diffusionskoeffizient
\tilde{D}	chemischer Diffusionskoeffizient
D_A	partieller Diffusionskoeffizient der Komponente A
D_{Ag}	partieller Diffusionskoeffizient von Silber
D_{Au}	partieller Diffusionskoeffizient von Gold
D_B	partieller Diffusionskoeffizient der Komponente B
D_{CA}	mittlerer chemischer Diffusionskoeffizient im Bereich A
D_{CAg}	mittlerer chemischer Diffusionskoeffizient im Silberbereich
D_{CAu}	mittlerer chemischer Diffusionskoeffizient im Goldbereich
D_{CB}	mittlerer chemischer Diffusionskoeffizient im Bereich B
D_D	mittlere Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten
D_{DA}	mittlere Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten im Bereich A
D_{DAg}	mittlere Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten im Silberbereich
D_{DAu}	mittlere Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten im Goldbereich
D_{DB}	mittlere Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten im Bereich B
D_V	Leerstellendiffusionskoeffizient
D_V^A	Leerstellendiffusionskoeffizient für die Komponente A

D_V^B	Leerstellendiffusionskoeffizient für die Komponente B
D_i^*	Tracerdiffusionskoeffizient der Komponente i
D_{Ag}^*	Tracerdiffusionskoeffizient von Silber
D_{Au}^*	Tracerdiffusionskoeffizient von Gold
D_{io}^*	Entropiefaktor der Komponente i
D_{i10}^*	Entropiefaktor der Komponente i für Einfachleerstellen
D_{i20}^*	Entropiefaktor der Komponente i für Doppelleerstellen
Δc_V	Differenz zur Gleichgewichtskonzentration
Δx_i^{i+1}	Abstand von benachbarten markierten Ebenen
E	Elastizitätsmodul
ε	relative Expansion
ε_D	relative Expansion durch chemische Diffusion
ε_{ii}	relative Expansion in Richtung i
ε_{NH}	relative Expansion durch Nabarro-Herring-Kriechen
f_0	Korrelationskoeffizient
G	Schubmodul
Γ	Sprungfrequenz
H_i	Aktivierungsenthalpie der Komponente i
H_{i2V}	Aktivierungsenthalpie der Komponente i für Doppelleerstellen
H_{i1V}	Aktivierungsenthalpie der Komponente i für Einfachleerstellen
j_{Ag}	Flußdichte von Silber
j_{Au}	Flußdichte von Gold
j_D	Teilchenflußdichte durch chemische Diffusion
j_i	Flußdichte der Komponente i
j_{NH}	Teilchenflußdichte durch Nabarro-Herring-Kriechen
j_V	Flußdichte der Leerstellen
k	Boltzmannkonstante
k_D	Reaktionskonstante für Leerstellen mit Versetzungen
k_L	Reaktionskonstante für Leerstellen mit Poren

L	Korndurchmesser
λ	Parameter für die Porenbildung
N_{Ag}	Molenbruch von Silber
N_{Au}	Molenbruch von Gold
N_i	Molenbruch der Komponente i
ν	Poissonsche Zahl
ω	Reichweite der Leerstellen
ω_A	Reichweite der Leerstellen im Bereich A
ω_B	Reichweite der Leerstellen im Bereich B
Ω	Atomvolumen
Φ	thermodynamischer Faktor
Φ	Gaußsche Fehlerfunktion
Q	Produktionsrate von Leerstellen durch plastische Verformungen
\tilde{Q}_A	Proportionalitätskonstante für die Produktionsrate von Leerstellen im Bereich A
\tilde{Q}_B	Proportionalitätskonstante für die Produktionsrate von Leerstellen im Bereich B
ρ	Dichte der Stufenversetzungen
σ	Schubspannung
σ_{ii}	Schubspannung in Richtung i
σ_{rr}	Schubspannung in radialer Richtung
σ_{\perp}	Schubspannung senkrecht zur Diffusionsrichtung
t	Zeit
T	Temperatur
T_H	homologe Temperatur
T_M	Schmelztemperatur
v	Expansionsgeschwindigkeit
x_i	Position der i-ten markierten Ebene
Y	Verschiebung von markierten Ebenen gegenüber einer Referenzebene

1. Einleitung

1942 löste eine Veröffentlichung von Kirkendall /1/ in der interessierten wissenschaftlichen Öffentlichkeit eine heftige Diskussion aus. Kirkendall hatte berichtet, daß sich während der Glühung einer Kupfer/ α -Messing-Probe die Grenzfläche zwischen beiden Probesteilen in Richtung auf das Messingende der Probe verschiebt. Er schloß aus dieser Beobachtung, daß die Zinkatome schneller diffundieren als die Kupferatome. In einer weiteren, fünf Jahre später veröffentlichten Arbeit /2/ begründeten Kirkendall und Smigelskas die Fortsetzung der Arbeiten am System Kupfer/ α -Messing mit den Worten: „While the evidence was sufficiently satisfying to the author (/1/), it was decided that additional experiments were in order to prove that zinc diffuses more rapidly than copper α -brass.“

In der Arbeit aus dem Jahre 1947 /2/ berichteten Kirkendall und Smigelskas über ein Experiment, bei dem sie ein mit Kupfer elektrolytisch ummantelten Messingblock bis zu zwei Monate mit Unterbrechungen bei 785°C geglüht hatten. Vor der elektrolytischen Beschichtung mit Kupfer hatten sie, wie in der Abbildung 1.1 schematisch dargestellt, einzelne Molybdändrähte auf zwei gegenüberliegende Seiten des Messingblockes gelegt. Im Längsschnitt erschienen die durchtrennten Drähte als Markierungen der Kontaktflächen zwischen Messing und Kupfer. In den nach den einzelnen Glühperioden hergestellten Längsschnitten des Probenkörpers beobachteten sie eine Abnahme des Abstandes der einander gegenüberliegenden Drähte zwischen Messing und Kupfer. Der Messingkern der Probe war also geschrumpft, der Kupfermantel hatte dagegen an Volumen zugenommen.

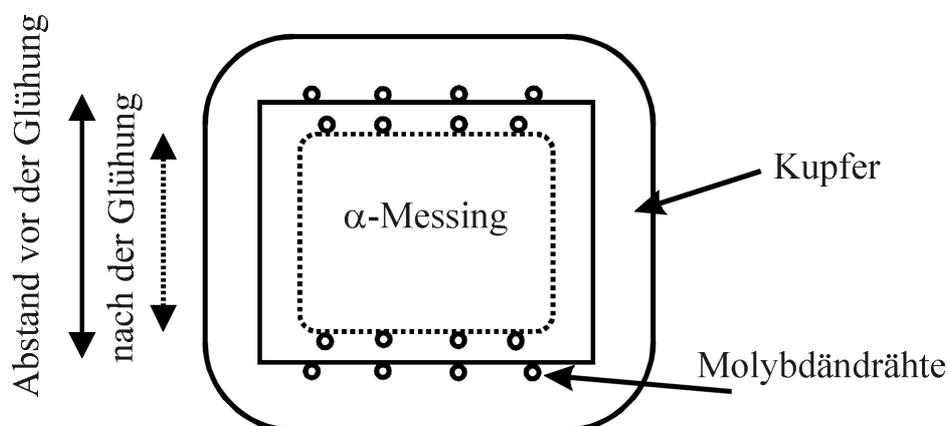


Abb. 1.1 Schematischer Probenaufbau nach Kirkendall und Smigelskas /2/

Nimmt man an, daß in dem System Kupfer/ α -Messing die Zinkatome eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit als die Kupferatome besitzen, so erscheint eine Schrumpfung des Messingkerns als Ausgleichsprozeß plausibel.

Beobachtung und Deutung dieser später als Kirkendall-Effekt bezeichneten Erscheinung wurden aus mehreren Gründen zunächst heftig diskutiert und teilweise auch angezweifelt. Bis 1947, also bis zur Bestätigung der Versuchsergebnisse von Kirkendall aus dem Jahre 1942, wurden mehrere mögliche Mechanismen der Diffusion in Betracht gezogen. Der direkte Platztausch benachbarter Atome galt als der wahrscheinlichste Mechanismus (z.B. Braune 1924 /3/). Aber auch eine Variante des Platztausches, der energetisch etwas günstigere Ringtausch /Zener /4/, wurde von vielen als Möglichkeit nicht ausgeschlossen. Beide Mechanismen beinhalten implizit die Forderung, daß alle Komponenten eines Systems gleiche Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen.

Die einzigen zu dieser Zeit diskutierten Mechanismen, die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten zulassen, sind Mechanismen, die durch die Existenz von Zwischengitterplätzen und Leerstellen erklärt werden können. Wagner und Schottky veröffentlichten 1930 /5/ einen Artikel, in dem sie die Existenz solcher Fehlstellen postulierten. Heute gilt der Kirkendall-Effekt als Beweis dafür, daß in den meisten Mehrkomponentensystemen die Diffusion nicht über einen direkten Platzwechsel von Atomen bzw. über Varianten davon erfolgt, sondern über Platzwechsel von Atomen mit benachbarten nulldimensionalen Defekten, insbesondere den Leerstellen.

Bereits ein Jahr nach der Veröffentlichung durch Kirkendall und Smigelskas 1947 trat Darken mit einer Theorie /6/ an die Öffentlichkeit, in der er die Interpretation von Kirkendall umsetzte und den Komponenten individuelle Diffusionskoeffizienten zuordnete, die er mit dem sogenannten chemischen Diffusionskoeffizienten in Zusammenhang brachte, der nach einem Verfahren, das Matano /7/ 1933 veröffentlichte, meßbar war. Die Verschiebung der Markierung wird dabei als Kompensationsprozeß gedeutet, der durch unterschiedlich hohe Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten hervorgerufen wird.

Experimentelle Arbeiten beschäftigten sich in den folgenden Jahren mit dem Nachweis des Kirkendall-Effektes bei weiteren Metallsystemen. Im Zentrum des Interesses standen dabei

zunächst Systeme mit kubisch-flächenzentrierten (kfz) Kristallstrukturen, die darüber hinaus eine lückenlose Mischbarkeit der Komponenten aufweisen. Stellvertretend für andere sei hier die umfangreiche Arbeit von Seith und Kottmann aus dem Jahre 1952 /8/ genannt, in der die Systeme Au-Ag, Ni-Cu, Pd-Ag und Fe-Ni untersucht worden sind. In sämtlichen genannten Systemen konnte der Kirkendall-Effekt nachgewiesen werden. Aber auch in kubisch-raumzentrierten (krz) und mehrphasigen Systemen konnten Verschiebungen von markierten Ebenen beobachtet werden, so z.B. in der krz Phase von Cu-Zn von Resnick und Balluffi /9/ 1955 und in einem mehrphasigen System von Cu-Zn von van Loo /10/ 1979.

Die oben genannten Arbeiten zeichnen sich u.a. dadurch aus, daß neben dem Kirkendall-Effekt weitere Beobachtungen gemacht worden sind, die ebenfalls mit den Diffusionsprozessen in Verbindung gebracht werden. So wurde jeweils auf der Probenseite, die die Komponente mit dem niedrigeren individuellen Diffusionskoeffizienten enthält, ein Wulst, auf der Seite mit dem höheren individuellen Diffusionskoeffizienten dagegen ein Graben an der Oberfläche und darunter, innerhalb des Materials, eine Porenzone beobachtet; desweiteren wurde in einigen Arbeiten von Gesamtprobenverlängerung berichtet. Abbildung 1.2 faßt die genannten Effekte zusammen.

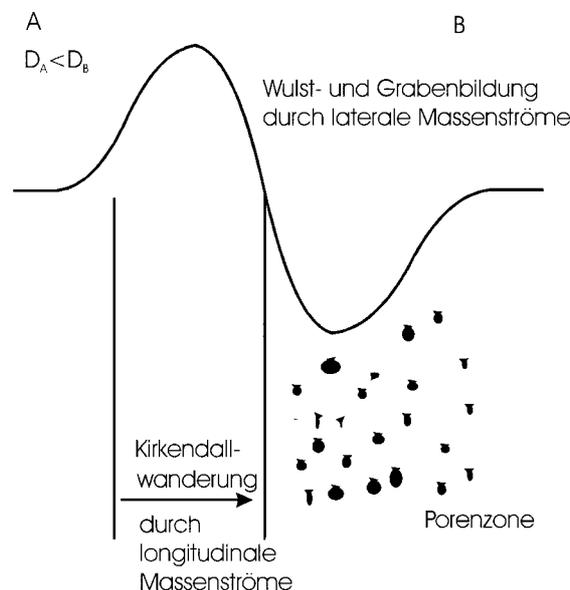


Abb. 1.2 Schematische Darstellung des Kirkendall-Effekts und der Begleiteffekte, (D_A bezeichnet den individuellen Diffusionskoeffizienten der Komponente A, D_B den der Komponente B)

In Verbindung mit den oben genannten Begleitprozessen stellte sich die Frage, wie sich markierte Ebenen beiderseits der ursprünglichen Trennfläche verhalten. Die grundsätzliche Idee für diese Messungen stammt aus der oben bereits erwähnten Arbeit von Seith und Kottmann

/8/. Sie benutzten als Markierungen Wolframdrähte mit einem Durchmesser von ca. 20 μm , die in Diffusionsrichtung einen Abstand von ca. 100 μm aufwiesen. Durch Abstandsmessungen der Drähte konnten sie erstmals den Kirkendall-Effekt auch für Markierungen beobachten, die nicht in der ursprünglichen Trennebene eingebracht waren.

Die Messungen ergaben, daß auf der Seite der langsameren Komponente der Abstand zur ehemaligen Trennebene zunahm, auf der Seite der schnelleren Komponente dagegen abnahm. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Darkenschen Theorie, da diese auf der schnelleren Seite einen Massenabbau, auf der langsameren Seite dagegen einen Massenanbau fordert.

Eine wesentliche Verbesserung des Meßverfahrens ergab sich durch eine Methode, die erstmals von Heumann und Walther /11/ am System Gold/Silber angewandt wurde. Statt Markierungsdrähte in die Proben einzubringen, gelang es, Gold- und Silberfolien miteinander zu verschweißen und die Schweißnähte mit einem Ätzverfahren lichtmikroskopisch beobachtbar zu machen. Abbildung 1.3 zeigt schematisch den Aufbau der Probe und die beobachtbaren Verschiebungen der Markierungen in Diffusionsrichtung nach einer Glühung.

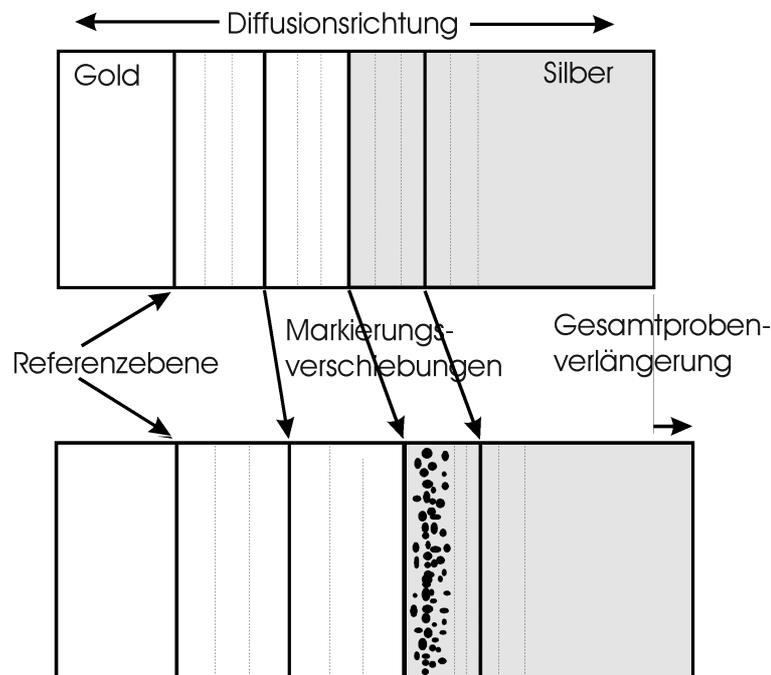


Abb. 1.3 Schematische Darstellung des Kirkendall-Effektes im gesamten Konzentrationsbereich von Diffusionsproben, gemessen mit der Folienmethode

Die Schweißnähte konnten als Markierungen verwendet und vor und nach den Glühbehandlungen, die bei 900°C durchgeführt wurden, vermessen werden. Mit diesem Verfahren konnte

das Meßraster auf ca. 50 μm verfeinert und die Anzahl der Meßpunkte auf ca. 20 erhöht werden. Von Heumann und Grundhoff wurde 1959 /12/ dieses Verfahren auch bei einer Untersuchung des Systems Cu-Ni angewendet.

Die Abbildung 1.4 zeigt die Ergebnisse einer solchen Messung im System Gold/Silber. Abgetragen sind die in Abbildung 1.3 dargestellten Verschiebungen der Markierungen in Diffusionsrichtung - hier Schweißnähte - gegenüber einer Referenzmarkierung außerhalb der Diffusionszone.

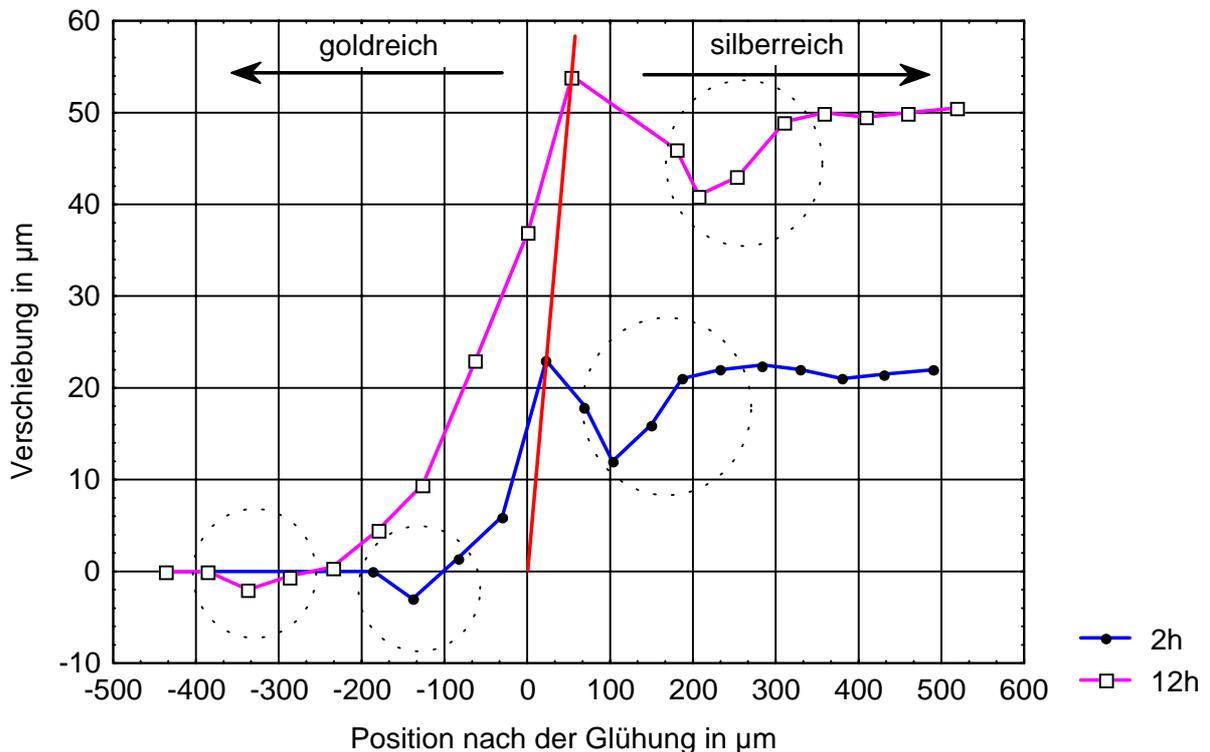


Abb. 1.4 Die von Heumann und Walther /11/ an einer bei 900°C geglühten Gold/Silber-Folienprobe in Diffusionsrichtung beobachteten Markierungsverschiebungen. Die Messungen erfolgten nach 2 und 12 Stunden; die Referenzebene liegt im Gold; der Nullpunkt des Koordinatensystems ist durch die Lage der Trennebene der beiden Komponenten unmittelbar nach der Verschweißung der Probenteile festgelegt. Die Verschiebung der Trennebene wird durch die rote Linie wiedergegeben. Die Bereiche, in denen Verschiebungsumkehrungen beobachtet worden sind, sind mit Kreisen markiert

Der Vergleich lokaler Wanderungseffekte zeigt, daß die Folien auf der Goldseite in Diffusionsrichtung expandieren. Nur am Rand der Diffusionszone im Gold zeigt sich bei jeweils einer Folie eine Verringerung der Foliendicke. Ein Vergleich lokaler Wanderungseffekte auf der Silberseite zeigt dagegen eine Abnahme der Foliendicken innerhalb der Diffusionszone und eine Zunahme am Rand der Zone.

Abbildung 1.5 zeigt das Ergebnis einer Messung im System Kupfer/Nickel, das aus der Diplomarbeit von Grundhoff /13/ stammt. Abgetragen sind wiederum die in Abbildung 1.3 dargestellten Verschiebungen der Markierungen in Diffusionsrichtung gegenüber einer Referenzmarkierung außerhalb der Diffusionszone.

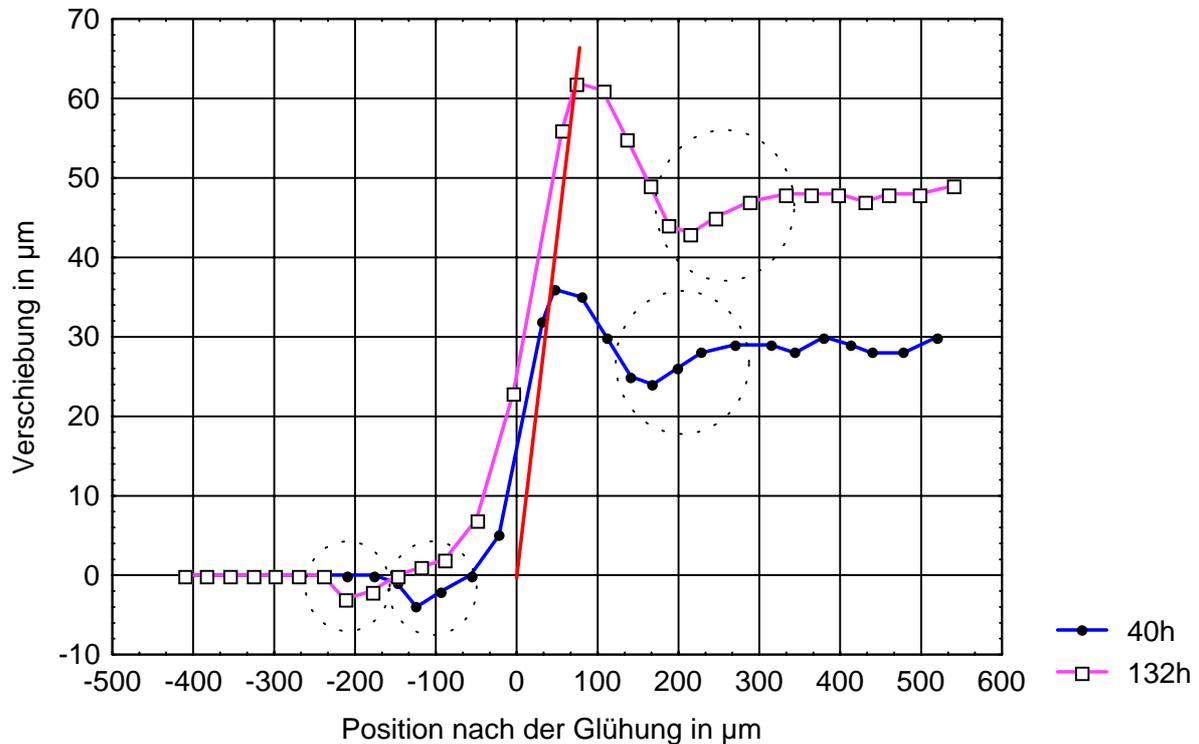


Abb. 1.5 Verschiebungen von Foliengrenzen im System Kupfer/Nickel bei 1000°C nach Grundhoff /13/. Der Nullpunkt des Koordinatensystems ist durch die Lage der Trennebene zwischen Nickel und Kupfer unmittelbar nach der Verschweißung festgelegt. Lage und Verhalten der Trennebene wird durch die rote Linie gekennzeichnet. Die Kreise markieren die Bereiche der Verschiebungsumkehrungen

In beiden Arbeiten konnten sowohl der Kirkendall-Effekt als auch die Begleitprozesse, die in Abbildung 1.2 zusammengefaßt sind, festgestellt werden. Darüber hinaus wurden in beiden Systemen Umkehrungen der Kirkendallwanderung an den äußeren Rändern der Diffusionszonen beobachtet.

Diese Umkehreffekte sind mit der Darkenschen Theorie nicht beschreibbar. Sowohl Gold/Silber als auch Nickel/Kupfer sind Systeme, in denen die Gitterparameter nur geringfügig von der Zusammensetzung abhängen und in denen im gesamten Konzentrationsbereich die individuellen Diffusionskoeffizienten der einen Komponente größer sind als die der anderen Komponente. Im System Gold/Silber ist Silber, im System Kupfer/Nickel ist Kupfer die

schnellere Komponente. Nach Darken /6/ sollte man also erwarten, daß alle Volumenelemente auf der silberreichen bzw. kupferreichen Seite schrumpfen, alle Volumenelemente auf der Gold- bzw. Nickelseite dagegen wachsen.

Eine Umkehrung des Kirkendall-Effektes ist denkbar, wenn die Leerstellenkonzentration lokal stark erhöht wird. Dies kann z.B. durch Beschuß mit α - Teilchen oder durch plastische Verformungen geschehen. Schlipf veröffentlichte in den Jahren 1966, 1968 und 1973 drei Arbeiten (/14/, /15/, /16/), in denen er die Begleitprozesse, insbesondere die von Heumann und Walther /11/ und Heumann und Grundhoff /12/ beobachteten Umkehrungen der Kirkendall-Verschiebungen, als Folge von diffusionsbedingten plastischen Verformungen betrachtete. Ob seine Theorie die beobachteten Effekte richtig beschreibt, ist bis heute umstritten. Nicht zuletzt auch aus dem Grunde, weil die Anzahl der Meßpunkte, die eine Umkehr der Kirkendall-Verschiebung an den Rändern anzeigen, gering ist.

Heumann /17/ interpretiert die Effekte an den äußeren Rändern der Diffusionszonen als Wanderungsbewegungen, die auf der Silberseite durch Leerstellenüberschüsse und auf der Goldseite durch Leerstellenmangel verursacht werden. Diese Abweichungen von der Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen entstehen durch unausgeglichene Masseströme. Da die Leerstellenkonzentrationen *außerhalb* der Diffusionszonen von der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration nicht abweichen sollten, ergeben sich an den Rändern der Diffusionszonen Leerstellengradienten (siehe Abbildung 1.6). Auf der Silberseite wird der Gradient durch Diffusion der Leerstellen in die Bereiche außerhalb der Diffusionszone abgebaut; auf der Goldseite dagegen wird der Gradient durch Diffusion von Leerstellen von außen in den Randbereich der Diffusionszone abgebaut. Es resultieren daraus die beobachteten Umkehrungen der Folienrenzverschiebungen.

Ob die Interpretation von Heumann oder die von Schlipf den Sachverhalt richtig wiedergibt, hängt stark von der Reichweite der Leerstellen und der Art der plastischen Verformungen, insbesondere an den Rändern der Diffusionszonen, ab.

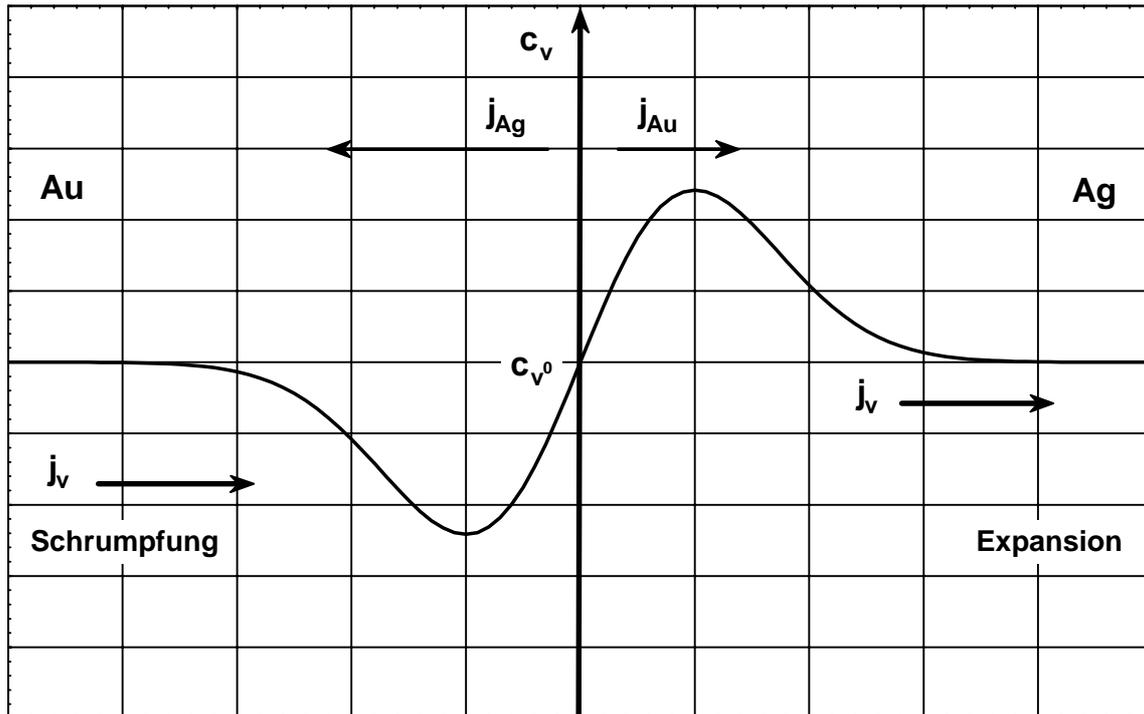


Abb. 1.6 Schematische Darstellung der Leerstellenkonzentration c_v , die durch die unausgeglichene Masseströme j_{Au} und j_{Ag} von der Gleichgewichtskonzentration c_v^0 abweicht. Die Leerstellenflüsse j_v an den Rändern gleichen die erzeugten Gradienten aus

In der Folgezeit sind weitere Untersuchungen durchgeführt worden, in denen ebenfalls die Folienmethode angewendet wurde. Krishtal und Parasolov /18/ haben Untersuchungen an Eisen-Chrom- und Nickel-Chrom-Systemen mit Folien durchgeführt, die ca. 50 μm stark waren. Die Autoren konnten den Kirkendall-Effekt und alle oben genannten Begleitprozesse beobachten. Umkehreffekte an den Rändern der Diffusionszonen haben sie in ihren Veröffentlichungen nicht erwähnt. Dies gilt auch für Arbeiten von Lavasseur und Philibert /19/, die u.a. Folienuntersuchungen an Eisen-Nickel-Proben durchgeführt haben. Montey /20/ untersuchte Gold-Silber-Folienproben, die bei 915°C gegläht worden waren. Auch in dieser Arbeit konnte der Umkehreffekt nicht beobachtet werden. Die Folien hatten allerdings eine Stärke von 50 bis 70 μm und wurden unter einem hydrostatischen Druck von 100 bar gegläht.

Iijima et al. /21/ führten Untersuchungen an Kupfer/Nickel-Proben durch. Zur Bestimmung der chemischen und partiellen Diffusionskoeffizienten untersuchten sie das Verhalten von Ebenen innerhalb der Probe, die um 45° gegenüber der Diffusionsrichtung gekippt waren. Um diese zu markieren, zertrennten sie die Proben entlang dieser Ebenen, dotierten die Flä-

chen mit Chromoxidpulver und verschweißten die Teile dann wieder. Die Trennebene zwischen Kupfer und Nickel markierten sie mit Wolframdrähten. Abbildung 1.7 zeigt schematisch den Probenaufbau nach Iijima et al..

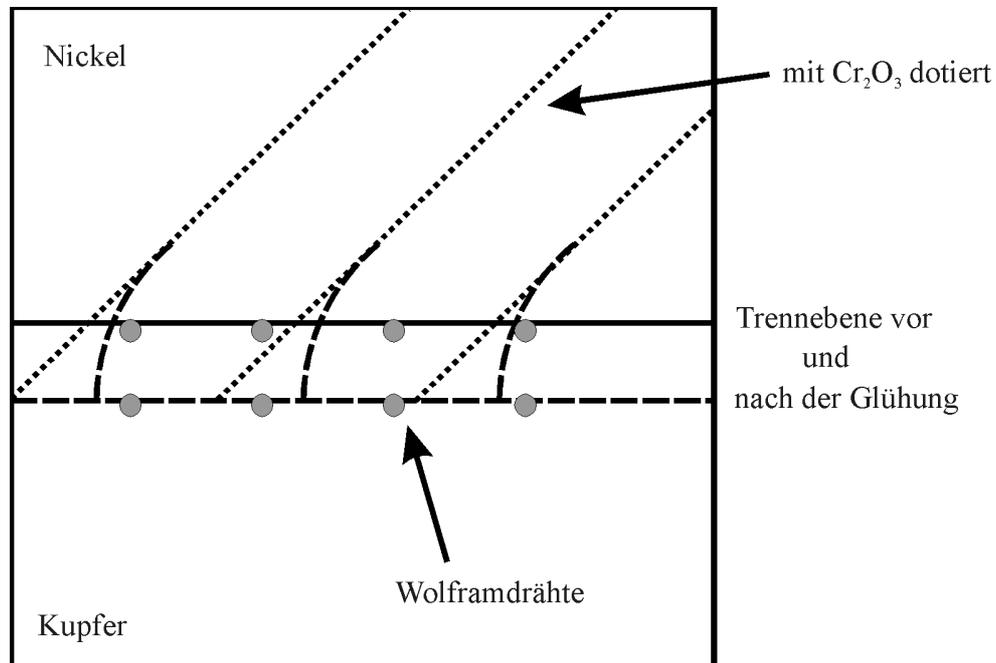


Abb. 1.7 Probenaufbau nach Iijima et al. /21/

Nach einer Glühung ergab sich durch den Kirkendall-Effekt eine Krümmung der markierten Ebenen, über die sie die Diffusionskoeffizienten bestimmen konnten. Die Ergebnisse verglichen sie mit den von Heumann und Grundhoff /12/ bestimmten Daten. Die Übereinstimmungen der partiellen Diffusionskoeffizienten waren zwar gut, eine Umkehr der Verschiebungen am Rand der Nickeldiffusionszone haben sie in ihrer Arbeit jedoch nicht erwähnt.

2. Problemstellung

In der Einleitung dieser Arbeit wurde über eine von Heumann und Mitarbeitern /11//12/ bei den Diffusionssystemen Au/Ag und Ni/Cu an den Rändern der Diffusionszonen beobachtete Umkehr des Kirkendall-Effektes berichtet. In der vorliegenden Arbeit geht es vorrangig darum, die Beobachtungen von Heumann und Mitarbeitern als auch die theoretischen Überlegungen von Heumann und Schlipf /14//15//16/ zu diesen Effekten zu überprüfen. Eine kritische Überprüfung der genannten Arbeiten ist notwendig und sinnvoll, da

- die Beobachtungen von Heumann und Mitarbeitern bislang nicht durch experimentelle Arbeiten anderer Gruppen bestätigt worden sind,
- die experimentellen Möglichkeiten sich durch den Einsatz von digitalen Bildverarbeitungsverfahren inzwischen erheblich verbessert haben und
- heute numerische Verfahren zur Verfügung stehen, die zuverlässigere quantitative Voraussagen bestehender Theorien ermöglichen.

Zunächst wird untersucht, welche Werte der Markierungsverschiebungen sich aus der Darkenschen Theorie ergeben. Zu diesem Zweck werden gemessene Werte von Diffusionskoeffizienten des Systems Gold/Silber in die Fickschen und die Darkenschen Gleichungen eingesetzt und die unter den Versuchsbedingungen zu erwartenden Verschiebungen mittels der Methode der finiten Differenzen berechnet.

Da die Darkensche Theorie die Lebensdauer der Leerstellen und die Bildung von Poren vernachlässigt, wird auf der Grundlage eines Vorschlages von Schlipf /14/ eine Differentialgleichung aufgestellt, die das Wanderungsverhalten von Markierungen im System Gold/Silber beschreibt. In ihr wird von einer endlichen Reichweite der Leerstellen ausgegangen und die Bildung von Poren berücksichtigt. Um zu prüfen, inwieweit die Werte, die sich aus der Lösung der Differentialgleichung ergeben, den physikalischen Gegebenheiten entsprechen, werden diese mit simulierten Daten verglichen.

Parameter dieser Differentialgleichung, die variiert werden können, sind die Reichweite der Leerstellen und die Bildungsrate von Poren im silberreichen Gebiet der Diffusionszone. Um die Bandbreite möglicher Parameterwerte einzuschränken, wird eine obere Schranke für die

Reichweite der Leerstellen abgeschätzt. Die Parameter für die Bildungsrate von Poren werden auf der Grundlage von gemessenen Daten ermittelt.

Mit Hilfe der Lösung dieser Differentialgleichung werden zeitabhängige lokale Expansionsgeschwindigkeiten berechnet. Diese sind deshalb von großer Bedeutung, da sie mit Verformungsgeschwindigkeiten, die bei mechanischen Beanspruchungen auftreten, verglichen und mit ihnen in Beziehung gesetzt werden können. Voigt /22/ und Kern /23/ haben abgeschätzt, daß innerhalb einer oberflächennahen Schicht von ca. 100 μm Dicke Volumenelemente isotrop expandieren. Weiter entfernt von randnahen Schichten erfolgt die Expansion ausschließlich in Diffusionsrichtung. Durch einen Vergleich von durch chemische Diffusion induzierten Expansionsgeschwindigkeiten mit durch Kriechen hervorgerufenen Expansionsgeschwindigkeiten, wird untersucht, welche Mechanismen der plastischen Verformung das extrem anisotrope Verhalten der Volumenelemente in tieferen Schichten verursachen.

Um zu klären, ob die Beobachtungen von Heumann und Walther /11/, insbesondere an den Rändern der Gold/Silber-Diffusionsproben, u.U. auf die Probenvorgeschichte zurückzuführen sind, wird der Einfluß unterschiedlicher Präparationsprozeduren zur Herstellung von Gold/Silber-Proben auf die genannten Effekte untersucht. Ziel dieser Untersuchungen wird es also sein, Verschiebungen von Markierungen, die nicht primär auf chemische Diffusion zurückzuführen sind sondern mit der Vorbehandlung der verwendeten Materialien bzw. der Präparationsmethode zusammenhängen, ausfindig zu machen und nach Möglichkeit zu minimieren.

Um das Meßraaster gegenüber früheren Messungen zu verfeinern, werden im Rahmen dieser Arbeit Proben untersucht, die aus 25 μm dicken Folien gefertigt sind. Eine Verbesserung der Genauigkeit der Meßergebnisse, insbesondere im Gold, wird durch den Einsatz eines kombinierten Bilderfassungs- und Bildverarbeitungsverfahrens erreicht.

3. Das System Gold/Silber

Das System Gold/Silber ist lückenlos mischbar. Das zugehörige Phasendiagramm ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es gibt also nur eine feste Phase, diese besitzt eine kubischflächenzentrierte Struktur. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Elemente erlauben eine unkomplizierte Bearbeitung der Materialien. Ferner sind die Schmelztemperaturen so niedrig, daß die Proben mit herkömmlichen Widerstandsrohröfen geglüht werden können.

Wie Abbildung 3.2 zeigt, hängen die Gitterparameter nur in geringem Maße von der Zusammensetzung der binären Legierung ab. Aus diesem Grunde kann in manchen Berechnungen mit guter Näherung von einer konstanten Teilchenkonzentration ausgegangen werden.

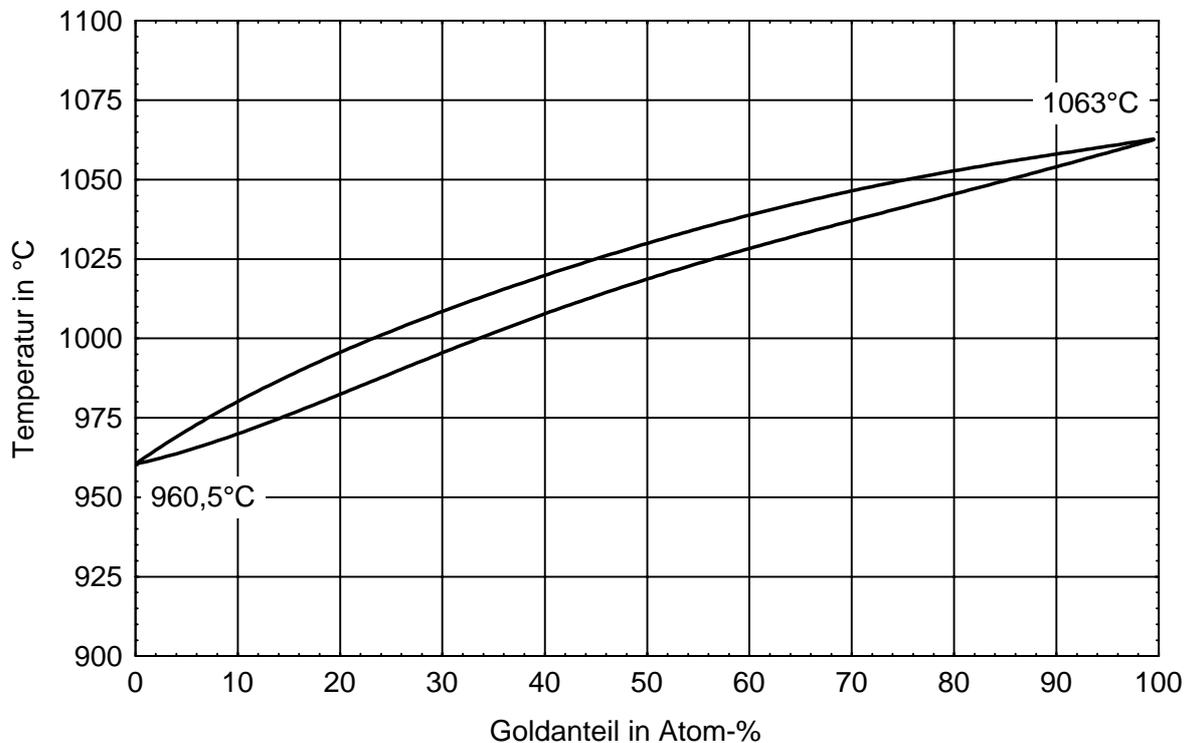


Abb. 3.1 Phasendiagramm des Systems Gold/Silber /24/

Aufgrund der leichten Verfügbarkeit hochreiner Gold- und Silbermaterialien und der unkomplizierten Bearbeitbarkeit sind zahlreiche metallphysikalische Arbeiten mit ihnen durchgeführt worden. So sind für das System Gold/Silber Diffusionskoeffizienten über weite Temperatur- und Konzentrationsbereiche bestimmt worden. Hervorzuheben ist hier die Arbeit von Mallard et al. /25/, in der Tracerdiffusionskoeffizienten über weite Temperatur- und Konzentrationsbereiche für das System bestimmt worden sind. Die in dieser Arbeit bestimmten tem-

peratur- und konzentrationsabhängigen Aktivierungsenergien und Entropiefaktoren, sowie die von Hultgren et al. /26/ zusammengestellten thermodynamischen Daten sind Grundlage für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen.

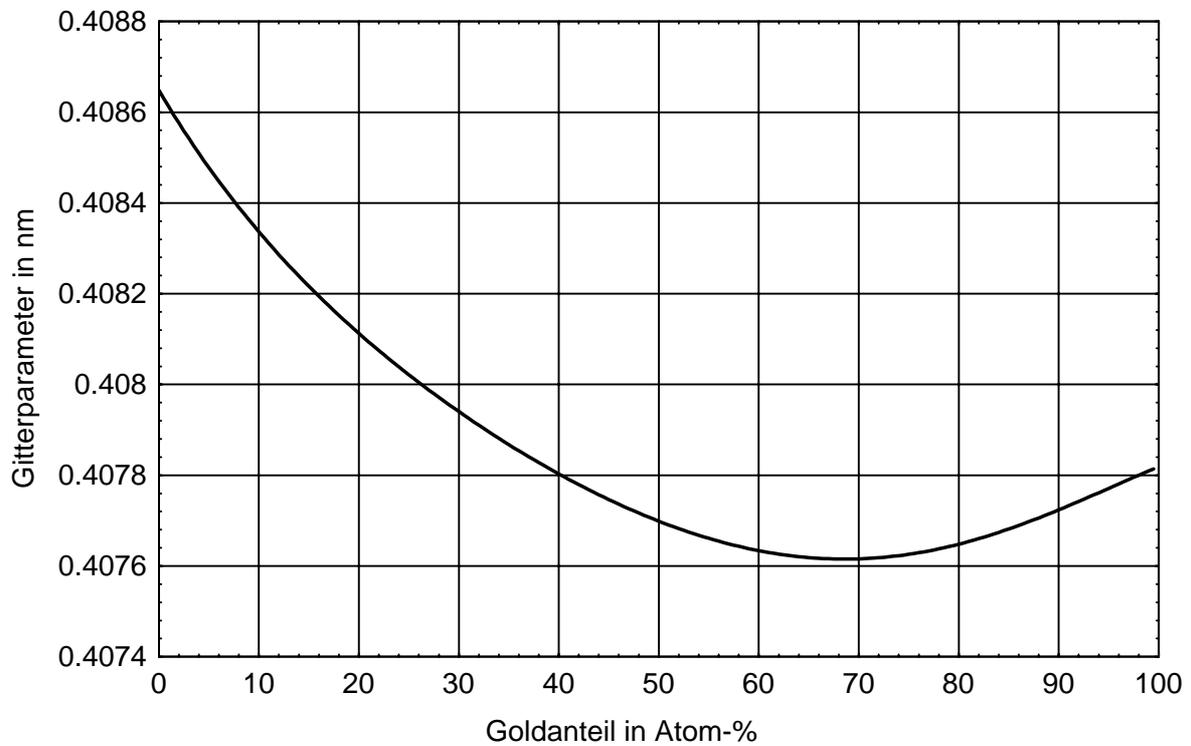


Abb. 3.2 Gitterparameter des Systems Gold/Silber nach /24/

4. Simulationsrechnungen

4.1 Diffusionskoeffizienten bei 900°C

Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen sind Diffusionsdaten für 900°C. Die Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} stammen von Heumann et al. /17/ und die Tracerdiffusionskoeffizienten D_i^* der Komponenten i von Mallard et al. /25/. Abbildung 4.1 faßt diese Daten zusammen.

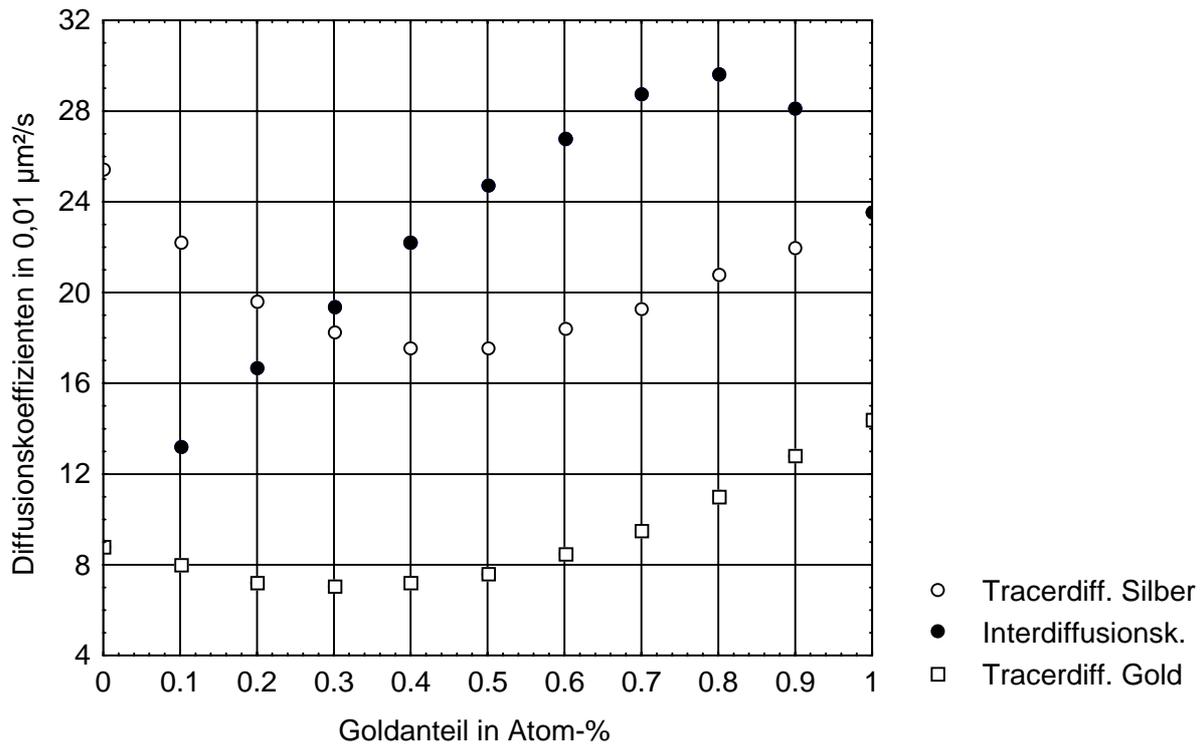


Abb.: 4.1 Diffusionskoeffizienten für das System Gold/Silber bei 900°C; Interdiffusionskoeffizienten nach Heumann /17/, Tracerdiffusionskoeffizienten nach Mallard et al./25/

Aus diesen Daten können mit Hilfe der 1. Darkenschen Gleichung (4.1) unter Berücksichtigung der Manningschen Korrekturen /27/, die partiellen Diffusionskoeffizienten D_{Au} und D_{Ag} in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Legierung berechnet werden:

Die 1. Darkensche Gleichung lautet bei Vernachlässigung der durch die Legierungsbildung hervorgerufen Volumeneffekte für das System Gold/Silber

$$\tilde{D}(N_{Au}) = D_{Au}(N_{Au}) \cdot N_{Ag} + D_{Ag}(N_{Au}) \cdot N_{Au}, \quad (4.1)$$

wobei für die partiellen Diffusionskoeffizienten

$$D_{Au}(N_{Au}) = D_{Au}^* \left[1 + \left(\frac{1}{f_0} - 1 \right) \cdot \frac{N_{Au} \cdot (D_{Au}^* - D_{Ag}^*)}{N_{Au} \cdot D_{Au}^* + N_{Ag} \cdot D_{Ag}^*} \right] \cdot \Phi \quad (4.2a)$$

bzw.

$$D_{Ag}(N_{Au}) = D_{Ag}^* \left[1 + \left(\frac{1}{f_0} - 1 \right) \cdot \frac{N_{Ag} \cdot (D_{Ag}^* - D_{Au}^*)}{N_{Au} \cdot D_{Au}^* + N_{Ag} \cdot D_{Ag}^*} \right] \cdot \Phi \quad (4.2b)$$

gilt. Φ ist der von Darken /53/ eingeführte thermodynamische Faktor; f_0 bezeichnet den Korrelationskoeffizienten für ein kubischflächentriertes Gitter. Er berücksichtigt den Effekt, daß bei Leerstellendiffusion ein Rücksprung eines Atoms wahrscheinlicher ist als einer in die Richtung des vorhergehenden Sprunges. Die Ausdrücke in den Klammern der Gleichungen (4.2a) und (4.2b) sind die Manningschen Korrekturfaktoren /27/ für Gold bzw. Silber; sie sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Es zeigt sich, daß durch die Korrektur die partiellen Diffusionskoeffizienten für Silber etwas erhöht, die für Gold dagegen etwas verkleinert werden. Dieser in der Literatur auch als Leerstellenwind bezeichnete Prozeß bewirkt, daß die Diffusion der schnelleren Komponente beschleunigt, die Diffusion der langsameren Komponente dagegen reduziert wird.

Einsetzen von Gleichungen (4.2a) und (4.2b) in (4.1) ergibt

$$\tilde{D} = (D_{Au}^* \cdot N_{Ag} + D_{Ag}^* \cdot N_{Au}) \cdot \Phi \cdot S \quad (4.3)$$

wobei S gegeben ist durch

$$S(N_{Au}) = 1 + \left(\frac{1}{f_0} - 1 \right) \cdot \frac{N_{Au} \cdot N_{Ag} \cdot (D_{Au}^* - D_{Ag}^*)^2}{(N_{Au} \cdot D_{Ag}^* + N_{Ag} \cdot D_{Au}^*) \cdot (N_{Au} \cdot D_{Au}^* + N_{Ag} \cdot D_{Ag}^*)} \quad (4.4)$$

Aus den Inter- und Tracerdiffusionskoeffizienten können die thermodynamischen Faktoren Φ (siehe Abbildung 4.3) berechnet werden. Sind diese für die jeweiligen Konzentrationen bestimmt, können dann auch die partiellen Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (4.2a) und (4.2b) berechnet werden (siehe Abbildung 4.4).

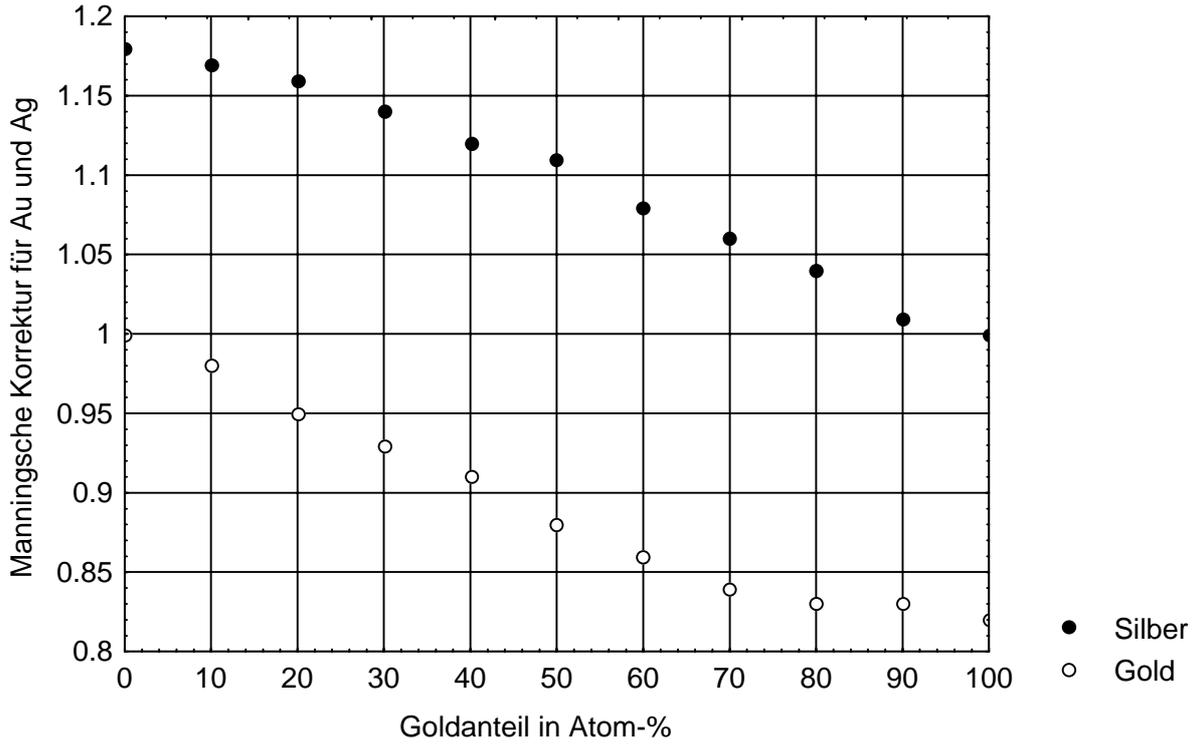


Abb. 4.2 Manningsche Korrekturen für die partiellen Diffusionskoeffizienten von Gold und Silber bei 900°C

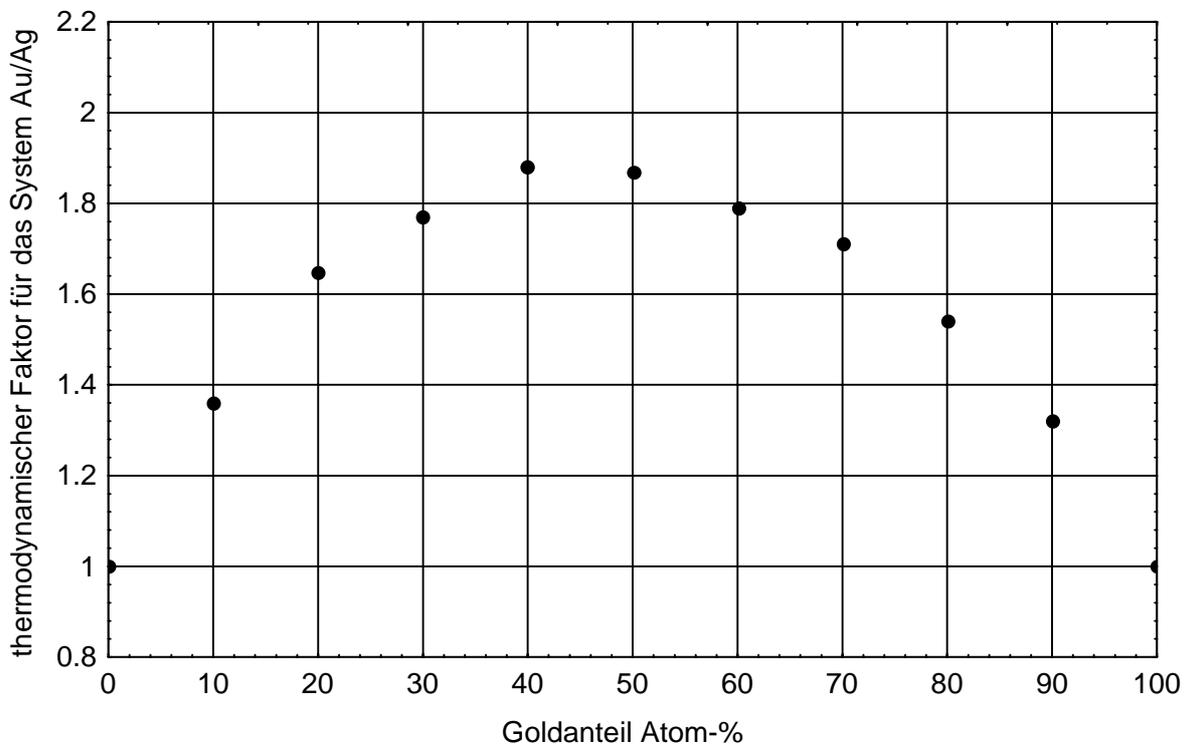


Abb. 4.3 Thermodynamische Faktoren für das System Gold/Silber bei 900°C; berechnet aus den von Heumann und Walther /11/ und Mallard et al. /25/ gemessenen Daten

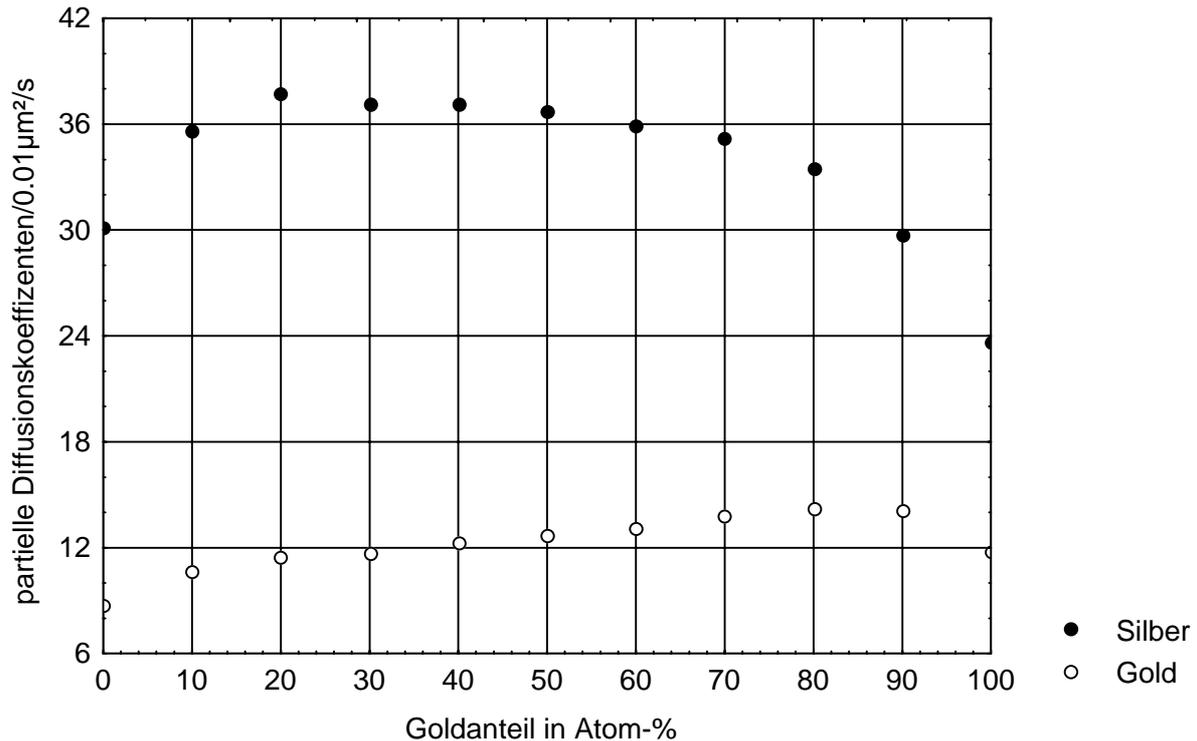


Abb. 4.4 Partielle Diffusionskoeffizienten für Gold und Silber im System Gold/Silber bei 900°C; berechnet nach Gleichung (4.2a) und (4.2b)

Wie Abbildung 4.4 zeigt, sind die partiellen Diffusionskoeffizienten für Silber ca. dreimal höher als die von Gold. Da die Differenzen der partiellen Diffusionskoeffizienten den Kirkendall-Effekt bewirken, kann in diesem System also ein ausgeprägter Kirkendall-Effekt erwartet werden. Darüber hinaus zeigt sich, daß die partiellen Diffusionskoeffizienten sowohl für Gold als auch für Silber im Bereich von 10 bis 80% Goldanteil nur relativ schwach von der Konzentration abhängen. Die Abweichungen von den Mittelwerten betragen nur ca. 15%. Als Vergleich sei dazu angemerkt, daß diese im System Kupfer/Nickel z.B. um mehr als zwei Größenordnungen variieren.

4.2 Der Einfluß von Doppelleerstellen auf die Diffusionskoeffizienten

Voigt /28/ beschreibt in seiner Arbeit, wie aus den Daten von Mallard et al. /25/ und Hultgren et al. /26/ temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten berechnet werden können. Auf der Grundlage von über den gesamten Konzentrationsbereich gemessenen Entropiefaktoren D_{i0}^* und Aktivierungsenthalpien H_i , berechnet er mit Hilfe der Arrheniusgleichung

$$D_i^*(N_{Au}) = D_{i0}^*(N_{Au}) \cdot \exp\left(-\frac{H_i(N_{Au})}{k \cdot T}\right) \quad (4.5)$$

die zugehörigen Tracerdiffusionskoeffizienten.

Die Extrapolation der einfachen Arrheniusgleichung (4.5) zu höheren homologen Temperaturen $T/T_M > 0,95$ ist allerdings problematisch, da für diese Temperaturen Doppelleerstellen berücksichtigt werden müssen. T_M bezeichnet die jeweilige Schmelztemperatur in K, der Quotient T/T_M wird homologe Temperatur genannt. Tatsächlich ist für den Hochtemperaturbereich

$$D_i^* = D_{i10}^* \cdot \exp\left(-\frac{H_{i1V}}{k \cdot T}\right) + D_{i20}^* \cdot \exp\left(-\frac{H_{i2V}}{k \cdot T}\right) \quad (4.6)$$

anzusetzen /17/, wobei D_{i10}^* bzw. D_{i20}^* die Entropiefaktoren für Einfach- und Doppelleerstellen und H_{i1V} bzw. H_{i2V} die Aktivierungsenthalpien für Einfach- und Doppelleerstellen der Komponenten i sind.

Mallard et al. haben in ihrer Arbeit nicht zwischen Einfach- und Doppelleerstellen unterschieden. Daraus ergeben sich bei einer linearen Regression der logarithmierten Arrhenius-Darstellung (4.5) zu höheren Temperaturen zu geringe Werte für die Tracerdiffusionskoeffizienten. Dies gilt insbesondere für Silber, da für dieses Metall der Anteil an Doppelleerstellen am Diffusionsprozeß für hohe Temperaturen besonders hoch ist /17/. Bei Temperaturen niedriger als 850°C ist der Anteil der Doppelleerstellen allerdings noch so gering, daß die einfache Arrheniusgleichung (4.5) Werte mit ausreichender Genauigkeit liefert. Abbildung 4.5 zeigt Tracerdiffusionskoeffizienten der jeweiligen Reinmetalle, die Voigt aus den Mallardschen Daten berechnet hat und Daten die nach Gleichung (4.6) berechnet worden sind. In den Tabellen 1a und 1b sind die zugehörigen Entropiefaktoren und Aktivierungsenthalpien wiedergegeben.

	D_{i0}^*	H_i
Gold	$7,93 \cdot 10^{-6} m^2 / s$	1,81 eV
Silber	$5,03 \cdot 10^{-5} m^2 / s$	1,94 eV

Tab. 1a: Entropiefaktoren und Aktivierungsenthalpien für reines Gold ($N_{Au} = 1$) bzw. Silber ($N_{Au} = 0$) nach Voigt /28/ und Mallard et al. /25/

	D_{10}^*	H_{1V}	D_{20}^*	H_{2V}
Gold	$3,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{ s}$	1,73 eV	$2,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{ s}$	2,09 eV
Silber	$7,50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{ s}$	1,79 eV	$19,37 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{ s}$	2,39 eV

Tab. 1b: Entropiefaktoren und Aktivierungsenthalpien für Einfach- und Doppelleerstellen in reinem Gold bzw. Silber nach Heumann /17/

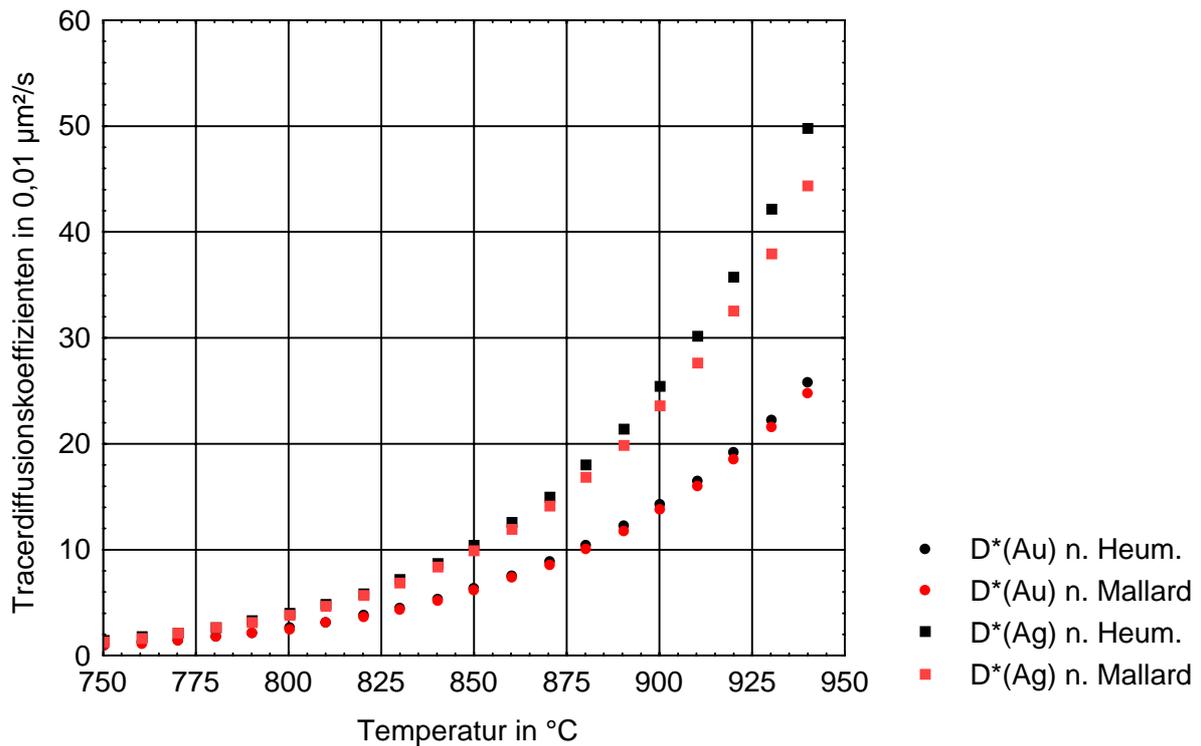


Abb.4.5: Tracerdiffusionskoeffizienten für reines Gold und reines Silber. Berechnet nach Mallard et al. /25/ (rot) und unter Berücksichtigung von Doppelleerstellen nach Heumann /17/.

Die Diffusionskoeffizienten aus der Arbeit von Voigt /28/ können also für Temperaturen $T \leq 850^\circ\text{C}$ benutzt werden.

4.3 Berechnung der Teilchenströme

Sind die partiellen Diffusionskoeffizienten bekannt, können nach dem 1. Fickschen Gesetz die Teilchenstromdichten \vec{j}_{Au} und \vec{j}_{Ag} berechnet werden:

$$\vec{j}_{Au}(\vec{r}) = -D_{Au} \cdot \text{grad}(c_{Au}(\vec{r})) \quad (4.7)$$

bzw.

$$\vec{j}_{Ag}(\vec{r}) = -D_{Ag} \cdot \text{grad}(c_{Ag}(\vec{r})) \quad (4.8)$$

c_{Au} und c_{Ag} bezeichnen darin die Konzentrationen von Gold und Silber.

Für die numerische Berechnung, die nach der Methode der finiten Differenzen /29/ durchgeführt wird, betrachten wir eine Reihe von N Quadern. Die x -Koordinaten der Trennebenen zwischen den Quadern zur Zeit t seien $x_i(t)$, $i \in \{1, \dots, N-1\}$, $x_0(t)$ sei die Position der ersten Quaderfläche. Sie dient als Referenzebene, die während der Simulationszeit nicht von der Diffusionsfront berührt werden soll. Es gilt also $x_0(t) \equiv x_0$. $\Delta x_{i-1}^i(t)$ sind die Abstände der benachbarten Trennebenen $i-1$ und i . Die Konzentration der Gitterplätze $c = c_{Au} + c_{Ag}$ sei konstant; diese Voraussetzung ist wegen der schwachen Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten im System Gold/Silber gerechtfertigt.

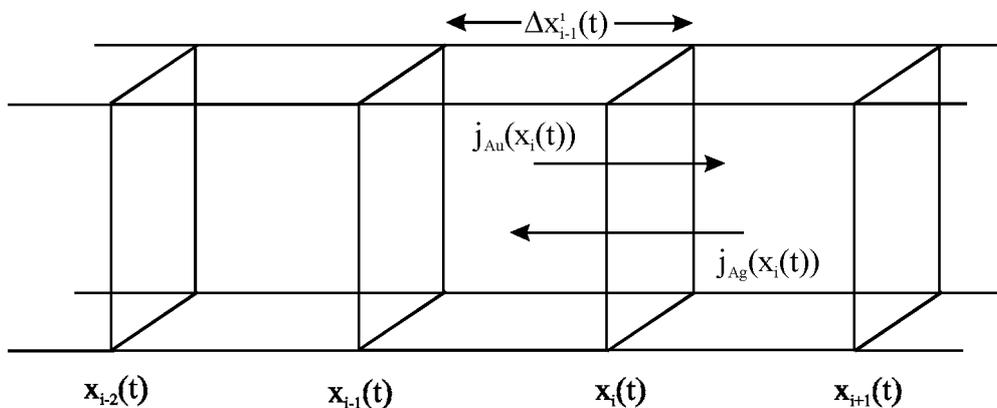


Abb. 4.6 Benachbarte fiktive Volumenelemente, die dem Simulationsmodell zugrunde gelegt sind

Wir nehmen an, daß die Konzentration von Gold im i -ten Quader von Abbildung 4.6 höher ist als im Quader $i+1$. Es ergeben sich also Konzentrationsgradienten ungleich Null, die zu Teilchentransporten durch die Kontaktflächen der beiden Quader führen.

Aus dem 1. Fickschen Gesetz ergeben sich für den Gold- bzw. Silberstrom durch die i -te Trennebene der beiden Quader

$$j_{Au}(x_i(t)) \cdot dt = -D_{Au}(x_i(t)) \cdot \frac{\partial c_{Au}(x_i(t))}{\partial x} \cdot dt \quad (4.9a)$$

und

$$j_{Ag}(x_i(t)) \cdot dt = -D_{Ag}(x_i(t)) \cdot \frac{\partial c_{Ag}(x_i(t))}{\partial x} \cdot dt \quad (4.9b)$$

Für den Zeitabschnitt dt werden diese Ströme jeweils als konstant angenommen. Mit den rechts- und linksseitigen Grenzwerten der Differenzenquotienten für die Teilchenkonzentrationen

$$\lim_{\Delta x_i^{i+1} \rightarrow 0} \left(\frac{c_{Au} \left(x_i(t) + \frac{\Delta x_i^{i+1}(t)}{2} \right) - c_{Au}(x_i(t))}{\frac{\Delta x_i^{i+1}(t)}{2}} \right) = \frac{\partial c_{Au}(x_i(t))}{\partial x} \quad (4.10)$$

$$\lim_{\Delta x_{i-1}^i \rightarrow 0} \left(\frac{c_{Au}(x_i(t)) - c_{Au} \left(x_i(t) - \frac{\Delta x_{i-1}^i(t)}{2} \right)}{\frac{\Delta x_{i-1}^i(t)}{2}} \right) = \frac{\partial c_{Au}(x_i(t))}{\partial x} \quad (4.11)$$

ergibt sich als Mittelwert für die erste Ableitung

$$\left[\frac{c_{Au} \left(x_i(t) + \frac{\Delta x_i^{i+1}(t)}{2} \right) - c_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_i^{i+1}(t)} \right] + \left[\frac{c_{Au}(x_i(t)) - c_{Au} \left(x_i(t) - \frac{\Delta x_{i-1}^i(t)}{2} \right)}{\Delta x_{i-1}^i(t)} \right] = \frac{\partial c_{Au}(x_i(t))}{\partial x}. \quad (4.12)$$

Entsprechend ergibt sich für die zweite Ortsableitung mit der verkürzten Schreibweise

$$\frac{\partial c_{Au}(x_i(t))}{\partial x} = c'_{Au}(x_i(t))$$

$$\left[\frac{c'_{Au} \left(x_i(t) + \frac{\Delta x_i^{i+1}(t)}{2} \right) - c'_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_i^{i+1}(t)} \right] + \left[\frac{c'_{Au}(x_i(t)) - c'_{Au} \left(x_i(t) - \frac{\Delta x_{i-1}^i(t)}{2} \right)}{\Delta x_{i-1}^i(t)} \right] = \frac{\partial c'_{Au}(x_i(t))}{\partial x} \quad (4.13)$$

und wenn Gleichung (4.12) eingesetzt wird

$$\begin{aligned} & \left(\frac{c_{Au}(x_i(t) + \Delta x_i^{i+1}(t))}{(\Delta x_i^{i+1}(t))^2} \right) - \left(\frac{c_{Au} \left(x_i(t) + \frac{\Delta x_i^{i+1}(t)}{2} \right)}{(\Delta x_i^{i+1}(t))^2} \right) + \\ & \left(\frac{c_{Au}(x_i(t) - \Delta x_{i-1}^i(t))}{(\Delta x_{i-1}^i(t))^2} \right) - \left(\frac{c_{Au} \left(x_i(t) - \frac{\Delta x_{i-1}^i(t)}{2} \right)}{(\Delta x_{i-1}^i(t))^2} \right) + \\ & \left(\frac{c_{Au} \left(x_i(t) + \frac{\Delta x_i^{i+1}(t)}{2} \right)}{\Delta x_{i-1}^i(t) \cdot \Delta x_i^{i+1}(t)} \right) + \left(\frac{c_{Au} \left(x_i(t) - \frac{\Delta x_{i-1}^i(t)}{2} \right)}{\Delta x_{i-1}^i(t) \cdot \Delta x_i^{i+1}(t)} \right) - \\ & \left(2 \cdot \frac{c_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_{i-1}^i(t) \cdot \Delta x_i^{i+1}(t)} \right) = \frac{\partial^2 c_{Au}(x_i(t))}{\partial x^2} = c''_{Au}(x_i(t)) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Zur Vereinfachung von Gleichung (4.14) sollen die ersten sechs Klammerterme symbolisch durch $\frac{\Delta C_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_i(t)}$ ausgedrückt werden, damit ergibt sich anstatt von Gleichung (4.14)

$$\frac{\Delta C_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_i(t)} - \left(2 \cdot \frac{c_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_{i-1}^i(t) \cdot \Delta x_i^{i+1}(t)} \right) = \frac{\partial^2 c_{Au}(x_i(t))}{\partial x^2} \quad (4.15)$$

Für die zeitliche Ableitung gilt in Verbindung mit dem 2. Fickschen Gesetz demnach

$$\left(\frac{c_{Au}(x_i(t+dt)) - c_{Au}(x_i(t))}{dt} \right) = D_{Au}(x_i(t)) \cdot \left(\frac{\Delta C_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_i(t)} - \left(2 \cdot \frac{c_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_{i-1}^i(t) \cdot \Delta x_i^{i+1}(t)} \right) \right) \quad (4.16)$$

Daraus folgt für die Konzentration am Ort $x_i(t+dt)$

$$c_{Au}(x_i(t+dt)) = \left(1 - 2 \cdot \frac{D_{Au}(x_i(t)) \cdot dt}{\Delta x_{i-1}^i(t) \cdot \Delta x_i^{i+1}(t)} \right) \cdot c_{Au}(x_i(t)) + D_{Au}(x_i(t)) \cdot \frac{\Delta C_{Au}(x_i(t))}{\Delta x_i(t)} \cdot dt \quad (4.17)$$

Die Rechnung ist für Silber analog durchzuführen. Mit den Gleichungen (4.9a), (4.9b) und (4.12) sowie der analogen Gleichung für Silber können nunmehr die Teilchenströme durch die Trennebenen der Quaderflächen berechnet werden. Der Abstand der Trennebenen zur Zeit $t + dt$ ergibt sich dann folgendermaßen:

$$\Delta x_{i-1}^i(t+dt) = \Delta x_{i-1}^i(t) + \frac{1}{c} \cdot (j_{Au}(x_{i-1}(t)) + j_{Ag}(x_{i-1}(t)) - j_{Au}(x_i(t)) - j_{Ag}(x_i(t))) \cdot dt. \quad (4.18a)$$

Die neuen Positionen der Trennebenen lassen sich aus Gleichung (4.18a) durch einfache Summation der Abstände berechnen:

$$x_i(t+dt) = x_0 + \sum_{k=1}^i \Delta x_{k-1}^k(t+dt). \quad (4.18b)$$

Aus Stabilitätsgründen muß für die Simulation gefordert werden, daß

$$dt < \frac{\Delta x_{i-1}^i(t) \cdot \Delta x_i^{i+1}(t)}{2 \cdot D_{Au}(x_i(t))}. \quad (4.19)$$

Der Materialtransport durch die Quaderfläche an der Stelle $x_i(t)$ bewirkt erstens eine Veränderung der Zusammensetzung der Legierung und zweitens einen Zuwachs oder eine Abnahme der Teilchenanzahl innerhalb der Quader (vgl. Gleichung (4.17)). Da die Teilchendichte im System als konstant angesehen wird, führt dieser Effekt zu einer Zu- bzw. einer Abnahme der betrachteten Volumina. Da sich die Schrittweiten $\Delta x_{i-1}^i(t)$ für jedes Volumenelement im Verlauf der Diffusion unterschiedlich verändern, muß darauf geachtet werden, daß die Stabilitätsbedingung nach Gleichung (4.19) zu jeder Zeit und für jeden Quader erfüllt ist.

Für das System Gold/Silber beträgt der Maximalwert der partiellen Diffusionskoeffizienten des Silbers nach Abbildung 4.4 $0,38 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Wird als Anfangsschrittweite $\Delta x_{i-1}^i(t)$ ein Wert von $1 \mu\text{m}$ genommen, so müßte als Zeitinkrement dt ein Wert von ca. $1,30 \text{ s}$ für die Simulation ausreichend sein. Da im Verlauf der Simulation $\Delta x_{i-1}^i(t)$ für einige Bereiche im Silber

spürbar abnimmt, führt dieser Wert für dt im Verlauf der Rechnungen zu unsinnigen „negativen“ Volumina. Wird für dt 0,5s gewählt, ergibt sich nach ca. 100h Simulationszeit ein minimaler Wert für $\Delta x_{i-1}^i(t)$ von $0,62 \mu\text{m}$. Unter der Annahme, daß der partielle Diffusionskoeffizient für Silber maximal $0,38 \mu\text{m}^2/\text{s}$ beträgt, ergibt sich für die Stabilitätsbedingung ein Wert von 0,5 s. Für die nachfolgenden Berechnungen ist als Startwert für $\Delta x_{i-1}^i(t)$ ein Wert von $1 \mu\text{m}$ bei einem Zeitinkrement von 0,5 s angenommen worden

4.4 Vergleich von simulierten und gemessenen Daten

Um die Zuverlässigkeit der Simulationen bewerten zu können, ist das Programm mit analytisch lösbaren Systemen und mit vorliegenden Meßdaten getestet worden. In Abbildung 4.7 wird die Lösung der 2. Fickschen Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.20)$$

für ein System mit konstanten Interdiffusionskoeffizienten mit simulierten Daten für dieses System verglichen. Die analytische Lösung lautet in diesem Fall

$$c(x,t) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{\tilde{D} \cdot t}} \right) \right) \quad (4.21)$$

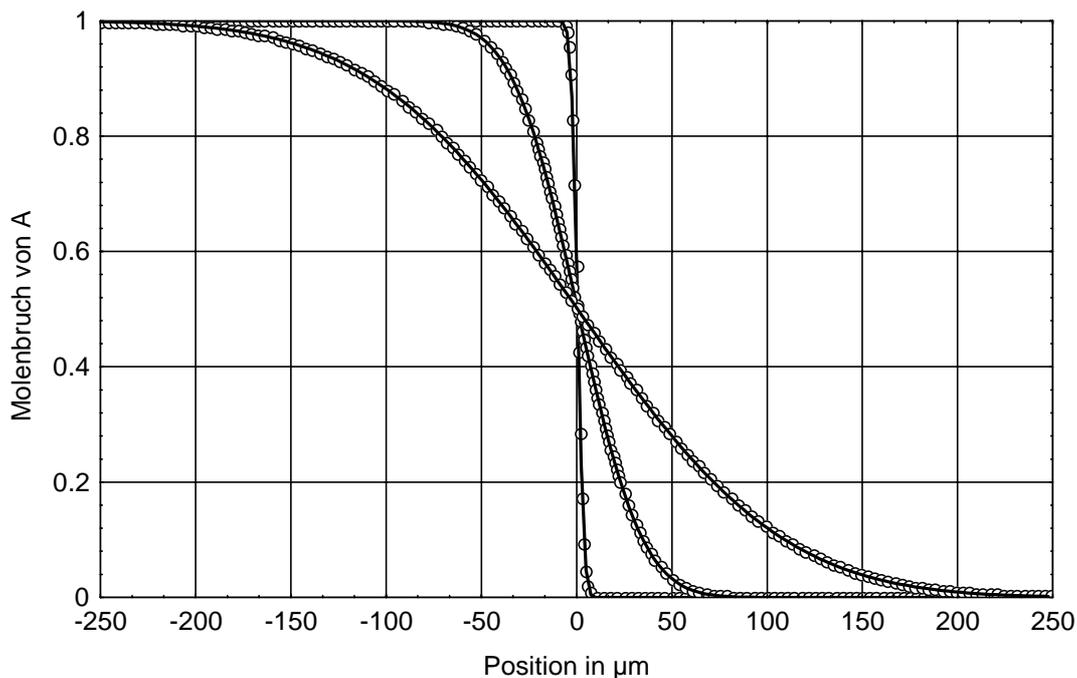


Abb. 4.7 Vergleich von simulierten Daten mit analytischen Lösungen der 2. Fickschen Gleichung (4.21) für 36, 3600 und 36000s, $\tilde{D} = \text{konst} = 0,1 \mu\text{m}^2 / \text{s}$

Es zeigt sich, daß zwischen den analytischen Lösungen für 36, 3600 und 36000s und den zugehörigen Simulationen keine signifikanten Unterschiede bestehen.

Vergleiche realer Messungen am System Gold/Silber mit Simulationen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Bei der Darstellung der Daten von Seith und Kottmann /8/ ist berücksichtigt, daß die Goldkonzentration, die die Autoren der Schweißebene zugeordnet haben, eine Konzentration ist, die in einem Abstand von ca. 15 μm von der Schweißebene im goldreichen Bereich der Probe zu finden ist. Kern /23/ hat in seiner Arbeit ebenso wie Seith und Kottmann als Markierung der Schweißebene Drähtchen verwendet. Er stellte fest, daß die Drähtchen aufgrund ihrer Ausdehnung später als die Schweißnaht selbst innerhalb der Probe zu wandern beginnen. Dieser Effekt führt dazu, daß zwischen Schweißnaht und Drähtchen ein Abstand von ca. 15 μm besteht, wenn Drähtchen mit entsprechenden Durchmessern verwendet werden. Die Ursache für diesen Effekt ist darin zu sehen, daß während der Druckverschweißung der beiden Komponenten der eingelegte Markierungsdraht in das weichere Gold hineingedrückt wird.

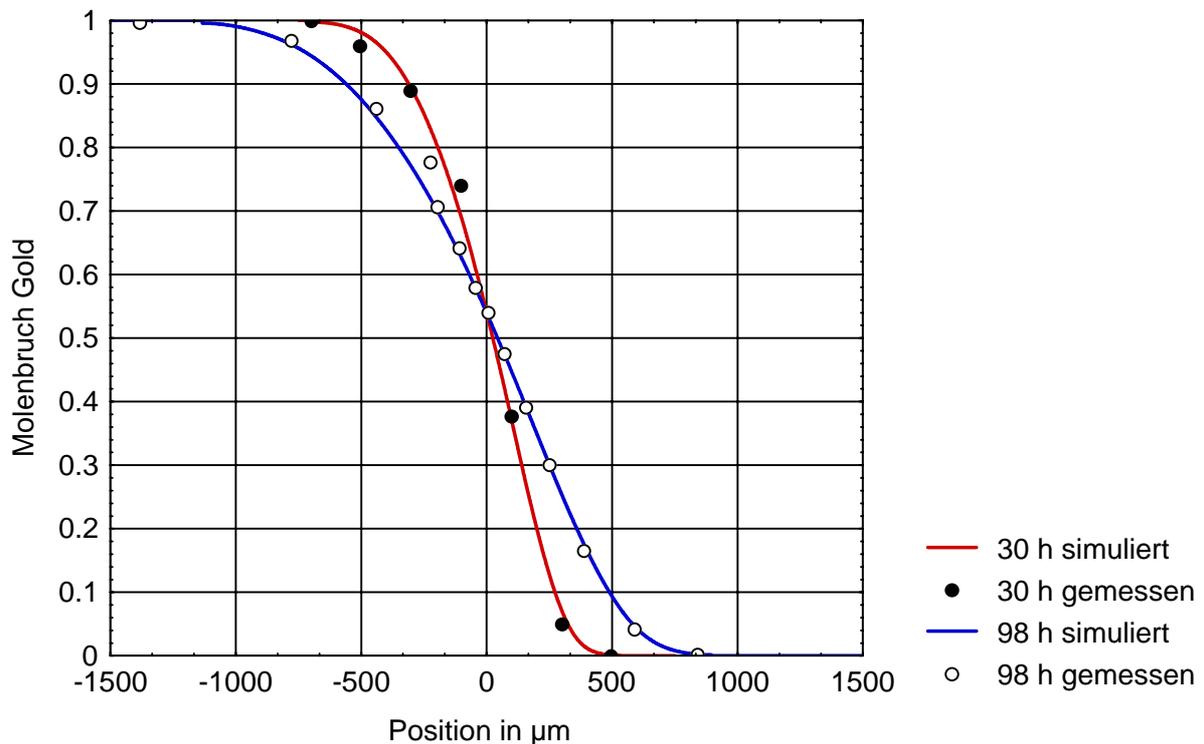


Abb. 4.8 Vergleich von gemessenen Konzentrationen mit simulierten Daten (98 Stunden /8/ und 30 h Glühzeit bei 900°C)

An dieser Stelle sei bemerkt, daß Vergleiche von Konzentrationsverteilungen, die an Kompaktproben und Folienproben gemessen worden sind, keine Anhaltspunkte dafür liefern, daß die Foliengrenzen eine Barriere für die Diffusion darstellen. Heumann und Walther /11/ haben

in ihrer Arbeit gemessene Konzentrationsprofile von eigenen Folienproben mit Konzentrationsprofilen verglichen, die Seith und Kottmann /8/ an Kompaktproben bestimmt haben. Auch dieser Vergleich lieferte keinen wesentlichen Unterschied der Konzentrationsverteilungen zwischen Folienproben und kompakten Proben.

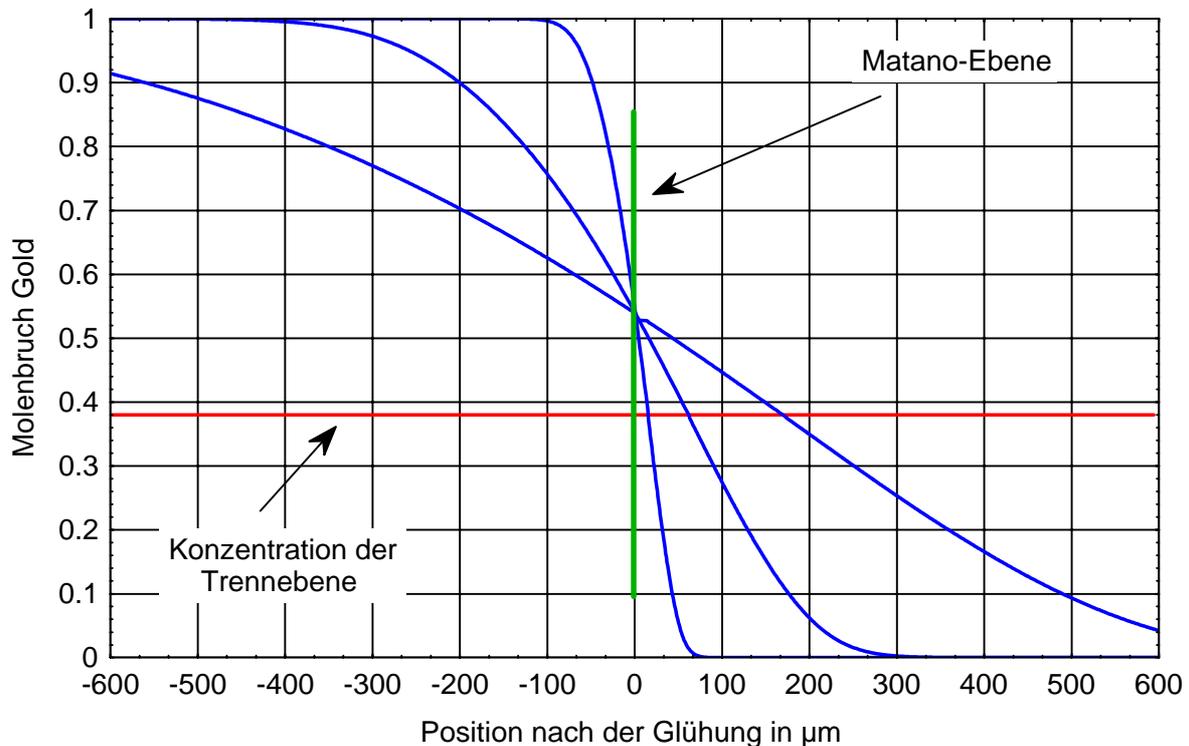


Abb.4.9 Berechnete Konzentrationsprofile einer Gold/Silber-Diffusion bei 900°C für 45 Minuten sowie 12,75 und 98,75 Stunden.

Abbildung 4.9 zeigt berechnete Konzentrationsprofile für 45 Minuten, sowie für 12,75 und 98,75 Stunden Glühzeit. Eingezeichnet ist die Matano-Ebene, die ihre Konzentration beibehält und sich für den hier dargestellten idealen Kirkendall-Effekt am Ort der ursprünglichen Trennebene befindet. Wird der Koordinatenursprung an dieser Stelle festgelegt, so bewegt sich die Matano-Ebene nicht. Desweiteren ist das Konzentrationsniveau der wandernden Trennebene eingezeichnet, die sich - da sie proportional zur Quadratwurzel der Zeit wandert - ebenfalls ihre Konzentration beibehält. Die Goldkonzentration beträgt an dieser Stelle ca. 38%. Die Abszissen der Schnittpunkte der Konzentrationsverteilungskurven mit der eingezeichneten Niveaulinie markieren die Position der Trennebene nach den jeweiligen Glühzeiten.

Bei realen Proben wird der Koordinatenursprung zumeist erst nach einem Verschweißprozeß festgelegt. Die Matano-Ebene verschiebt sich, bezogen auf diesen Ursprung, in Richtung der

langsameren Komponente, in diesem Fall in Richtung zum goldreichen Teil der Probe. Der Abstand zwischen Matano-Ebene und Ursprung wächst dabei mit zunehmender Glühzeit. Dieser Effekt ist in der Arbeit von Seith und Kottmann /8/ deutlich herausgearbeitet worden.

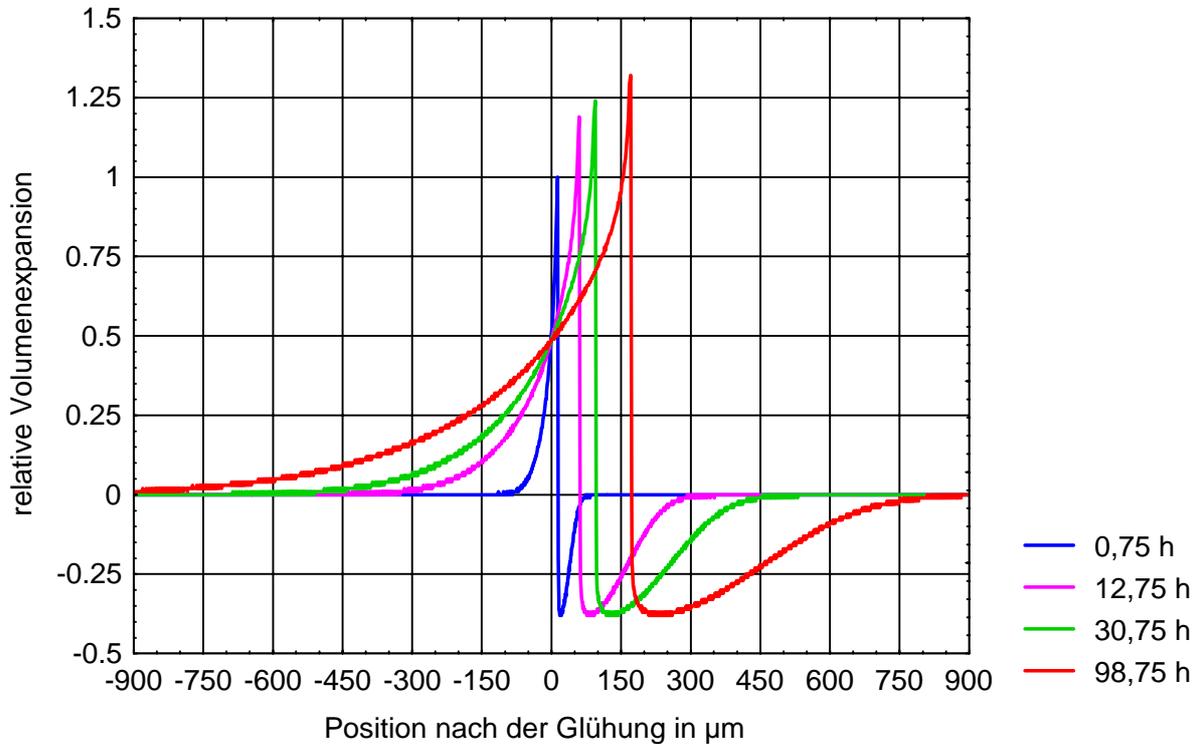


Abb.4.10 Relative Volumenänderungen $d\Delta x/\Delta x$, numerisch berechnet nach Gleichung (4.18a). Δx bezeichnet eine ursprüngliche Schichtdicke in Diffusionsrichtung bei einer Glühzeit von 900°C , $d\Delta x$ die Veränderung dieser Schichtdicke nach einer Glühung

Abbildung 4.10 zeigt simulierte relative Volumenänderungen einer Gold/Silber-Probe. In der Matano-Ebene sind die durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten hervorgerufenen Volumenänderungen konstant. Abbildung 4.10 zeigt diesen Effekt bei Simulationen für 0.75, 12.75, 30.75 und 98.75 Stunden Glühzeit. Bemerkenswert ist darüber hinaus, daß die maximale lokale Schrumpfung des Systems unabhängig von der Glühdauer jeweils bei 38% liegt. Die Breite dieser Zone nimmt mit steigender Glühdauer zu, ohne daß sich die maximale Schrumpfung erhöht. Die größten Expansionen sind - wie zu erwarten - an den Trennebenen zu verzeichnen.

4.5 Darstellung simulierter und gemessener Markierungsverschiebungen

Über die relativen Volumenänderungen lassen sich die Verschiebungen markierter Ebenen, bezogen auf eine außerhalb der Diffusionszone gelegene Referenzebene, berechnen. In Abbildung 4.11 sind die Verschiebungen dargestellt, die man durch Integration über die Ortskoordinate der in Abbildung 4.10 gegebenen Funktionen erhält. Im Rahmen dieser Arbeit ist die Referenzebene, bzw. die untere Integrationsgrenze, jeweils im Gold positioniert.

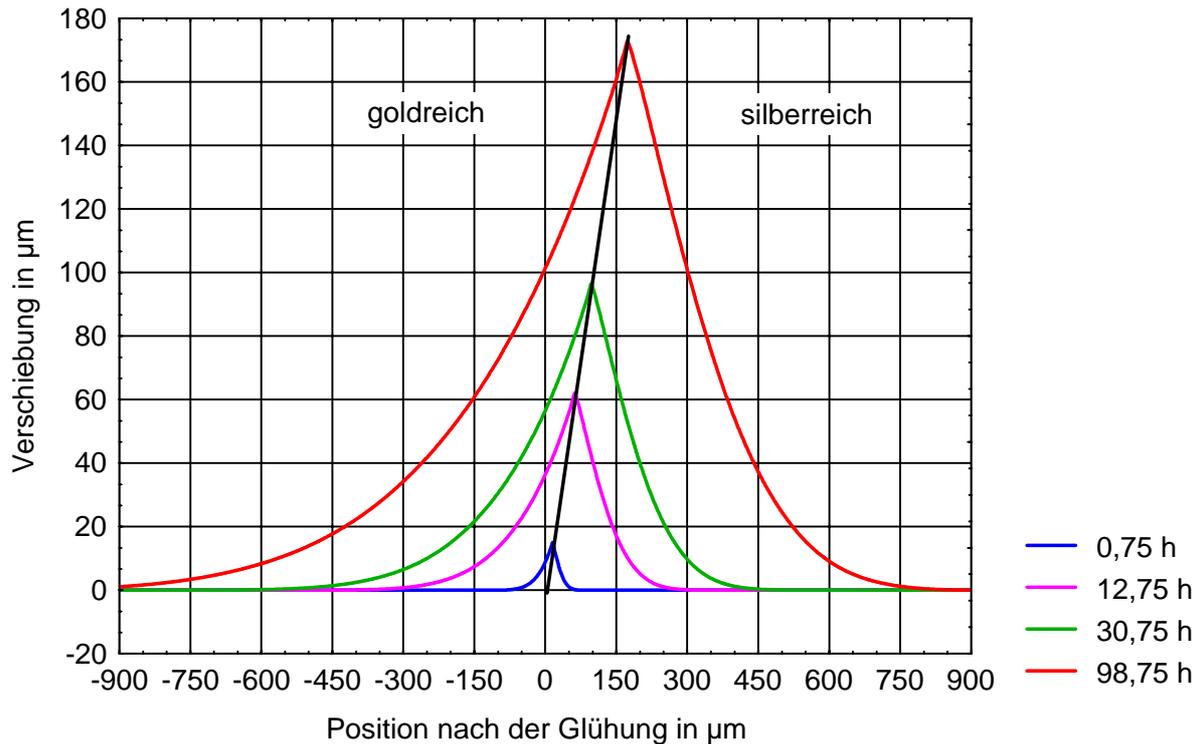


Abb.4.11 Berechnete Verschiebungen von Ebenen, die quer zur Diffusionsrichtung liegen (Integration über die Ortskoordinate der Daten aus Abbildung 4.10)

Bei der Darstellung konkreter Meßergebnisse ist der Ursprung der Koordinatenachsen durch die Position der Trennebene unmittelbar nach dem Verschweißprozeß festgelegt. Aufgetragen sind die auf die Referenzebene bezogenen Verschiebungen der Foliengrenzen. Diese Auftragung hat den Vorteil, daß der Koordinatenursprung auch dann bestimmbar ist, wenn Foliengrenzen nach den Glühungen teilweise nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Dies wäre z.B. in einem bewegten Koordinatensystem, dessen Ursprung mit der aktuellen Position der Trennebene zwischen gold- und silberreichen Gebieten zusammen fällt, nicht immer möglich, weil insbesondere diese Trennebene oft nicht exakt bestimmbar ist.

Die Diffusionsproben sind so aufgebaut, daß sich auf der negativen Seite der Abzisse der Partner mit den niedrigeren partiellen Diffusionskoeffizienten befindet, hier also Gold. Die

Referenzebene für die Bestimmung der Markierungsverschiebungen befindet sich ebenfalls auf dieser Seite der Probe. Für die Positionen der Markierungen sind jeweils die Orte nach den Glühungen angegeben. Diese Art der Auftragung ist auch von Heumann und Walther /11/ und Heumann und Grundhoff /12/ gewählt worden. Zur Illustration sei auf die Abbildungen 1.3 bis 1.5 verwiesen.

5. Eine phänomenologische Theorie des Kirkendall-Effektes

Mit der Darkenschen Theorie /6/, die Grundlage der in Abschnitt 4 durchgeführten Simulationsrechnungen ist, lassen sich einige Begleiterscheinungen der Diffusion, wie z.B. die Porenbildungen, nicht beschreiben. Für weitergehende quantitative Betrachtungen ist es erforderlich, eine phänomenologische Theorie des Kirkendall-Effektes zu entwickeln, die auch das Verhalten der Leerstellen und mögliche plastische Verformungen berücksichtigt. Schlipf hat in einer Veröffentlichungsreihe /14//15//16/ einen Ansatz vorgeschlagen, bei dem diese Effekte in ein phänomenologisches Modell einbezogen werden. Hauptanliegen seiner Veröffentlichungen war es, eine Erklärung für das von Heumann und Walther /11/ beobachtete Verhalten der Foliegrenzen an den Rändern der Diffusionszonen zu geben. Er gibt seiner Veröffentlichungsreihe den Titel „Phänomenologische Theorie des Kirkendall-Effektes“.

Schlipfs Ansätze und Ideen sind bis heute umstritten /17/, sicherlich auch deshalb, weil nur wenige experimentelle Ergebnisse zur Überprüfung seiner Theorie vorliegen. Im wesentlichen bezog Schlipf sich auf die bereits erwähnten Versuche von Heumann und Walther, die bis dahin als einzige die Umkehrungen der Kirkendallverschiebungen an den Rändern der Diffusionszonen beobachten konnten. Er versucht die Randeffekte über die Bildung und Wanderung von Leerstellen zu erklären, die durch plastische Verformungen entstehen.

In den folgenden Abschnitten werden die Schlipfschen Ansätze aufgenommen und modifiziert. Der wesentliche Unterschied der vorliegenden Arbeit zur phänomenologischen Theorie von Schlipf liegt darin, daß im Ansatz für die Bildung von Leerstellen durch plastische Verformungen diese im Gegensatz zur Schlipfschen Annahme als orts- und zeitabhängig angenommen werden. Ferner wird in der vorliegenden Arbeit angenommen, daß an dem Ort der ursprünglichen Trennebene der beiden Probenkomponenten die lokale Abweichung der Leerstellenkonzentration von der Gleichgewichtskonzentration Null ist. Schlipf war der Ansicht, daß sich dieser Nulldurchgang unmittelbar am goldreichen Rand der Porenzone befindet.

Die erste Modifikation kann damit begründet werden, daß die Bildung von zusätzlichen Leerstellen von dem Ausmaß und der Art der plastischen Verformungen /30/ abhängt. Ausmaß und Art der plastischen Verformungen werden ihrerseits im wesentlichen von der orts- und zeitabhängigen Divergenz der Teilchenströme abhängen. Die zweite Modifikation ergibt sich aus der Beobachtung, daß die ehemalige Trennebene in Bezug auf einen außerhalb der Diffu-

sionszone liegenden Referenzpunkt nach einem parabolischen Zeitgesetz wandert und die Konzentrationen der Komponenten dort zeitlich konstant bleiben.

5.1 Diffusionsgleichungen für ein binäres System

Ausgangspunkt für die Betrachtung von Diffusionsprozessen in kristallinen Festkörpern ist die Konzentration c von Gitterplätzen in einem Volumenelement. Diese setzt sich in einem binären System aus den Konzentrationen der Komponenten A und B und der Leerstellen V zusammen:

$$c_A + c_B + c_V = c. \quad (5.1)$$

Für die Teilchenströme j_i , $i \in \{A, B, V\}$, gilt für den Fall einer ausschließlich über Leerstellen erfolgenden Diffusion

$$\vec{j}_A + \vec{j}_B + \vec{j}_V = 0. \quad (5.2)$$

Nach dem 1. Fickschen Gesetz ergeben sich für die einzelnen Ströme im eindimensionalen Fall

$$j_A = -D_A \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_V^A \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (5.3)$$

$$j_B = -D_B \cdot \frac{\partial c_B}{\partial x} + D_V^B \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (5.4)$$

$$j_V = -D_V \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} + D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (5.5)$$

mit

$$D_V = D_V^A + D_V^B. \quad (5.6)$$

D_A, D_B und D_V sind die individuellen oder intrinsischen Diffusionskoeffizienten der Komponenten A und B und der Leerstellen. Die Koeffizienten D_V^A bzw. D_V^B müssen aus Bilanzgründen die Bedingung (5.6) erfüllen; man kann sie daher auch als die auf die beiden Komponenten entfallenden Anteile des Leerstellendiffusionskoeffizienten ansehen.

Analog zum 2. Fickschen Gesetz gilt für die Komponente A

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (j_A(x) + v(x) \cdot c_A(x)), \quad (5.7)$$

$v(x)$ bezeichnet die gegenüber einem ruhenden Referenzpunkt außerhalb der Diffusionszone gemessene Verschiebungsgeschwindigkeit eines sich an der Stelle x befindenden Volumenelementes. Die Gleichung für die Komponente B lautet analog zu (5.7)

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (j_B(x) + v(x) \cdot c_B(x)) \quad (5.8)$$

Die zeitliche Änderung der lokalen Leerstellenkonzentration $c_V(x, t)$ wird nicht nur durch Diffusion der Komponenten und der Leerstellen bestimmt, sondern umfaßt auch die Produktions- und Vernichtungsbeiträge durch Quellen und Senken innerhalb des betrachteten Volumenelements.

Folgende Beiträge sind zu berücksichtigen:

- Leerstellen, die an Versetzungen und Korngrenzen entstehen und vergehen. Ist k_D die Reaktionskonstante dieses Vorgangs und c_V^0 die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen, so beträgt dieser Anteil $k_D \cdot (c_V - c_V^0)$.
- Leerstellen, die an Löchern und Poren entstehen und vergehen. Mit k_L als Reaktionskonstante ergibt sich $k_L \cdot (c_V - c_V^0)$.
- Leerstellen, die bei plastischen Verformungen im Überschuß erzeugt werden. Dieser Anteil wird mit Q bezeichnet.

Folglich lautet das 2. Ficksche Gesetz für die Leerstellen

$$-\frac{\partial c_V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (j_V + v \cdot c_V) + (k_D + k_L) \cdot (c_V - c_V^0) - Q. \quad (5.9)$$

5.2 Verschiebungsgeschwindigkeiten und relative Expansionsgeschwindigkeiten von Volumenelementen

5.2.1 Aufstellung einer Grundgleichung für die Verschiebungsgeschwindigkeit

Die mit Gleichung (5.7) eingeführte Verschiebungsgeschwindigkeit $v(x, t)$ hat ihre Ursache in der zeitlichen Änderung der Zahl der Gitterplätze in den Volumenelementen. Die zeitliche und lokale Änderung der Gitterplatzdichte erhält man durch Differenzieren von Gleichung (5.1) nach der Zeit. Mit den Gleichungen (5.2), (5.7), (5.8) und (5.9) ergibt sich

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (v \cdot c) + (k_D + k_L) \cdot \Delta c_V - Q, \quad (5.10)$$

wenn man zur Abkürzung der Abweichung vom Leerstellengleichgewicht $c_V - c_V^0 = \Delta c_V$ einführt.

In dieser Gleichung ist nicht berücksichtigt, daß Leerstellen, die sich an Poren anlagern bzw. von Poren ablösen, nur in sehr geringem Maße zur Verschiebungsgeschwindigkeit beitragen. Im allgemeinen ist der Anteil $k_L \cdot \Delta c_V$ in Gleichung (5.10) vernachlässigbar. Es ergibt sich somit für die zeitliche und lokale Änderung der Gitterplatzdichte

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (v \cdot c) + k_D \cdot \Delta c_V - Q. \quad (5.11)$$

Die lokale Gitterplatzdichte $c(x, t)$ hängt im wesentlichen von der lokalen Konzentration der Komponente A bzw. B ab, so daß

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial c_A} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial t}. \quad (5.12)$$

Für Gleichung (5.11) ergibt sich mit einer Umstellung

$$\frac{\partial (v \cdot c)}{\partial x} = Q - k_D \cdot \Delta c_V - \frac{\partial c}{\partial c_A} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial t}. \quad (5.13)$$

Für ideale Mischkristallssysteme wird im Rahmen der Gültigkeit der Vegardschen Regel die Abhängigkeit der Teilchenkonzentration c von der Konzentration der Komponente A in guter Näherung als linear angenommen. Demnach ist

$$\frac{\partial c}{\partial c_A} = \text{const.} \quad (5.14)$$

Mit Gleichung (5.7) und

$$\frac{c_A}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial c_A} = \frac{\partial \ln c}{\partial \ln c_A}$$

ergibt sich die Verschiebungsgeschwindigkeit zu

$$v = \frac{1}{c} \cdot \left(1 - \frac{\partial \ln c}{\partial \ln c_A} \right)^{-1} \cdot \left(\int_{-\infty}^x (Q - k_D \cdot \Delta c_V) d\tilde{x} - \frac{\partial c}{\partial c_A} \left(D_A \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_V^A \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} \right) \right). \quad (5.15)$$

Die Geschwindigkeit wird gegenüber einem Referenzpunkt gemessen, der sich im negativen Unendlichen befindet.

In Gleichung (5.15) wird vorausgesetzt, daß Kontraktionen und Expansionen ausschließlich in Diffusionsrichtung erfolgen; d.h., daß eine maximale Anisotropie der Expansionen vorliegt. Messungen von Kern /23/ haben gezeigt, daß diese Forderung gerechtfertigt ist, wenn man von Besonderheiten in oberflächennahen Schichten, die eine Stärke von ca. 100 µm aufweisen, absieht.

Die Größe $\partial v / \partial x$ erhält bei Folienexperimenten eine anschauliche Bedeutung. Betrachtet man den Abstand von zwei benachbarten Foliengrenzen x_i und x_{i+1} , so ist die Dicke der betrachteten Folie zur Zeit t durch $\Delta x(t) = x_{i+1}(t) - x_i(t)$ gegeben. Die Markierung x_i habe zur Zeit t die Geschwindigkeit $v(x_i, t)$, die Markierung x_{i+1} habe die Geschwindigkeit $v(x_{i+1}, t)$. Die Geschwindigkeitsveränderung $dv = v(x_{i+1}, t) - v(x_i, t)$ zwischen den Markierungen x_i und x_{i+1} ist für kleine Zeitintervalle dt näherungsweise gegeben durch

$$dv = \frac{d\Delta x}{dt} \quad (5.16)$$

Diese Geschwindigkeitsveränderung Δv stellt sich näherungsweise innerhalb der Strecke Δx ein. Die Gleichung

$$\frac{dv}{\Delta x} = \frac{d\Delta x}{\Delta x \cdot dt} \quad (5.17)$$

geht beim Grenzübergang $\Delta x \rightarrow 0$ und $dt \rightarrow 0$ in $\partial v / \partial x$ über. Das heißt wiederum, daß die Größe $\partial v / \partial x$ eine relative Expansionsgeschwindigkeit darstellt.

Sowohl die Gleichung (5.13) als auch (5.15) enthalten noch Terme mit den unbekanntenen Leerstellenkonzentrationen. Sie sind daher für einen Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit theoretischen Voraussagen noch nicht geeignet. Im folgenden Abschnitt wird daher eine theoretische Abschätzung der Leerstellenkonzentration vorgestellt.

5.2.2 Bestimmung der Leerstellenverteilung

Die drei Konzentrationen c_A , c_B und c_V sind nicht unabhängig voneinander (Gleichung (5.1)). Für c_B als abhängige Variable ergibt sich

$$\frac{\partial c_B}{\partial x} = - \left(1 - \frac{\partial c}{\partial c_A} \right) \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} - \frac{\partial c_V}{\partial x}. \quad (5.18)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (5.9) in Verbindung mit Gleichung (5.5)

$$\begin{aligned} -\frac{\partial c_V}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[-(D_V + D_B) \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} + v \cdot c_V \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left[D_A - D_B \left(1 - \frac{\partial c}{\partial c_A} \right) \right] \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} \right\} \\ &+ (k_D + k_L) \cdot \Delta c_V - Q. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Da die Leerstellenkonzentration ca. vier Größenordnungen niedriger ist als die Konzentration der Gitterplätze, kann man annehmen, daß der Diffusionskoeffizient der Leerstellen ca. vier Größenordnungen höher liegt als der der Komponenten A und B. Die Leerstellenkonzentration $c_V(x,t)$ gleicht sich folglich ungefähr 10^4 mal schneller aus, als es die Konzentrationen von A und B tun. Daraus folgt, daß die Leerstellenverteilung mit guter Näherung als stationär anzusehen ist, d.h.

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} \cong 0. \quad (5.20)$$

Da $D_V \gg D_B$ kann der Term $(D_V + D_B)$ durch D_V approximiert werden. Führt man zur Abkürzung noch

$$-D_D = D_A - \left(1 - \frac{\partial c}{\partial c_A}\right) \cdot D_B \quad (5.21)$$

ein und beachtet, daß für die durch die 2. Darkensche Gleichung gegebene Geschwindigkeit v_G

$$D_D \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} = v_G \cdot c \equiv v \cdot c \quad (5.22)$$

gilt, so kann $v \cdot c_V$ gegen den Term $D_D \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x}$ vernachlässigt werden.

Aus Gleichung (5.19) ergibt sich somit

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_V \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} + D_D \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] - (k_D + k_L) \cdot \Delta c_V + Q = 0. \quad (5.23)$$

Um die Differentialgleichung (5.23) für die Funktion $c_V(x,t)$ zu lösen, wird zunächst $D_D \cdot \partial c_A / \partial x$ durch eine Funktion approximiert, die die Integration der Differentialgleichung in analytischer Form ermöglicht.

Wir betrachten einen Zylinder, auf dessen einer Stirnfläche eine Substanz S aufgetragen wird. Bezogen auf die Ausdehnung der zu erwartenden Diffusionszone soll der Zylinder sehr lang sein. Wir gehen des weiteren davon aus, daß die Substanz über Volumendiffusion mit konstantem Diffusionskoeffizienten D in den Zylinder eindringt. Die Konzentration c_S der Substanz an der Stirnfläche wird dabei konstant gehalten. Die Konzentration des Zylindermaterials c_Z zum Zeitpunkt $t = 0$ sei für $x > 0$ konstant aber ungleich null und für $x \leq 0$ gleich null. In diesem Fall ergibt sich für die Ortsableitung von c_Z

$$\frac{\partial c_Z}{\partial x} = \frac{c_S}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (5.24)$$

Im folgenden betrachten wir eine Diffusionsprobe, die aus den Komponenten A und B besteht. A ist die Komponente, die über den gesamten Konzentrationsbereich niedrigere partielle Diffusionskoeffizienten besitzt als die Komponente B. Ferner ist $c = c_A + c_B + c_V$ unabhängig von den Konzentrationen der Komponenten, das Gleiche gilt auch für c_V . Außerdem sind sowohl der Diffusionskoeffizient D_V als auch die Reaktionskonstante k_D unabhängig von der Zusammensetzung der Legierung.

Zur Zeit $t=0$ ist die Konzentration von A durch eine Stufenfunktion mit der einzigen Sprungstelle bei $x=0$ gegeben. Für die Konzentration von A gelte $c_A(x,0) = \text{konstant} \neq 0$ für $x < 0$ und 0 für $x \geq 0$. Wenn gewährleistet ist, daß die Konzentrationen $c_B(0,t) \equiv c_{B0}$ bzw. $c_A(0,t) \equiv c_{A0}$ an der Stelle $x=0$ tatsächlich konstant bleiben, gilt für $x < 0$

$$D_D \frac{\partial c_A}{\partial x} = \frac{D_{DA} \cdot c_{B0}}{\sqrt{D_{CA} \cdot t \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D_{CA} \cdot t}\right) \quad (5.25a)$$

bzw. für $x \geq 0$

$$D_D \frac{\partial c_A}{\partial x} = \frac{D_{DB} \cdot c_{A0}}{\sqrt{D_{CB} \cdot t \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D_{CB} \cdot t}\right). \quad (5.25b)$$

D_{DA} ist darin ein gewichteter Mittelwert von D_D für Konzentrationen von A, die größer sind als c_{A0} , D_{CA} ist ein für die gleichen Konzentrationen gewichteter Mittelwert der chemischen Diffusionskoeffizienten. Analog sind D_{DB} und D_{CB} für Konzentrationen von B, die größer als c_{B0} sind, definiert.

Die Wichtung berücksichtigt, daß der Massetransport, der durch Diffusion verursacht wird, vom Konzentrationsgradienten abhängt. In einer binären Diffusionsprobe mit konstanten Diffusionskoeffizienten ist die Konzentration eine Funktion der Form

$$c = \frac{1}{2} \left(1 - \Phi \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right) \right). \quad (5.26)$$

Dabei ist Φ die sogenannte Gaußsche Fehlerfunktion. Für die Massenflußdichte gilt also

$$j \propto \exp\left(-\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)^2\right), \quad (5.27)$$

d.h., daß die Flußdichte, die zu einer Konzentration gehört, in diesem Fall konstant ist. Führt man noch die Variablensubstitution

$$\tilde{x} = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}$$

ein und setzt $c_{A0} = \frac{1}{2}(1 - \Phi(\tilde{x}_{A0}))$, so ergibt sich als gewichteter Mittelwert für D_{DA}

$$D_{DA} = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\tilde{x}_{A0}} \exp(-\tilde{x}^2) \cdot d\tilde{x}} \cdot \int_{-\infty}^{\tilde{x}_{A0}} D(\tilde{x}) \cdot \exp(-\tilde{x}^2) \cdot d\tilde{x}. \quad (5.28)$$

Diese Gleichung ist für konstante D trivial, sie liefert aber für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten eine bessere Näherung als das arithmetische Mittel der Diffusionskoeffizienten.

Um die Lösung von Gleichung (5.23) übersichtlicher zu gestalten, werden in den Gleichungen (5.25a) und (5.25b) folgende Abkürzungen eingeführt:

Für $x < 0$ wird

$$H = H_A = \frac{2 \cdot D_{DA} \cdot c_{B0}}{\sqrt{\pi}} \quad (5.29a)$$

und

$$\alpha = \alpha_A = 2 \cdot \sqrt{D_{CA} \cdot t} \quad (5.29b)$$

und für $x \geq 0$

$$H = H_B = \frac{2 \cdot D_{DB} \cdot c_{A0}}{\sqrt{\pi}} \quad (5.29c)$$

und

$$\alpha = \alpha_B = 2 \cdot \sqrt{D_{CB} \cdot t} \quad (5.29d)$$

gesetzt. Zusätzlich wird für $x < 0$

$$\frac{D_V}{k_D} = \omega_A^2 \quad (5.30)$$

und für $x \geq 0$

$$\frac{D_V}{k_D + k_L} = \omega_B^2 \quad (5.31)$$

mit

$$k_L = \lambda \cdot k_D \quad (5.32)$$

gesetzt. ω_A bzw. ω_B sind ein Maß für die Reichweite der Leerstellen. Die Setzung für ω_A in Gleichung (5.30) ist gerechtfertigt, falls keine Poren im Material existieren. Damit wird nämlich k_L in diesem Bereich Null. λ ist das Verhältnis der Anzahl der Leerstellen, die an Versetzungen vernichtet werden, zu der Anzahl der Leerstellen, die sich an Poren anlagern und damit nicht mehr an der Diffusion teilnehmen. ω_B wird bei sonst gleichen Bedingungen kleiner sein als ω_A .

Für die Quellfunktion Q der Leerstellen, die durch plastische Verformungen entstehen, kann man in erster Näherung Proportionalität zum Betrag der Divergenz der Teilchenströme annehmen. Das bedeutet für den hier diskutierten eindimensionalen Fall, daß

$$Q \sim \left| D_D \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right|. \quad (5.33)$$

Für $x < 0$ ist Q gegeben durch

$$Q = \tilde{Q}_A \cdot \frac{2 \cdot H_A}{\alpha_A^3} \cdot (-x) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha_A^2}\right) \quad (5.34a)$$

bzw. für $x \geq 0$ durch

$$Q = \tilde{Q}_B \cdot \frac{2 \cdot H_B}{\alpha_B^3} \cdot x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha_B^2}\right). \quad (5.34b)$$

\tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B sind die zugehörigen Proportionalitätskonstanten.

Wird ferner ein konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient für die Leerstellen D_V angenommen, so ergibt sich mit den Gleichungen (5.25) bis (5.34) für die Differentialgleichung (5.23) nunmehr für $x < 0$:

$$\frac{\partial^2 \Delta c_V}{\partial x^2} - \frac{1}{\omega_A^2} \Delta c_V + \frac{1 - \tilde{Q}_A}{D_V} \cdot \frac{2 \cdot H_A}{\alpha_A^3} \cdot x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha_A^2}\right) = 0 \quad (5.35a)$$

und für $x \geq 0$

$$\frac{\partial^2 \Delta c_V}{\partial x^2} - \frac{1}{\omega_B^2} \Delta c_V + \frac{1 + \tilde{Q}_B}{D_V} \cdot \frac{2 \cdot H_B}{\alpha_B^3} \cdot x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha_B^2}\right) = 0. \quad (5.35b)$$

Die Randbedingungen für die Lösungen der Gleichungen (5.35a) und (5.35b) sind die Stetigkeiten von Δc_V und $\partial \Delta c_V / \partial x$ an der Stelle $x = 0$, sowie $[\Delta c_V]_{\pm\infty} = 0$. Damit erhält man folgende Lösungen der Gleichungen (5.35a) und (5.35b)

$$\Delta c_V = K_A \cdot \left\{ \begin{array}{l} \left[1 + \Phi\left(\frac{x}{\alpha_A} - \frac{\alpha_A}{2 \cdot \omega_A}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{x}{\omega_A}\right) \\ - \left[C_A - \Phi\left(\frac{x}{\alpha_A} + \frac{\alpha_A}{2 \cdot \omega_A}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{x}{\omega_A}\right) \end{array} \right\} \text{ für } x \leq 0 \quad (5.36a)$$

und

$$\Delta c_V = K_B \cdot \left\{ \begin{array}{l} \left[C_B + \Phi\left(\frac{x}{\alpha_B} - \frac{\alpha_B}{2 \cdot \omega_B}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{x}{\omega_B}\right) \\ - \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{\alpha_B} + \frac{\alpha_B}{2 \cdot \omega_B}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{x}{\omega_B}\right) \end{array} \right\} \text{ für } x \geq 0. \quad (5.36b)$$

Darin bedeuten

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-u^2) du \quad (5.37a)$$

$$K_A = (1 - \tilde{Q}_A) \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} \cdot \frac{H_A}{D_V} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_A^2}{4 \cdot \omega_A^2}\right) \quad (5.37b)$$

$$K_B = (1 + \tilde{Q}_B) \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} \cdot \frac{H_B}{D_V} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_B^2}{4 \cdot \omega_B^2}\right) \quad (5.37c)$$

$$C_A = \Phi\left(\frac{\alpha_A}{2 \cdot \omega_A}\right) + \frac{2 \cdot \omega_A}{\sqrt{\pi} \cdot \alpha_A} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_A^2}{4 \cdot \omega_A^2}\right) + \frac{K_B}{K_A} \left(1 - \Phi\left(\frac{\alpha_B}{2 \cdot \omega_B}\right) - \frac{2 \cdot \omega_B}{\sqrt{\pi} \cdot \alpha_B} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_B^2}{4 \cdot \omega_B^2}\right)\right) \quad (5.37d)$$

$$C_B = \frac{K_A}{K_B} \left[1 - \Phi\left(\frac{\alpha_A}{2 \cdot \omega_A}\right) - \frac{2 \cdot \omega_A}{\sqrt{\pi} \cdot \alpha_A} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_A^2}{4 \cdot \omega_A^2}\right)\right] + \Phi\left(\frac{\alpha_B}{2 \cdot \omega_B}\right) + \frac{2 \cdot \omega_B}{\sqrt{\pi} \cdot \alpha_B} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_B^2}{4 \cdot \omega_B^2}\right) \quad (5.37e)$$

In den Abbildungen 5.1 bis 5.3 werden die Abweichungen der Leerstellenkonzentrationen von den Gleichgewichtskonzentrationen für die Parameter Glühzeit, Reichweite der Leerstellen und Bildungsrate von Leerstellen durch plastische Verformungen dargestellt.

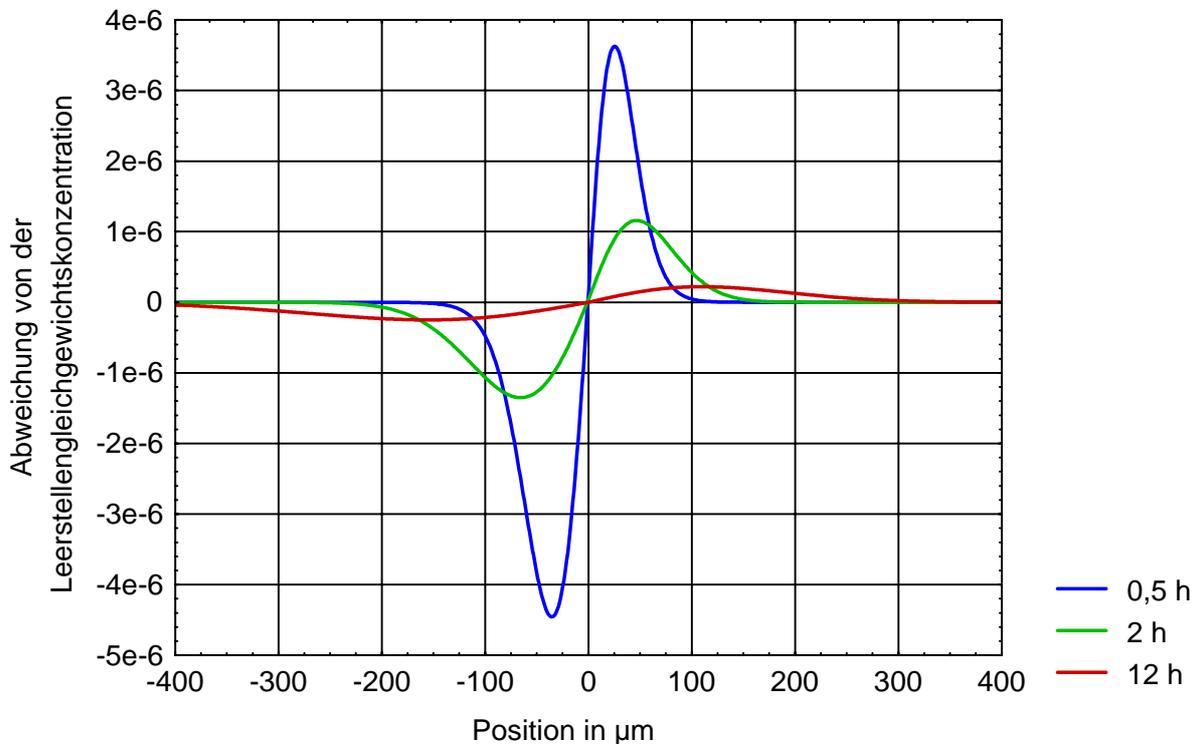


Abb. 5.1 Abweichung von der Leerstellengleichgewichtskonzentration bei unterschiedlichen Glühzeiten, die Glühzeit beträgt 900°C, für die Reichweite der Leerstellen wird ein Wert von $\omega = 14 \mu\text{m}$ angenommen, für λ ein Wert von 0,4, \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B sind jeweils Null

In Abbildung 5.1 wird gezeigt, daß die Abweichungen von der Leerstellengleichgewichtskonzentration, die bei ca. 10^{-4} liegt, nach einer Glühzeit von 0,5 h einen Wert von 5% nicht übersteigt, wenn man annimmt, daß $\omega_A \approx 14\mu\text{m}$ und $\omega_B \approx 12\mu\text{m}$ betragen. Mit steigender Glühzeit nähert sich die Leerstellenkonzentration der Gleichgewichtskonzentration an. Nach 12 h beträgt diese weniger als 0,3%.

In Abbildung 5.2 wird die Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration von der Reichweite der Leerstellen untersucht. Angegeben sind jeweils die Werte für ω_A . Die Werte für ω_B sind entsprechend Gleichung (5.31) und (5.32) etwas niedriger, wenn für λ ein Wert von 0,4 angenommen wird.

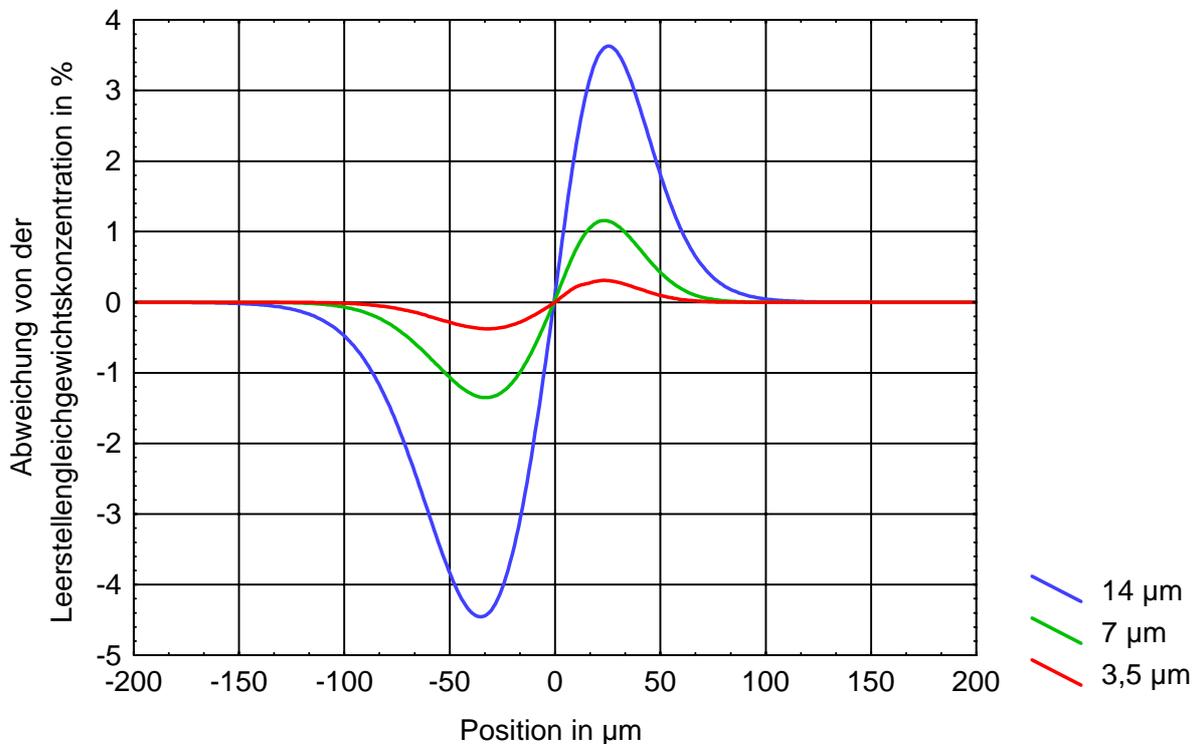


Abb. 5.2 Abweichung von der Leerstellengleichgewichtskonzentration bei unterschiedlichen Reichweiten der Leerstellen (angeben sind jeweils die Werte für ω_A), die Glüh-temperatur beträgt 900°C , die Glühzeit 0,5 h, für λ wird ein Wert von 0,4 angenommen, \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B sind jeweils Null

In Abbildung 5.3 wird gezeigt, wie sich die Leerstellenkonzentration verändert, wenn durch plastische Verformungen zusätzliche Leerstellen gebildet werden. Für \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B werden jeweils gleiche Werte angenommen.

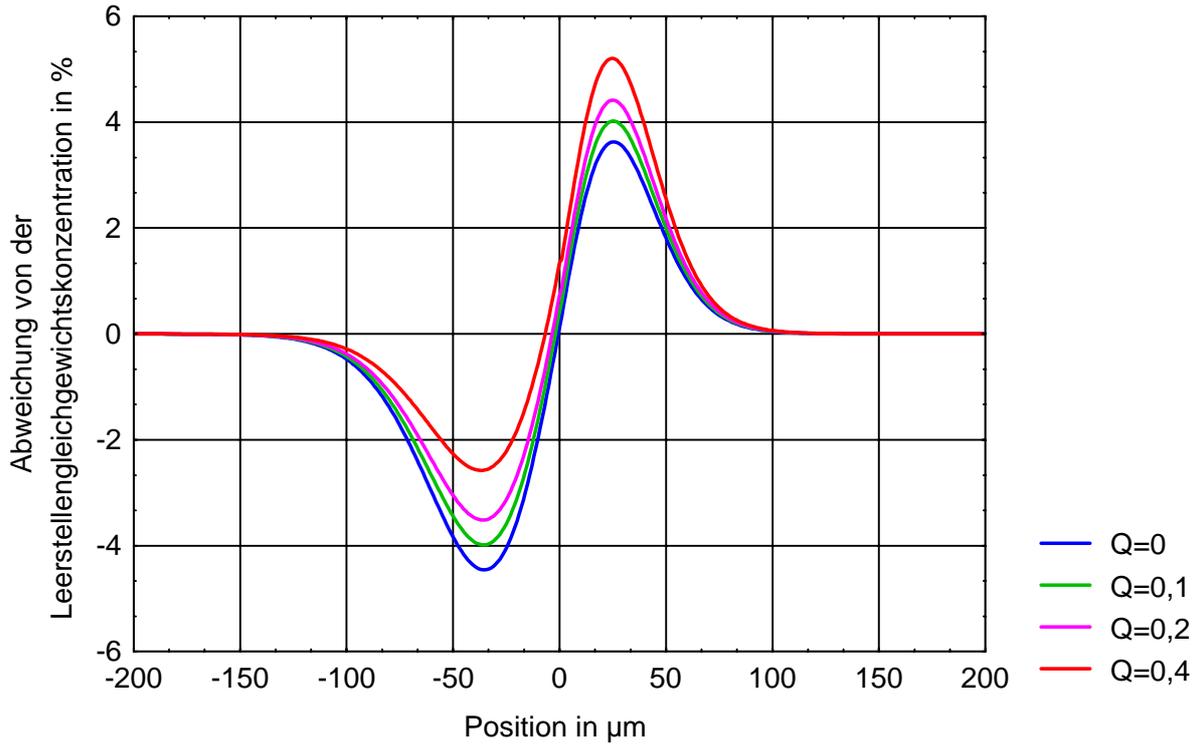


Abb. 5.3 Abweichung von der Leerstellgleichgewichtskonzentration durch die Bildung zusätzlicher Leerstellen durch plastische Verformungen ($\tilde{Q}_A = \tilde{Q}_B$, Parameter \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B aus den Gleichungen (5.34a) und (5.34b)), die Glüh­temperatur beträgt 900°C , die Glühzeit 0,5 h, für die Reichweite der Leerstellen wird ein Wert von $\omega_A = 14\mu\text{m}$ und für $\omega_B = 14\mu\text{m}$ angenommen, λ beträgt 0,4

5.2.3 Relative Expansionsgeschwindigkeiten

Im System Gold/Silber kann man mit guter Näherung annehmen, daß $\partial c / \partial x = 0$ und $\partial c / \partial t = 0$ sind. Aus Gleichung (5.13) ergeben sich dann mit den Gleichungen (5.36a) und (5.36b) die in Abschnitt 5.2.1 eingeführten relativen Expansionsgeschwindigkeiten. Für $x \leq 0$ sind diese

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -(1 - \tilde{Q}_A) \cdot \frac{D_{DA} \cdot c_{B0}}{2 \cdot \omega_A^2 \cdot c} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_A^2}{4 \cdot \omega_A^2}\right) \left\{ \begin{aligned} & \left[1 + \Phi\left(\frac{x}{\alpha_A} - \frac{\alpha_A}{2 \cdot \omega_A}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{x}{\omega_A}\right) \\ & - \left[C_A - \Phi\left(\frac{x}{\alpha_A} + \frac{\alpha_A}{2 \cdot \omega_A}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{x}{\omega_A}\right) \end{aligned} \right\} + \frac{Q}{c} \quad (5.38a)$$

bzw. für $x \geq 0$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{1}{1+\lambda} \cdot (1 + \tilde{Q}_B) \cdot \frac{D_{DB} \cdot c_{A0}}{2 \cdot \omega_B^2 \cdot c} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_B^2}{4 \cdot \omega_B^2}\right) \left\{ \begin{array}{l} \left[C_B + \Phi\left(\frac{x}{\alpha_B} - \frac{\alpha_B}{2 \cdot \omega_B}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{x}{\omega_B}\right) \\ - \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{\alpha_B} + \frac{\alpha_B}{2 \cdot \omega_B}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{x}{\omega_B}\right) \end{array} \right\} + \frac{Q}{c}. \quad (5.38b)$$

Für die Quellfunktion Q der Leerstellen, die durch plastische Verformungen entstehen, kann man annehmen, daß sie im wesentlichen von der Art und dem Ausmaß der plastischen Verformungen abhängt. Im wesentlichen werden solche plastischen Verformungen zu einer zusätzlichen Bildung von Leerstellen beitragen, die mit Versetzungsklettern in Verbindung gebracht werden (siehe auch Abschnitt 6) /30/. In dem hier betrachteten Fall werden die plastischen Verformungen primär durch Expansionen und Kontraktionen verursacht, die durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten hervorgerufen werden. Da an dieser Stelle noch keine Aussagen über das Ausmaß dieser Expansionen und Kontraktionen getroffen werden können, soll der Quellterm Q für die weiteren Rechnungen zunächst unberücksichtigt bleiben, d.h. \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B in den Gleichungen (5.38a) und (5.38b) sind gleich Null.

Im folgenden soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen die Gleichungen (5.38a) und (5.38b) mit den Aussagen der Darkenschen Gleichungen übereinstimmen. Darken /6/ ging davon aus, daß die Lebensdauer der Leerstellen vernachlässigbar ist. Also müßte für den Fall $\omega \rightarrow 0$ die Gleichung (5.38a) bzw. (5.38b) in die nach der Ortskoordinate differenzierte 2. Darkensche Gleichung

$$v = (D_B - D_A) \cdot \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (5.39)$$

übergehen. Wenn ω sehr klein wird, wächst das Argument $\alpha/2 \cdot \omega$ in Φ . Für große positive Argumente in Φ gilt die Näherung

$$1 - \Phi(z) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot z} \cdot \exp(-z^2). \quad (5.40)$$

In Verbindung mit der Punktsymmetrie von Φ mit dem Nullpunkt als Symmetriepunkt werden dann $C_A = C_B = 1$ (Gleichungen (5.37d) und (5.37e)). Gelten zusätzlich

$$\left| \frac{x}{\alpha} \right| < \frac{\alpha}{2 \cdot \omega} \quad (5.41a)$$

und

$$\left| \frac{\alpha}{2 \cdot \omega} + \frac{x}{\alpha} \right| \text{ bzw. } \left| \frac{\alpha}{2 \cdot \omega} - \frac{x}{\alpha} \right| > 10, \quad (5.41b)$$

so ergeben sich anstelle der Gleichungen (5.38a) bzw. (5.38b)

$$\frac{\partial v}{\partial x} \approx - \frac{D_{DA} \cdot c_{B0}}{\sqrt{\pi} \cdot \omega_A^2 \cdot c} \cdot \frac{\frac{x}{\alpha_A}}{\left(\frac{\alpha_A}{2 \cdot \omega_A} \right)^2 - \left(\frac{x}{\alpha_A} \right)^2} \cdot \exp\left(- \frac{x^2}{\alpha_A^2} \right) \quad (5.42a)$$

und

$$\frac{\partial v}{\partial x} \approx - \frac{1}{1 + \lambda} \cdot \frac{D_{DB} \cdot c_{A0}}{\sqrt{\pi} \cdot \omega_B^2 \cdot c} \cdot \frac{\frac{x}{\alpha_B}}{\left(\frac{\alpha_B}{2 \cdot \omega_B} \right)^2 - \left(\frac{x}{\alpha_B} \right)^2} \cdot \exp\left(- \frac{x^2}{\alpha_B^2} \right). \quad (5.42b)$$

Durch Gleichung (5.41b) wird der Fehler der Abschätzung (5.40) auf weniger als 1% begrenzt. Die Bedingung (5.41a) ist für große Werte von x nicht erfüllt. Man kann aber annehmen, daß der Bereich, der von Diffusionsprozessen betroffen ist, nicht wesentlich über $4 \cdot \alpha$ hinausgeht. Damit ergibt sich, daß die Zuverlässigkeit der Näherung ausreichend erfüllt ist, wenn

$$28 \cdot \omega < \alpha \quad (5.43)$$

gilt.

Werden ω_A und ω_B sehr klein gegen α_A bzw. α_B so gehen die Gleichungen (5.42a) und (5.42b) über in

$$\frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{4 \cdot D_{DA} \cdot c_{B0}}{\sqrt{\pi} \cdot c \cdot \alpha_A^2} \cdot \frac{x}{\alpha_A} \cdot \exp\left(- \frac{x^2}{\alpha_A^2} \right) \text{ für } x \leq 0 \quad (5.44a)$$

und

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{1}{1+\lambda} \cdot \frac{4 \cdot D_{DB} \cdot c_{A0}}{\sqrt{\pi} \cdot c \cdot \alpha_B^2} \cdot \frac{x}{\alpha_B} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha_B^2}\right) \text{ für } x \geq 0. \quad (5.44b)$$

Zu den Gleichungen (5.44a) und (5.44b) gelangt man ebenfalls, wenn in die 2. Darkensche Gleichung in Anlehnung an die Definitionsgleichung (5.21) $D_D = D_B - D_A$ eingesetzt und $D_D \cdot \frac{\partial c_B}{\partial x}$ durch die Approximation (5.25a) ersetzt wird. Wird mit diesen Substitutionen die 2. Darkensche Gleichung nach der Ortskoordinate x differenziert, so erhält man mit der von Darken vorausgesetzten Vernachlässigung der Porenbildung, d.h. $\lambda = 0$, die Gleichungen (5.44a) und (5.44b).

5.3 Berechnung der Markierungsverschiebungen

Um die im Rahmen dieser Arbeit und die von Heumann et al. gemessenen Markierungsverschiebungen $Y(x,t)$ in einen Zusammenhang zu den Gleichungen (5.38a), (5.38b), (5.44a) und (5.44b) zu bringen, ist es notwendig, diese Gleichungen über Ort und Zeit zu integrieren. Die Integrationen der Gleichungen (5.38a) und (5.38b) müssen numerisch erfolgen. Die Gleichungen (5.44a) und (5.44b) können wenigstens teilweise analytisch gelöst werden.

Das Integral bezüglich der Gleichung (5.44a) lautet

$$Y(x,t) = \int_{-\infty}^x \int_0^t \frac{\partial v}{\partial z} d\tilde{t} dz = \int_{-\infty}^x \int_0^t -\frac{D_{DA} \cdot c_{B0}}{2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot c} \cdot (D_{CA})^{-\frac{3}{2}} \cdot (\tilde{t})^{\frac{3}{2}} \cdot z \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{4 \cdot D_{CA} \cdot \tilde{t}}\right) d\tilde{t} dz \quad (5.45)$$

Für die Integration bezüglich der Zeit ist

$$s(z,t) = \frac{D_{DA} \cdot c_{B0}}{c \cdot D_{CA}} \cdot \Phi\left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D_{CA} \cdot t}}\right) + \tilde{c} \quad (5.46)$$

eine Stammfunktion, wobei \tilde{c} die Integrationskonstante darstellt. Mit der Nebenbedingung $s(z,0) = 0$ ist

$$\tilde{c} = \frac{D_{DA} \cdot c_{B0}}{c \cdot D_{CA}} \quad (5.47a)$$

Für $x > 0$ gilt eine analoge Rechnung, jedoch mit der Integrationskonstanten

$$\tilde{c} = -\frac{D_{DB} \cdot c_{A0}}{c \cdot D_{CB}} \quad (5.47b)$$

Die Integration bezüglich des Ortes muß numerisch erfolgen. Sie startet an einem Ort, der über die gesamte Beobachtungszeit von der Diffusionsfront nicht berührt wird.

5.4 Vergleich analytisch bestimmter Markierungsverschiebungen mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen

Im folgenden werden nach den Gleichungen (5.38a), (5.38b), (5.44a) und (5.44b) bzw. deren Integralen berechnete Markierungsverschiebungen mit den nach dem in Abschnitt 4 beschriebenen Verfahren simulierten Daten verglichen.

Für die konkrete Berechnung müssen zunächst nach Gleichung (5.28) die Werte für D_{DAu} , D_{CAu} , D_{DAg} und D_{CAg} bestimmt werden. An dieser Stelle sei bemerkt, daß für die Berechnung der gewichteten Mittelwerte D_{DAu} , D_{CAu} , D_{DAg} und D_{CAg} ebenfalls die Nebenbedingung

$$\int_{-\infty}^0 \int_0^t \frac{\partial v}{\partial z} d\tilde{t} dz = - \int_0^{+\infty} \int_0^t \frac{\partial v}{\partial z} d\tilde{t} dz \quad (5.48)$$

erfüllt sein muß, was weitgehend der Fall ist, wenn auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente keine Poren beobachtet werden und die Teilchenkonzentration unabhängig von dem Zusammensetzungsverhältnis der Komponenten A und B in der Legierung ist.

In den Abbildungen 4.1 und 4.4 (Simulation) ist zu erkennen, daß die Werte für D_{DAu} , D_{DAg} und D_{CAu} weniger stark variieren als für D_{CAg} (die konstante Konzentration an der ehemaligen Trennebene wird nach Beobachtungen von Seith und Kottmann mit $c_{Au} = 0,38$ angenommen). Aus diesem Grunde ist es vorteilhafter, D_{CAg} mit Hilfe der Nebenbedingung (5.48) zu berechnen. Dies geschieht, indem für eine beliebige aber festvorgegebene Glühzeit t die

Integrale in Gleichung (5.48) berechnet werden. D_{CAg} wird dann so gewählt, daß das rechte Integral mit dem linken übereinstimmt.

Die Berücksichtigung der Verschweißzeiten ist bei der Lösung der Differentialgleichungen (5.38a), (5.38b) und deren Näherungen etwas schwieriger als bei den Simulationen. Die Proben, die nach Glühungen bei unterschiedlichen Temperaturen ausgemessen werden sollen, sind immer unter gleichen Bedingungen verschweißt worden (850°C 40 Minuten). Bei der Simulation ist die Berücksichtigung dieser Verschweißzeit kein Problem. Bei den Lösungen der Differentialgleichungen muß diese Verschweißzeit an die jeweilige Glühtemperatur angepaßt werden. Es ergeben sich somit effektive Verschweißzeiten bei einer gegebenen Temperatur. In Tabelle 5.1 sind diese Zeiten für die in dieser Arbeit durchgeführten Glühungen aufgetragen. Abbildung 5.4 zeigt die nach Gleichung (5.45) unter Verwendung der Gleichungen (5.38a) und (5.38b) berechneten Verschiebungen, die sich nach den jeweiligen effektiven Verschweißzeiten ergeben. Die Abweichungen von der tatsächlichen Verschweißung bei 850°C bzw. 1123 K sind nur marginal, d.h., daß die Verwendung effektiver Verschweißzeiten eine gute Methode darstellt, die Verschweißungen zu berücksichtigen.

Glühtemperatur	Verschweißzeit
1073 K	1,480 h
1123 K	0,666 h
1173 K	0,293 h
1188 K	0,263 h
1203 K	0,216 h

Tabelle 5.1: Auf verschiedene Glühtemperaturen umgerechnete effektive Verschweißzeiten

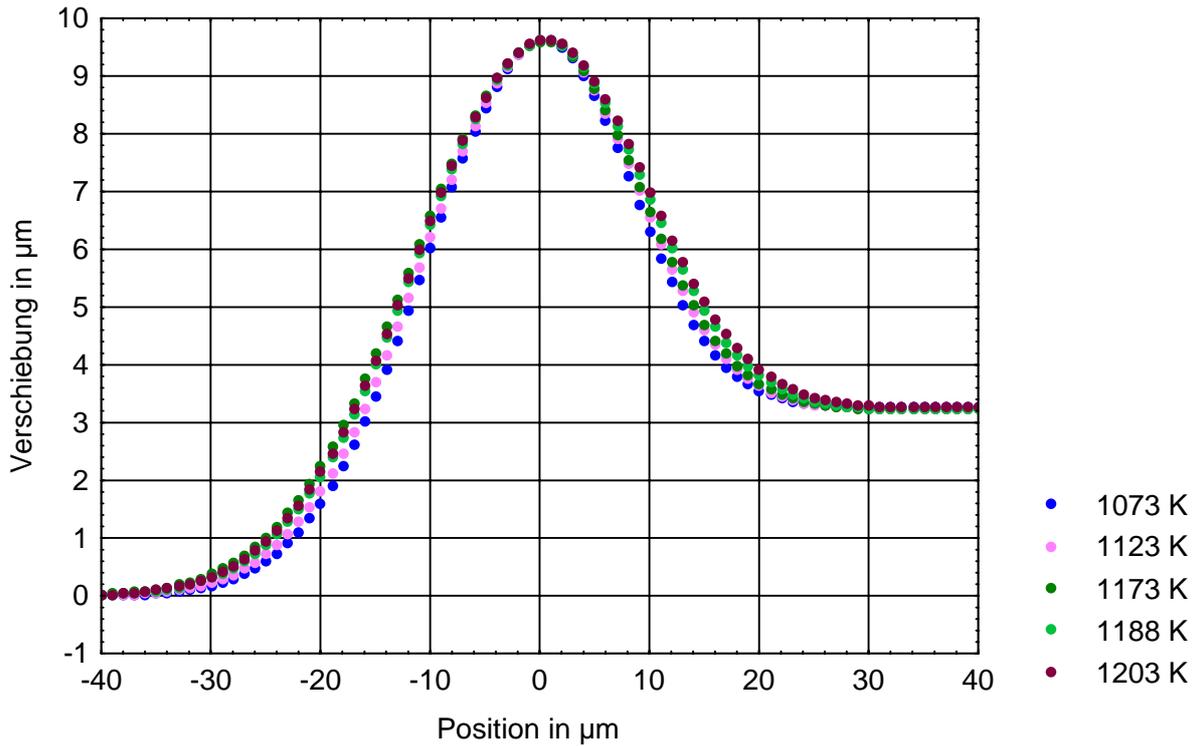


Abb. 5.4 Berechnete Markierungsverschiebungen im System Gold-Silber für unterschiedliche Temperaturen. Der Integration liegen die Gleichungen (5.38a) und (5.38b) zugrunde, für λ wurde ein Wert von 0,5 angenommen. Bei den einzelnen Glühtemperaturen sind die effektiven Verschweißzeiten nach Tabelle 5.1 berücksichtigt

Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich zwischen simulierten Daten, die nach der in Abschnitt 4 beschriebenen Methode berechnet worden sind, und Daten die sich nach Gleichung (5.45) unter Berücksichtigung von Gleichung (5.44a) bzw. (5.44b) ergeben. Hierbei handelt es sich also um Werte, die mit den Darkenschen Annahmen über Leerstellenverteilungen berechnet worden sind. Die Unterschiede bei den nach unterschiedlichen Methoden berechneten Markierungsverschiebungen sind nur gering. Im goldreichen Gebiet betragen die Abweichungen maximal 2 μm . Lediglich am Rand der silberreichen Zone ergeben sich etwas größere Abweichungen von maximal 5 μm .

Festzustellen ist, daß die sich aus den Gleichungen (5.44a) und (5.44b) ergebenden Daten gut mit den simulierten Werten übereinstimmen. Aus diesem Grunde scheint es gerechtfertigt zu sein, die in diesem Abschnitt erarbeiteten Gleichungen, insbesondere die Gleichungen (5.38a) und (5.38b) für weitere theoretische Betrachtungen heranzuziehen.

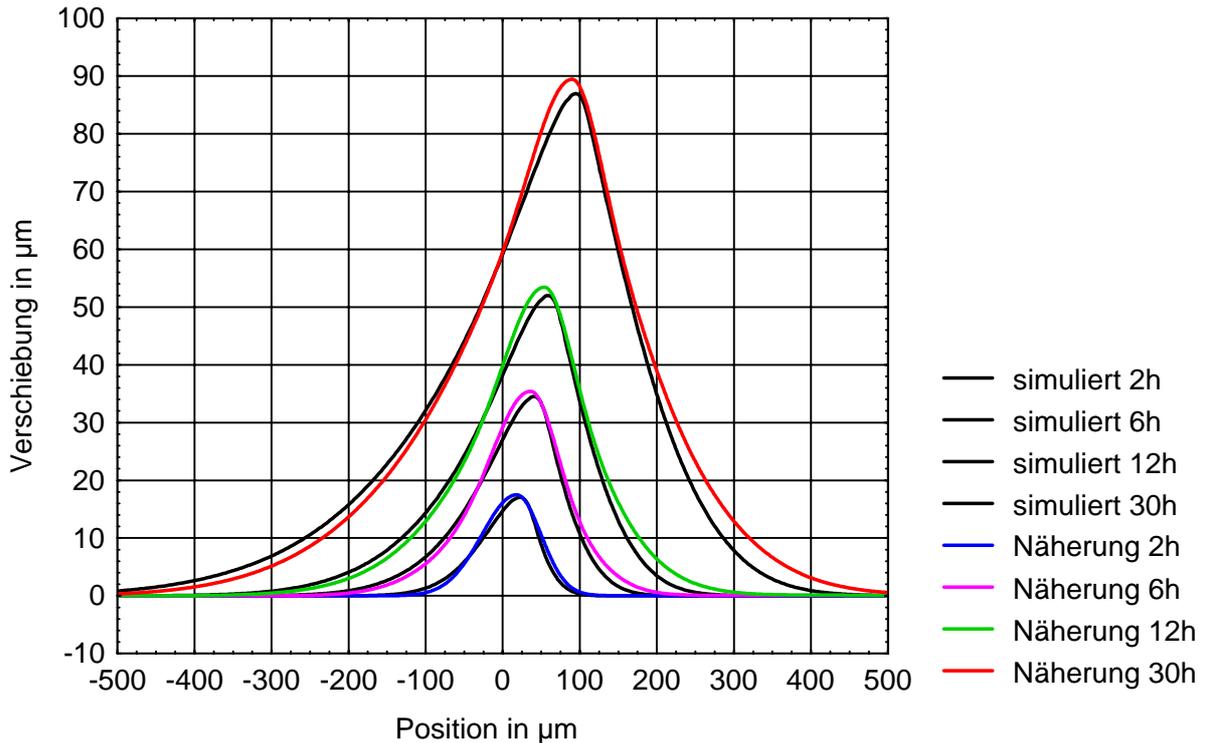


Abb. 5.5 Vergleich von nach Abschnitt 4 simulierten Daten der Markierungsverschiebungen mit Werten, die nach Gleichung (5.45) unter Zugrundelegung von Gleichung (5.44a) und (5.44b) berechnet worden sind. Die Verschweißzeiten sind berücksichtigt.

5.5 Vergleich von exakten Lösungen mit entsprechenden Näherungen

Es stellt sich nunmehr die Frage, wie sich die Gleichungen (5.38a) und (5.38b) und die daraus entwickelten Näherungen in (5.44a) und (5.44b) im Vergleich verhalten. Es zeigt sich, daß die Näherung und damit auch der Darkensche Ansatz zu Beginn der Diffusionsglühung bei 900°C im zentralen Bereich der Diffusionszone höhere relative Expansionsgeschwindigkeiten liefert als die Lösung nach (5.38a) und (5.38b). An den äußeren Rändern verhält es sich umgekehrt. Bei einem Wert von $\omega = 14\mu\text{m}$ stimmen Näherung und exakte Lösung erst nach ca. 10^5 s gut überein. In den Abbildungen 5.6 bis 5.9 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

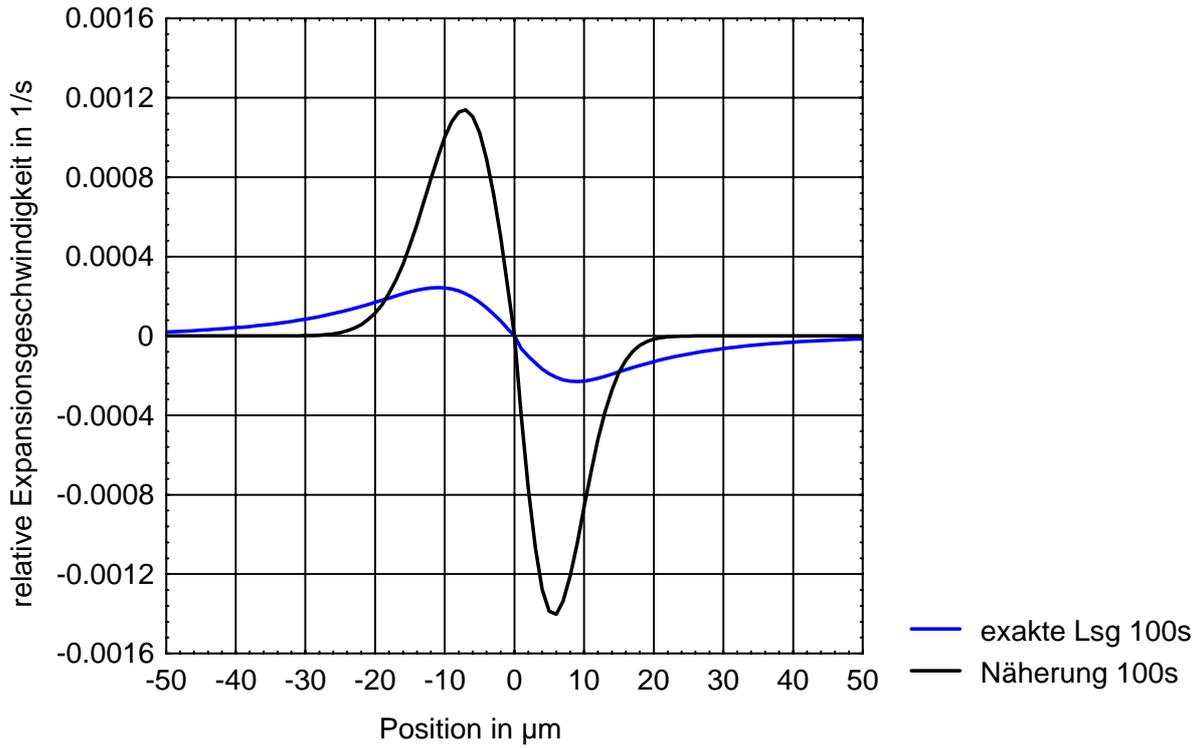


Abb. 5.6 Berechnete relative Expansionsgeschwindigkeiten. Vergleich zwischen exakter Lösung und Näherung nach 100s, Glühtemperatur 900°C , $\omega = 14 \mu\text{m}$

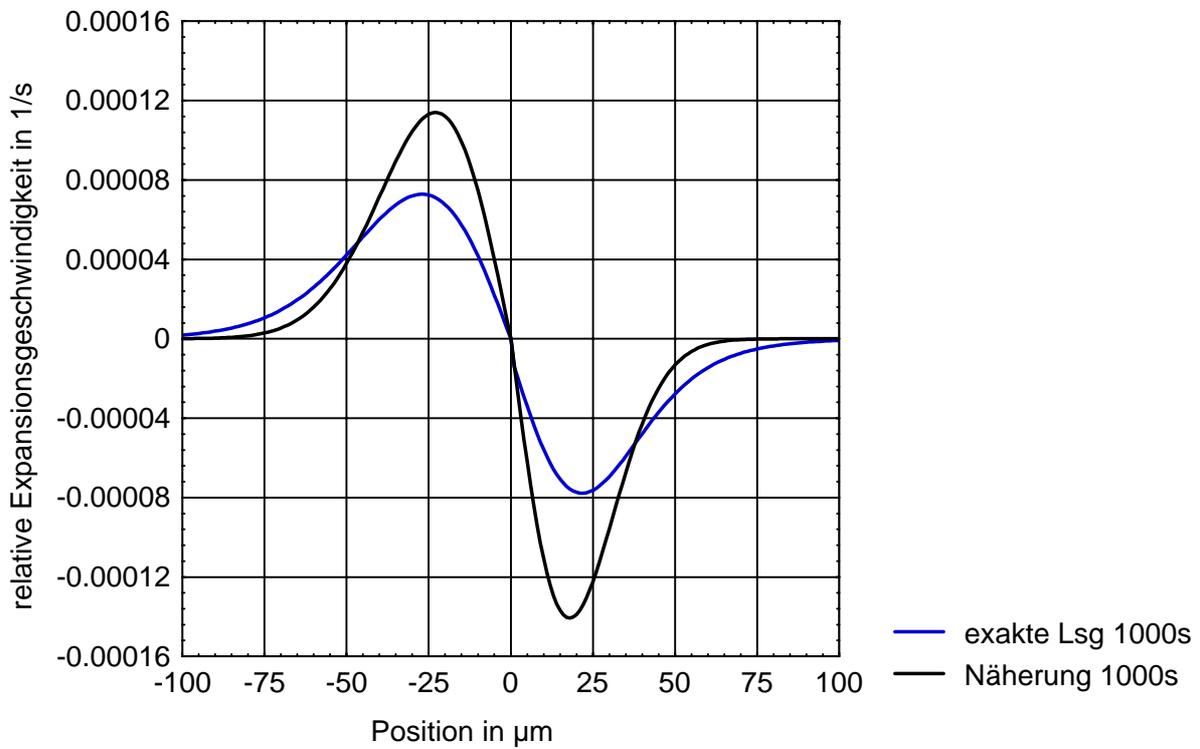


Abb. 5.7 Berechnete relative Expansionsgeschwindigkeiten. Vergleich zwischen exakter Lösung und Näherung nach 1000s, Glühtemperatur 900°C , $\omega = 14 \mu\text{m}$

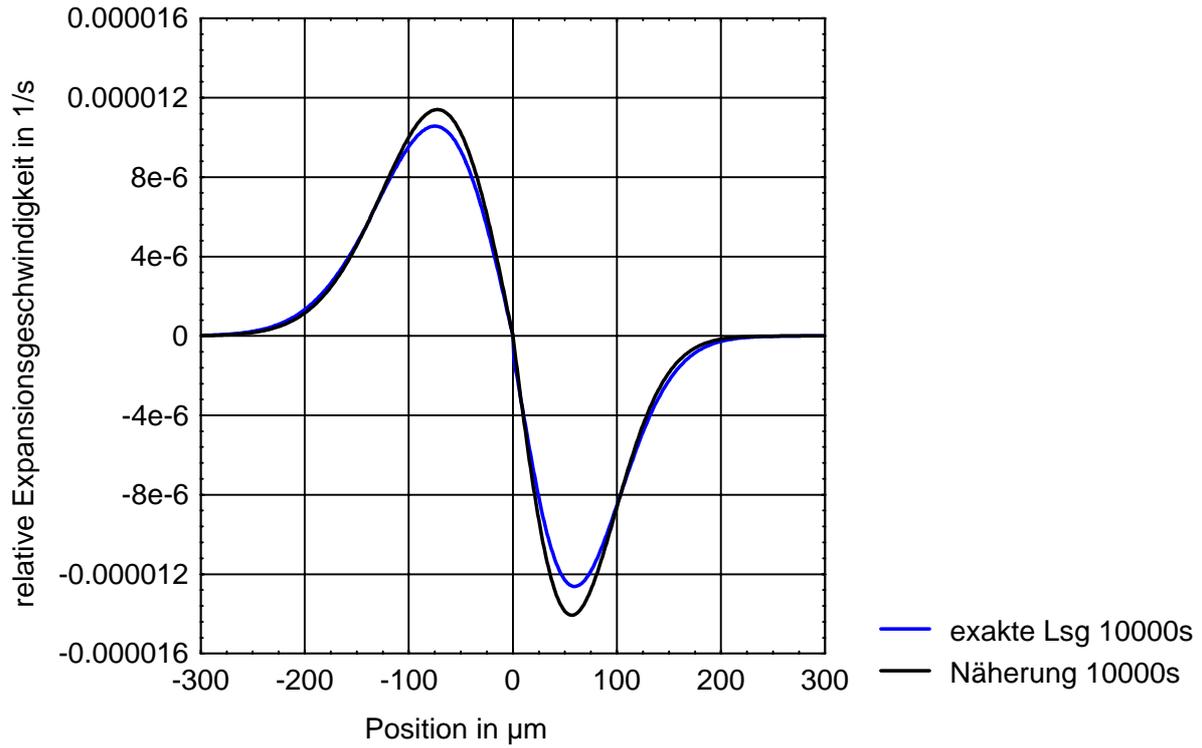


Abb. 5.8 Berechnete relative Expansionsgeschwindigkeiten. Vergleich zwischen exakter Lösung und Näherung nach 10000s, Glühtemperatur 900°C , $\omega = 14 \mu\text{m}$

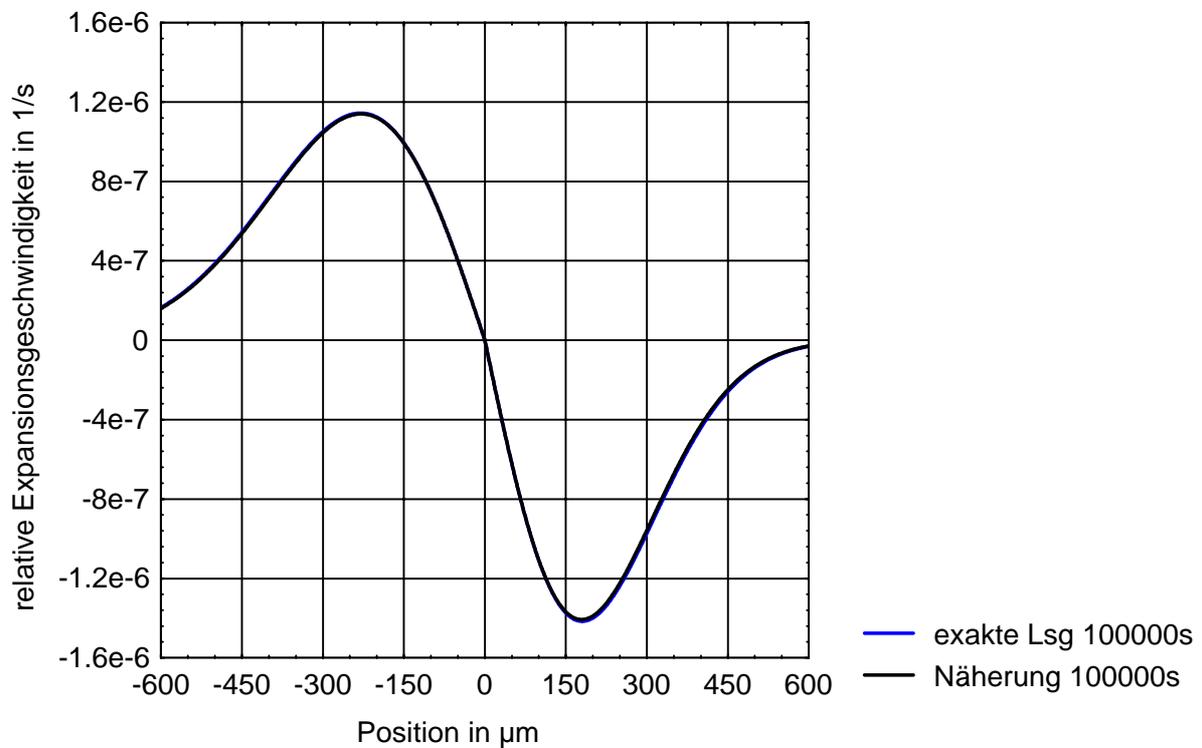


Abb. 5.9 Berechnete relative Expansionsgeschwindigkeiten. Vergleich zwischen exakter Lösung und Näherung nach 100000s, Glühtemperatur 900°C , $\omega = 14 \mu\text{m}$

Aus den in den Abbildungen 5.6 bis 5.9 dargestellten relativen Expansionsgeschwindigkeiten lassen sich mittels Gleichung (5.45) die experimentell bestimmbaren Markierungsverschiebungen $Y(x,t)$ berechnen. Für eine fiktive Gold-Silber-Probe sind in Abbildung 5.10 die Ergebnisse für $Y(x,t)$, die nach Gleichung (5.45) berechnet worden sind, dargestellt. Bei der Berechnung ist eine 20minütige Verschweißung bei 900°C berücksichtigt. Die dargestellten Markierungsverschiebungen sind für 2 und 6 Stunden nach dem Verschweißprozeß berechnet worden. Für ω wurde wiederum ein Wert von $14\ \mu\text{m}$ angenommen, für λ ein Wert von $0,4$. Dieser Wert bedeutet nach Gleichung (5.32), daß ca. 29% der überschüssigen Leerstellen auf der silberreichen Seite an Poren vernichtet werden.

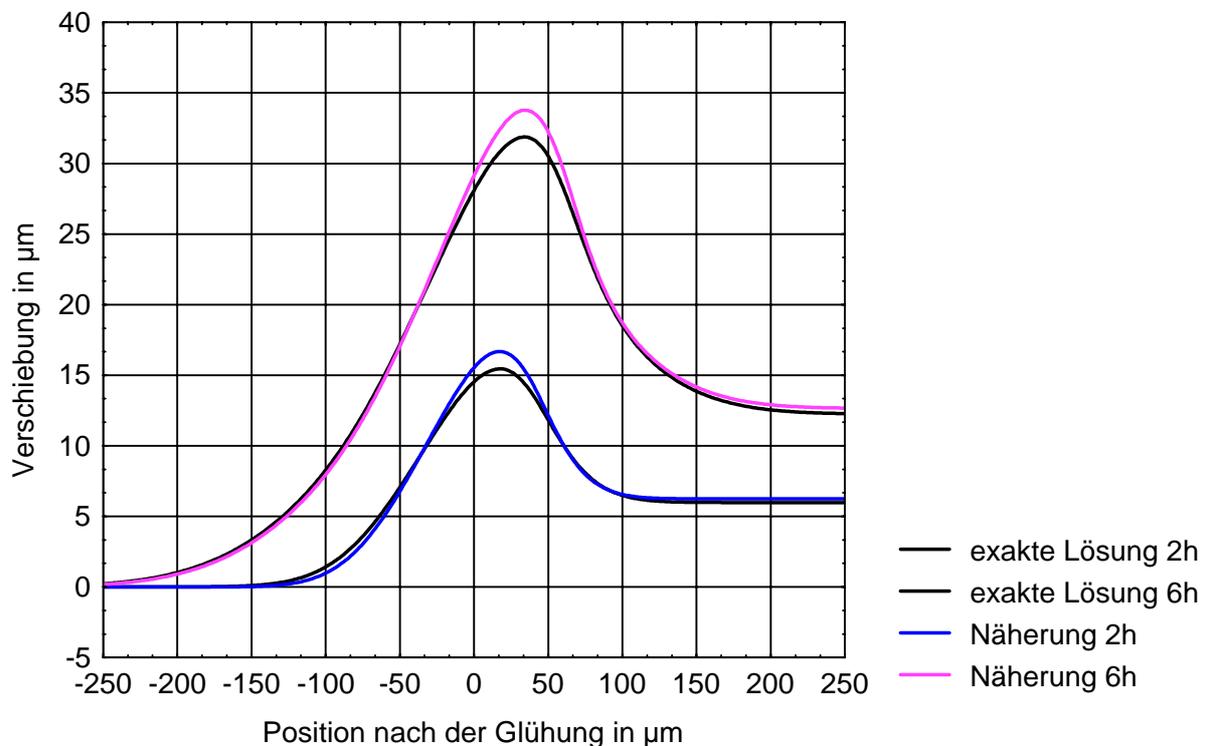


Abb. 5.10 Vergleich der exakten Lösung der Differentialgleichung (5.38a) und (5.38b) mit der Näherung nach Gleichung (5.44a) bzw. (5.44b). Die Reichweite der Leerstellen wird mit $14\ \mu\text{m}$ angenommen, $\lambda = 0,4$. Die Verschweißzeit wurde berücksichtigt.

In Abbildung 5.10 ist deutlich zu erkennen, daß die maximalen Abweichungen zwischen den Markierungsverschiebungen, die auf der Grundlage der exakten Lösungen aus (5.38a) und (5.38b) berechnet worden sind, und denen, die sich aus den Näherungen (5.44a) und (5.44b) ergeben, in der Umgebung der ehemaligen Trennebene der beiden Komponenten zu finden sind. Wie den Abbildungen 5.6 bis 5.9 zu entnehmen ist, wird die Differenz zwischen beiden Ansätzen um so größer sein je kürzer die Verschweißzeit gewählt wird. Um also Aussagen über ω treffen zu können, ist es erforderlich, insbesondere die Trennebenenwanderung von Proben zu untersuchen, die nur wenige Minuten geblüht worden sind.

5.6 Eine Abschätzung der mittleren Reichweite der Leerstellen

Man geht davon aus, daß Versetzungen die wesentlichen Quellen und Senken für Leerstellen sind. Betrachten wir zunächst den Fall, daß eine Leerstelle existiert und nach einer gewissen Lebensdauer an einer Senke verschwindet. In diesem Fall bekommt ω die anschauliche Bedeutung der Reichweite einer Leerstelle während ihrer Lebensdauer. Nimmt man an, daß für eine Leerstelle, die sich in der unmittelbaren Nachbarschaft einer Versetzungslinie befindet, die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung direkt an die Versetzungslinie von der Sprungwahrscheinlichkeit auf andere benachbarte Gitterplätze nicht abweicht, so läßt sich die Reichweite einer Leerstelle leicht abschätzen.

Die Forderung, daß es keine besondere Kopplung zwischen einer Versetzungslinie und einer benachbarten Leerstelle gibt, läßt sich thermodynamisch begründen. Im thermodynamischen Gleichgewicht sei die Konzentration der Leerstellen gegeben durch c_V^0 . Wenn diese Konzentration erreicht ist, ist die Produktionsrate der Leerstellen gleich ihrer Vernichtungsrate. Eine besondere Kopplung zwischen einer Versetzungslinie und einer ihr benachbarten Leerstelle muß dann ausgeschlossen werden. Würde z.B. die Sprungwahrscheinlichkeit der Leerstelle auf die Versetzungslinie größer sein als die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges von der Versetzungslinie weg, dann würde die Konzentration der Leerstellen im Kristall abnehmen, was allerdings der Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts widersprechen würde. Im umgekehrten Falle, bei dem die Sprungwahrscheinlichkeit auf die Versetzungslinie kleiner als ein Sprung in entgegengesetzter Richtung ist, müßte die Leerstellenkonzentration steigen.

In einem kubischflächenzentrierten Kristall befinden sich in einer Einheitszelle vier Atome. Für einen angenommenen Gitterparameter a_0 ist die Dichte der Gitterplätze $4 \cdot a_0^{-3}$. Die Versetzungsdichte, die definiert ist als Gesamtlänge aller in einer Volumeneinheit sich befindenden Versetzungslinien, sei ρ . Da eine Verschiebung von Schraubenversetzungen in keinem Fall mit einer lokalen Volumenänderung verbunden ist, kann man in diesem Fall die Betrachtung auf Stufenversetzungen beschränken. Diese können sowohl als Quellen als auch als Senken von Leerstellen aktiviert werden. Die Stufenversetzungen seien durch eingeschoben gedachte $\{110\}$ -Ebenen gegeben. Diese Ebenen sind für Versetzungen in einem kfz-Kristall bevorzugt, da der zugehörige Burgersvektor \vec{b} in diesem Fall am kürzesten ist, nämlich $a_0/2 \cdot \langle 110 \rangle$. Die Dichte der Gitterplätze, die Versetzungslinien bilden, ist dann $2 \cdot \rho \cdot a_0$.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Leerstelle nach einem Sprung mit einer Versetzungslinie wechselwirkt, ist dann

$$p(1) = \frac{\rho \cdot a_0^{-1}}{2 \cdot a_0^{-3}} \quad (5.49)$$

Bei diesem Ansatz wird vorausgesetzt, daß die Teilchen sich nicht gegenseitig beeinflussen.

Da es sich bei diesem stochastischen Problem um eine Binomialverteilung handelt, ist der Erwartungswert für diese Art Wechselwirkungen bei n Teilchen und jeweils einem Sprung pro Teilchen

$$p(n) = n \cdot \frac{\rho \cdot a_0^{-1}}{2 \cdot a_0^{-3}} \quad (5.50)$$

Für eine aktuelle Leerstellenkonzentration c_V , einer Sprungfrequenz der Leerstellen Γ und der Anzahl der Leerstellen, die an Versetzungen pro Volumen- und Zeiteinheit neu gebildet werden \dot{c}_V^0 , ist

$$\dot{c}_V = c_V \cdot \frac{\rho \cdot a_0^2}{2} \cdot \Gamma - \dot{c}_V^0 \quad (5.51)$$

die Anzahl der Leerstellen, die pro Volumeneinheit und pro Zeiteinheit gebildet bzw. vernichtet werden. Setzt man $c_V = c_V^0 + \Delta c_V$ und beachtet, daß

$$\dot{c}_V^0 = c_V^0 \cdot \frac{\rho \cdot a_0^2}{2} \cdot \Gamma, \quad (5.52)$$

dann ergibt sich

$$\dot{c}_V = \Delta c_V \cdot \frac{\rho \cdot a_0^2}{2} \cdot \Gamma = \Delta c_V \cdot k_D. \quad (5.53)$$

Für kfz-Kristalle gilt die Beziehung

$$D_V = a_0^2 \cdot \Gamma. \quad (5.54)$$

Also folgt für ω

$$\omega^2 = \frac{D_V}{k_D} = \frac{2 \cdot D_V}{\rho \cdot a_0^2} \cdot \frac{a_0^2}{D_V} = \frac{2}{\rho}. \quad (5.55)$$

Vernachlässigt man also eine Vernichtung oder Erzeugung von Leerstellen an Korngrenzen, Oberflächen und Verunreinigungen, so hängt ω nur von der Versetzungsdichte ab. Da die Versetzungsdichte jedoch nicht stark von der Temperatur abhängt, sollte man erwarten, daß das auch für die Reichweite der Leerstellen gilt.

Für das Gold-Silber-System beträgt a_0 ca. $4,08 \cdot 10^{-10}$ m. Die Versetzungsdichte liegt in gering verformten Materialien bei ca. $\rho = 10^{10} \text{ m}^{-2}$. Mit diesen Daten ergibt sich für ω ein Wert von ca. 14 μm . Diese Rechnung erhebt nicht den Anspruch auf große Genauigkeit, sondern ist als obere Abschätzung der Reichweite zu verstehen. Dies gilt insbesondere deshalb, weil die Versetzungsdichte um mehrere Größenordnungen variieren kann. Die angenommene Versetzungsdichte von $\rho = 10^{10} \text{ m}^{-2}$ ist dabei als untere Grenze anzusehen. Die Reichweite der Leerstellen kann auch von weiteren Faktoren vermindert werden, so z.B. von Oberflächen, Korngrenzen und Verunreinigungen.

Sollte allerdings 14 μm ein realistischer Wert sein, dann zeigt Abbildung 5.10, daß nach ca. zwei Stunden bei 900°C der Effekt der Reichweite der Leerstellen sich nur in unmittelbarer Nähe der ehemaligen Trennebene auswirkt, nicht aber für Randbereiche der Diffusionszonen.

5.7 Der Einfluß von durch plastische Verformungen gebildeten Leerstellen auf die Verschiebung von Ebenen

Abbildung 5.11 zeigt den Einfluß von durch plastische Verformungen gebildeten Leerstellen auf die Verschiebung von Ebenen. Je höher der Anteil derartiger Leerstellen ist, desto weiter entfernen sich die betrachteten Ebenen von der Referenzebene. Eine Umkehr der Wanderungsbewegungen ist nicht feststellbar.

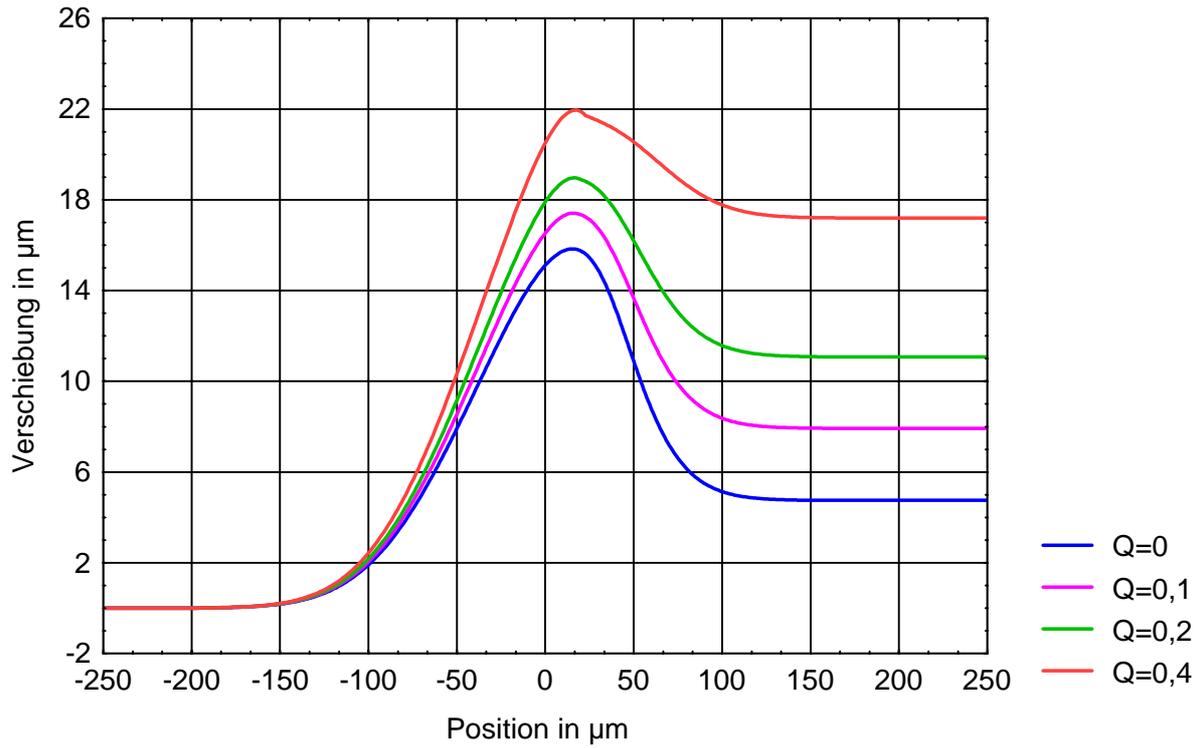


Abb. 5.11 Berechneter Einfluß von durch plastische Verformungen gebildeten Leerstellen auf die Verschiebung von Ebenen. ($Q_A = \tilde{Q}_B$; Parameter \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B aus den Gleichungen (5.34a) und (5.34b)), die Glühtemperatur beträgt 900°C , die Glühzeit 2 h (die Verschweißung ist berücksichtigt), für die Reichweite der Leerstellen wird ein Wert von $\omega_A = 14\mu\text{m}$ und für $\omega_B = 12\mu\text{m}$ angenommen, λ beträgt 0,4

6. Ein Ansatz zur Theorie diffusionsinduzierter plastischer Verformungen

Die zeitlichen Integrale der relativen Expansionsgeschwindigkeiten (5.38) bzw. (5.44) liefern die Expansionen und Kontraktionen, die die Volumenelemente im Diffusionssystem in einem bestimmten Zeitintervall erfahren. Messungen zeigen, daß abgesehen von oberflächennahen Schichten die ca. $100\mu\text{m}$ stark sind /23/, die Expansionen und Kontraktionen ausschließlich in Diffusionsrichtung erfolgen. Diese Beobachtung ist als Voraussetzung implizit bei der Herleitung der Gleichungen für die Geschwindigkeitsgradienten, bzw. relativen Expansionsgeschwindigkeiten, benutzt worden und zwar bei der Entwicklung der Gleichung (5.13) für die Geschwindigkeit v .

Im Gegensatz zu dieser mit experimentellen Befunden im Einklang stehenden Voraussetzung sollte man jedoch erwarten, daß unausgeglichene Masseströme in einem Diffusionssystem zu isotropen lokalen Expansionen und Kontraktionen führen. Die Tatsache, daß die Expansionen und Kontraktionen fast ausschließlich nur in Diffusionsrichtung erfolgen, läßt sich durch das Auftreten innerer Spannungsfelder erklären, die bei der a priori anzunehmenden isotropen Volumenänderung auftreten würden. Diese würden nämlich zu einer Erhöhung der Energie führen /22/. Der Abbau der Spannungsfelder führt zu dem beobachteten extrem anisotropen Verhalten der Diffusionsproben, das im folgenden näher untersucht werden soll.

6.1 Die Entstehung virtueller Dehnungen und Stauchungen

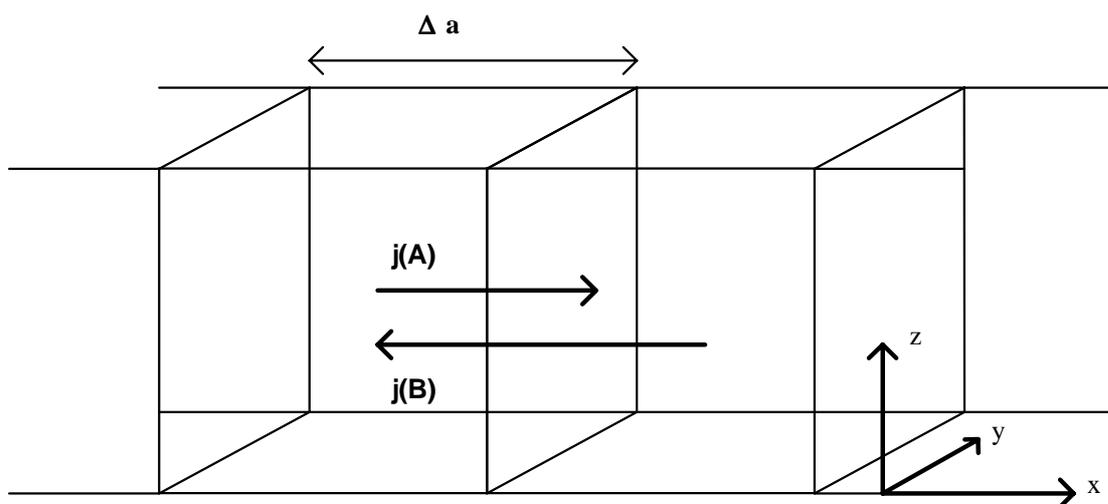


Abb. 6.1 Schematische Darstellung zweier benachbarter Volumenelemente in einem binären Diffusionssystem mit unterschiedlichen Diffusionsströmen der Komponenten; Diffusion erfolgt in x-Richtung

Betrachten wir zunächst ein würfelförmiges Volumenelement mit der Kantenlänge Δa . Die Koordinate des Würfelzentrums ist gegeben durch \bar{x}_0 . Das Volumenelement ist eingebettet in eine binäre Diffusionsprobe mit den Komponenten A und B, bei der die durch Diffusion hervorgerufenen Masseströme ausschließlich in x-Richtung erfolgen (Abbildung 6.1).

Ferner sei der Diffusionskoeffizient der Komponente A bei jeder Konzentration kleiner als der der Komponente B. Die Netto-Teilchenstromdichte Δj in das Volumenelement hinein ist bei ausreichend kleinem Δa

$$\Delta j = \frac{\partial j}{\partial x}(x_0) \cdot \Delta a. \quad (6.1)$$

Wenn Ω das Volumen eines Teilchens darstellt, ändert sich im Falle isotroper Ausdehnung das Volumen des betrachteten Würfels wie folgt

$$d(\Delta a)^3 \approx 3 \cdot (\Delta a)^2 \cdot d\Delta a = -\Delta j \cdot \Omega \cdot (\Delta a)^2 \cdot dt, \quad (6.2)$$

d.h. für jede Raumrichtung ist die relative Expansion dann gegeben durch

$$\frac{d\Delta a}{\Delta a} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta j}{\Delta a} \cdot \Omega \cdot dt = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\partial j}{\partial x} \cdot \Omega \cdot dt \quad (6.3)$$

Wie eingangs bereits erwähnt wurde, werden diese isotropen Dehnungen in tieferen Schichten jedoch nicht beobachtet. Das Material muß also mit Druckspannungen reagieren, wenn die Masseströme so gerichtet sind, daß das betrachtete Volumenelement sich auszudehnen sucht, und mit Zugspannungen dagegen, wenn es zu Kontraktionen kommt. Dabei entstehen den primären Dehnungen und Stauchungen entgegengesetzte sozusagen „virtuelle“ Dehnungen und Stauchungen. Sollten keine weiteren Kompensationsprozesse stattfinden, dann sind diese vom Betrage genauso groß wie die primären Expansionen und Kontraktionen, die im isotropen Fall auftreten würden. Im folgenden werden diese virtuellen Dehnungen und Stauchungen mit ε bezeichnet.

$d\Delta x / \Delta x$ ist die konkret beobachtete anisotrope Dehnung in x-Richtung, also in Diffusionsrichtung und $\Delta v = -\Delta j \cdot \Omega$ die Geschwindigkeit, mit der sich ein Volumenelement anisotrop infolge der Diffusion ausdehnt. Mit $d\Delta x = \Delta v \cdot dt$ und mit der virtuellen relativen Expansion $d\varepsilon = -d\Delta a / \Delta a$ ergibt sich für Gleichung (6.3)

$$-d\varepsilon = \frac{d\Delta a}{\Delta a} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta j}{\Delta x} \cdot \Omega \cdot dt = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{\Delta x} \cdot dt \quad (6.4)$$

Beim Grenzübergang $\Delta a \rightarrow da$, $\Delta v \rightarrow dv$ und $\Delta x \rightarrow dx$ erhält Gleichung (6.4) somit die Form

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dv}{dx} \quad (6.5)$$

6.2 Die Entstehung innerer Spannungsfelder

Die oben beschriebenen Dehnungen sind hinsichtlich der Diffusionsabläufe Sekundärprozesse, und zwar in dem Sinne, daß sie ausschließlich ihre Ursache in dem Ausgleich der mit dem Teilchentransport verbundenen Abweichungen der Leerstellenkonzentrationen vom thermodynamischen Gleichgewicht haben. Der Ausgleich erfolgt über Wechselwirkungen mit Oberflächen, Korngrenzen und Versetzungen.

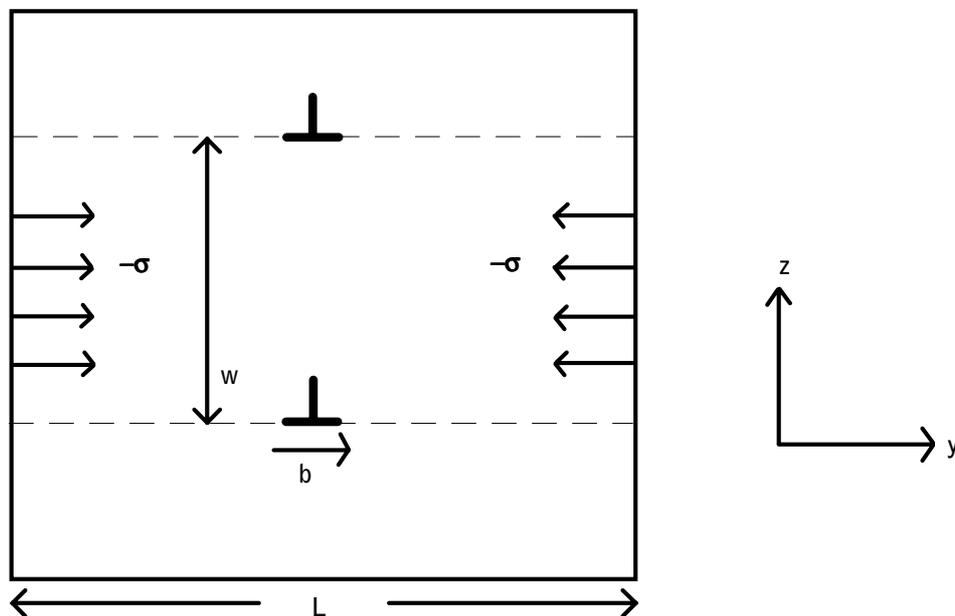


Abb. 6.2 Der Einbau von Atomen, die in ein Volumenelement eindringen, bewirkt das Klettern von Versetzungen. Bei Volumenkonstanz treten dann Zugspannungen entsprechenden Vorzeichens auf

Für die folgenden Überlegungen sei das betrachtete Volumenelement von der Oberfläche weit entfernt und das Material grobkristallin, so daß Wechselwirkungen mit freien Oberflächen

und Korngrenzen vernachlässigt werden können. Die Dichte der Versetzungen sei ρ . In einem Würfel der Kantenlänge $L = 1/\sqrt{\rho}$ ist dann im Durchschnitt eine Versetzungslinie der Länge L vorhanden. Abbildung 6.2 zeigt schematisch die Verhältnisse in dem betrachteten Volumenelement. Die Versetzungslinie, die durch den Burgersvektor \vec{b} charakterisiert ist, verändere ihre Lage durch Klettern um die Strecke w . Der Kletterprozeß sei durch Anlagerung von Teilchen verursacht. Er würde eine relative Dilatation in y-Richtung

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{b \cdot w}{L^2} \quad (6.6)$$

bewirken, wenn das Material dieser Dilatation folgen könnte. Wegen der festen kristallographischen Einbindung des Volumenelementes in seine Umgebung wird eine Dilatation des Materials quer zur Diffusionsrichtung jedoch unterbunden, daher reagiert das Material zunächst mit einer mechanischen Spannung $-\sigma$. Die erwartete Dilatation sei so gering, daß der Bereich linearer Elastizität nicht verlassen wird, d.h., daß die Grundgleichung der linearen Elastizitätstheorie

$$\varepsilon_{ii} = \frac{\sigma_{ii}}{E} - \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_{kk} + \sigma_{ll}) \quad (6.7)$$

angewendet werden kann. Die drei Hauptachsen werden durch die Indizes i, k, l gekennzeichnet, ν ist die Poissonsche Zahl und E der Elastizitätsmodul. In dem in Abbildung 6.2 dargestellten Fall ergibt sich

$$\varepsilon_{xx} = 0 \text{ und } \sigma_{zz} = 0, \quad (6.8)$$

sowie in Verbindung mit Gleichung (6.6)

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\sigma_{yy}}{E} - \frac{\nu}{E} \cdot \sigma_{xx} = \frac{b \cdot w}{L^2} \quad (6.9a)$$

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (6.9b)$$

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E} - \frac{\nu}{E} \cdot \sigma_{yy} = 0. \quad (6.9c)$$

Aus Gleichung (6.9c) folgt

$$\sigma_{xx} = \nu \cdot \sigma_{yy} \quad (6.10a)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (6.9a) ein und berücksichtigt ferner $L = 1/\sqrt{\rho}$, so ergibt sich schließlich

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{1-\nu^2} \cdot b \cdot w \cdot \rho = \frac{E}{1-\nu^2} \cdot \varepsilon_{yy} \quad (6.10b)$$

wobei ε_{yy} die hypothetische, aber unterdrückte, durch Gleichung (6.6) gegebene relative Dilatation ist.

Für die weiteren Betrachtungen sei x die Richtung der Diffusionsströme. Wenn alle Burgersvektoren in x -Richtung weisen, werden die eingeschoben gedachten Halbebenen, die durch die Versetzungslinien begrenzt werden, durch die Einheitsvektoren e_y und e_z aufgespannt. Dilatationen werden dann nur in x -Richtung beobachtet. Diese erfolgen spannungsfrei und sind deshalb keinen Restriktionen unterworfen. Dieser Fall ist von Bardeen und Herring /31/ angenommen worden. Sie äußerten aufgrund der beobachteten Anisotropie der Expansionen die Vermutung, daß nur Versetzungslinien klettern, deren Burgersvektoren parallel zur Diffusionsrichtung sind. Es zeigt sich allerdings, daß diese Forderung nicht notwendig ist, um die Anisotropie zu erklären.

Wie oben ausgeführt wurde, treten Spannungen nur dann auf, wenn die Projektionen der Burgersvektoren der kletternden Versetzungen auf die durch e_y und e_z aufgespannte Ebene von Null verschiedene Werte annehmen. Betrachtet wird nun der Fall, daß die Burgersvektoren der verschiedenen Versetzungen, die sich gleichzeitig im Material befinden, über alle Raumwinkel statistisch gleichverteilt sind. Es sei σ die Spannung, die parallel zum Burgersvektor \vec{b} erzeugt wird, ferner sei θ der Winkel von \vec{b} mit der x -Achse und Ψ der Winkel, der die Richtung der Projektion auf die $\overline{e_y e_z}$ -Ebene wiedergibt, dann ist in Kugelkoordinaten die Spannung σ_{rr} , die auf eine beliebige aber fest vorgegebene Ebene wirkt, gegeben durch

$$\sigma_{rr} = \frac{1}{4 \cdot \pi} \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sigma \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Psi \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\Psi = \frac{1}{3} \cdot \sigma \quad (6.11)$$

In allen Richtungen senkrecht zur Diffusionsrichtung treten also aufgrund der erzwungenen Anisotropie Spannungen auf, die sich aus der beobachteten relativen Volumenexpansion $\Delta V / V$ folgendermaßen berechnen

$$\sigma_{\perp} = \frac{E}{1-\nu^2} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (6.12)$$

lassen.

6.3 Das Nabarro-Herring-Kriechen als dominierender Mechanismus des Abbaus innerer Spannungen

In der Diffusionszone binärer Proben können durch ungleiche Diffusionsströme innere Spannungen entstehen /22/. Bislang unbeantwortet geblieben ist die Frage, welche Mechanismen den Abbau dieser Spannungen bewirken. Um diese Frage zu klären, werden im folgenden Kompensationsmechanismen für die hypothetischen isotropen Expansionen bzw. Kontraktionen quer zur Diffusionsrichtung betrachtet. In Betracht kommen die Mechanismen aller irreversiblen, also plastischen, Verformungen, die als Reaktion auf mechanische Spannungen in Kristallen auftreten können.

Zu diesen Verformungsmechanismen gehören das Gleiten, das diffusionsgesteuerte Versetzungsklettern und weitere diffusionsgesteuerte Prozesse, die zu Kriechphänomenen führen. Nach Ashby /32/ ist es üblich, die verschiedenen möglichen Verformungsmechanismen für ein Material in Abhängigkeit von der homologen Temperatur T_H und der normierten Schubspannung darzustellen. T_H ist definiert als Quotient aus Temperatur und Schmelztemperatur, die normierte Schubspannung ist der Quotient aus Schubspannung und Schubmodul.

Die einzelnen Kriechprozesse unterscheiden sich durch ihre unterschiedliche Abhängigkeit der resultierenden Dehnungsgeschwindigkeiten von den normierten Schub- bzw. Zugspannungen. Vergleicht man die Dehnungsgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}$ mit den normierten Schubspannungen, so können Abhängigkeiten folgender Gestalt beobachtet werden

$$\dot{\epsilon} \propto \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (6.13)$$

Ist der Exponent größer als 3, so wird in der Literatur vom „power-law creep“ gesprochen /32/. Hierbei handelt es sich um Mechanismen, die durch wechselseitiges Versetzungsklettern und -gleiten bestimmt werden (Weertman /33/, /34/, /35/). Die Kriechgeschwindigkeiten der Materialien werden hierbei neben den angelegten Spannungen durch die Diffusionskoeffizienten und die Versetzungsdichten bestimmt.

Darüber hinaus gibt es weitere Mechanismen, die - im Unterschied zum power-law creep - nicht von der Versetzungsdichte bestimmt werden, sondern von der Korngröße. Diese weisen eine lineare Abhängigkeit von der normierten Schubspannung auf, d.h.

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{\sigma}{G}. \quad (6.14)$$

Hierbei unterscheidet man im wesentlichen zwischen zwei Mechanismen, und zwar zwischen dem Coble-Mechanismus /36/, der von der Korngrenzdiffusion bestimmt wird und dem Nabarro-Herring-Kriechen /37/, bei dem der Massentransport über Volumendiffusion erfolgt /38/. Abbildung 6.3 zeigt die Verhältnisse für Silber.

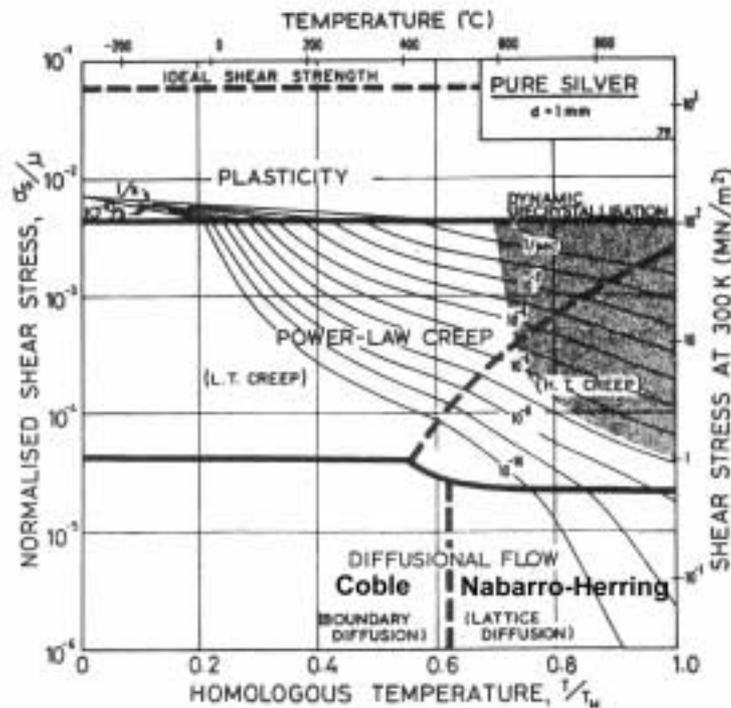


Abb. 6.3 Diagramm nach Ashby /32/. Verschiedene Kriechmechanismen in Abhängigkeit von der homologen Temperatur und der normierten Schubspannung für Silber

Bei homologen Temperaturen $T_H > 0,6$ überwiegt das Nabarro-Herring-Kriechen. Philibert /39/ gibt folgende Kriechgeschwindigkeit für diesen Mechanismus an

$$\dot{\epsilon} = -B \cdot \frac{D}{k \cdot T} \cdot \frac{\sigma \cdot \Omega}{L^2}. \quad (6.15)$$

Das Minuszeichen drückt aus, daß die Kriechgeschwindigkeit der Spannung entgegenwirkt. B ist ein numerischer Faktor, der von den geometrischen Eigenschaften der Körner abhängt. Er nimmt Werte zwischen 12 und 14 an. L ist der durchschnittliche Durchmesser der Körner, D der Diffusionskoeffizient des Materials. Der in der Abbildung 6.4 dargestellte Teilchenstrom innerhalb eines Kornes führt zu einer Dehnung der Probe in Richtung der wirkenden Spannung. Dem Teilchenstrom entgegengerichtet ist ein Leerstellenstrom.

Der Effekt beruht darauf, daß die Bildungsenthalpie für die Erzeugung von Leerstellen erniedrigt wird, wenn Korngrenzen einer Zugspannung ausgesetzt werden. Dadurch wird lokal die Leerstellenkonzentration in der Nähe dieser Korngrenzflächen erhöht. Da in der Nähe von Korngrenzflächen, die nicht unter Zugspannung stehen, die Leerstellenkonzentration somit niedriger liegt, bildet sich ein Leerstellengradient aus, der den Teilchenstrom bewirkt.

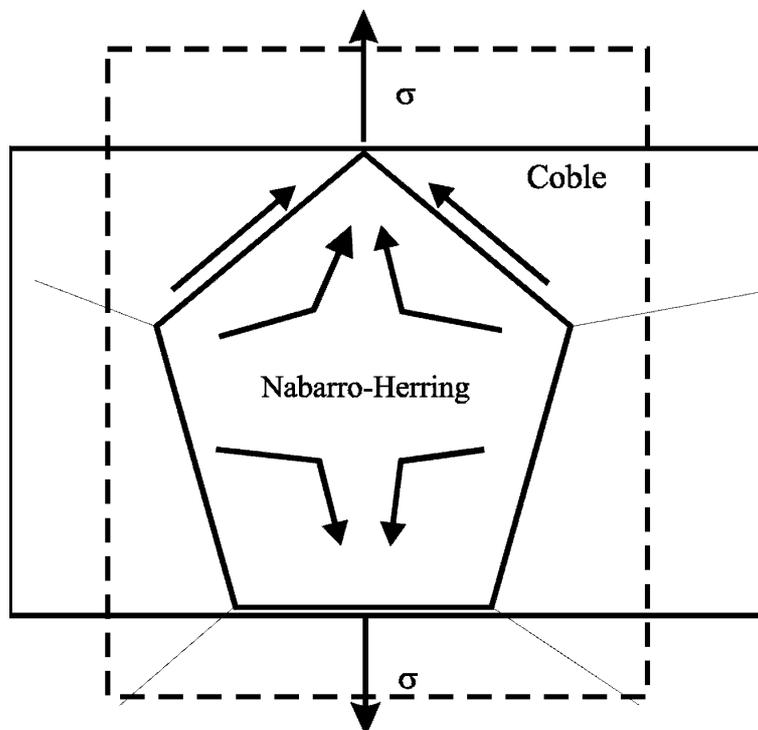


Abb. 6.4 Schematische Darstellung der Diffusionsflüsse beim Coble-Kriechen (Korngrenzdiffusion) und Nabarro-Herring-Kriechen (Volumendiffusion)

Um die Frage klären zu können, welcher der oben genannten Mechanismen tatsächlich die Kompensation bewirkt, ist zuerst der Mechanismus untersucht worden, der bei den vorgegebenen Diffusionstemperaturen bei den niedrigsten normierten Schubspannungen einsetzt. Das ist in diesem Fall der Nabarro-Herring-Mechanismus (siehe Abbildung 6.3).

Für elastisch isotrope Medien sind der Schubmodul G und der Elastizitätsmodul E durch die Beziehung

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)} \quad (6.16)$$

miteinander verknüpft. Für die meisten Metalle mit kfz-Kristallstruktur kann man annehmen, daß $\nu \approx 1/3$ beträgt. Nach Gleichung (6.10b) ist dann mit Gleichung (6.16)

$$\sigma / G \approx 3 \cdot \varepsilon . \quad (6.17)$$

Für die durch Nabarro-Herring-Kriechen hervorgerufene Kriechgeschwindigkeit gilt dann

$$\dot{\varepsilon}_{NH}(t) = -\frac{B \cdot G \cdot \Omega \cdot D}{k \cdot T \cdot L^2} \cdot \frac{\sigma}{G} \approx -\frac{3 \cdot B \cdot G \cdot \Omega \cdot D}{k \cdot T \cdot L^2} \cdot \varepsilon \quad (6.18)$$

Dieser Kriechgeschwindigkeit wirkt der isotrope Anteil der durch Diffusion hervorgerufenen Expansionsgeschwindigkeit entgegen (1/3 des Anteils aus den Gleichungen (5.44a) und (5.44b) quer zur Diffusionsrichtung)

$$\dot{\varepsilon}_D(t) = -\frac{D_{DA} \cdot N_B^0 \cdot x}{3 \cdot N \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot D_{CA}^{\frac{3}{2}}} \cdot t^{-\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{CA} \cdot t}\right), \quad (6.19)$$

so daß sich für den Gesamtvorgang der lokalen relativen Expansionsgeschwindigkeit folgende Differentialgleichung ergibt:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{NH} + \dot{\varepsilon}_D \quad (6.20a)$$

bzw.

$$\dot{\varepsilon}(t) = -const \cdot \varepsilon(t) + \dot{\varepsilon}_D(t) \quad (6.20b)$$

Die Lösung der Gleichung $\dot{\varepsilon}(t) + const \cdot \varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_D(t)$ /40/ mit der Anfangsbedingung $\varepsilon(0) = 0$ ist

$$\varepsilon(t) = \exp(-const \cdot t) \cdot \int_0^t \dot{\varepsilon}_D(\tau) \cdot \exp(const \cdot \tau) d\tau. \quad (6.21)$$

Mit $const = \frac{3 \cdot B \cdot G \cdot \Omega \cdot D}{k \cdot T \cdot L^2}$ und $A = -\frac{D_{DA} \cdot N_B^0 \cdot x}{3 \cdot N \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot D_{CA}^{\frac{3}{2}}}$ ergibt sich als Lösung der Differen-

tialgleichung (6.20) für $x < 0$

$$\varepsilon(t) = \exp(-const \cdot t) \cdot \int_0^t A \cdot \tau^{-\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot \tau} + const \cdot \tau\right) d\tau \quad (6.22)$$

Für $x > 0$ gilt eine analoge Gleichung, die unter Verwendung der Gleichung (5.44b) entwickelt wird.

Da die Gleichungen (5.44a) und (5.44b) benutzt wurden, gilt diese Lösung unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Darkenschen Gleichungen, wenn also angenommen werden kann, daß die Reichweite der Leerstellen vernachlässigbar ist oder aber wenn die Betrachtung auf Bereiche beschränkt bleibt, die erst nach langen Glühzeiten von der Diffusionszone erfaßt werden.

Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen das Dehnungsverhalten auf der goldreichen Seite einer Gold-Silber-Probe, die bei 900°C geglüht wurde. Die Abbildungen 6.7 und 6.8 geben das Verhalten auf der silberreichen Seite wieder. Die Daten sind mit Gleichung (6.22) berechnet worden; angenommen wurde ein Korndurchmesser von 50 µm. Es zeigt sich, daß der Nabarro-Herring-Mechanismus nicht ausreicht, die extreme Anisotropie der Expansionen bzw. Kontraktionen vollständig zu erklären. Dieser Mechanismus dominiert bis zu Werten für die normierten Schubspannung von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ /32/ (siehe Abbildung 6.3). Nach Gleichung (6.17) entspricht diesem Wert eine relative Dehnung von ca. $1,5 \cdot 10^{-5}$. Dieser Grenzwert wird für

Bereiche, die weniger als $150\mu\text{m}$ von der Trennebene entfernt liegen, teilweise um zwei Größenordnungen überschritten. Das bedeutet, daß in dieser Region neben dem Nabarro-Herring-Mechanismus auch Versetzungsklettern bzw. power-law-creep eine Rolle spielt. Diese Mechanismen führen allerdings zu noch höheren Kriech- und damit Kompensationsgeschwindigkeiten, so daß angenommen werden darf, daß die verbleibenden Dehnungen quer zur Diffusionsrichtung noch geringer ausfallen als in den Abbildungen 6.5 bis 6.8 angezeigt.

Mit wachsender Glühzeit gewinnt der Nabarro-Herring-Mechanismus gegenüber anderen Kompensationsmechanismen wieder eine stärkere Bedeutung. Für Regionen, die weiter als $150\mu\text{m}$ von der ehemaligen Trennebene entfernt liegen, kann man annehmen, daß dieser Mechanismus den wesentlichen Anteil zur Kompensation der isotropen Anteile trägt.

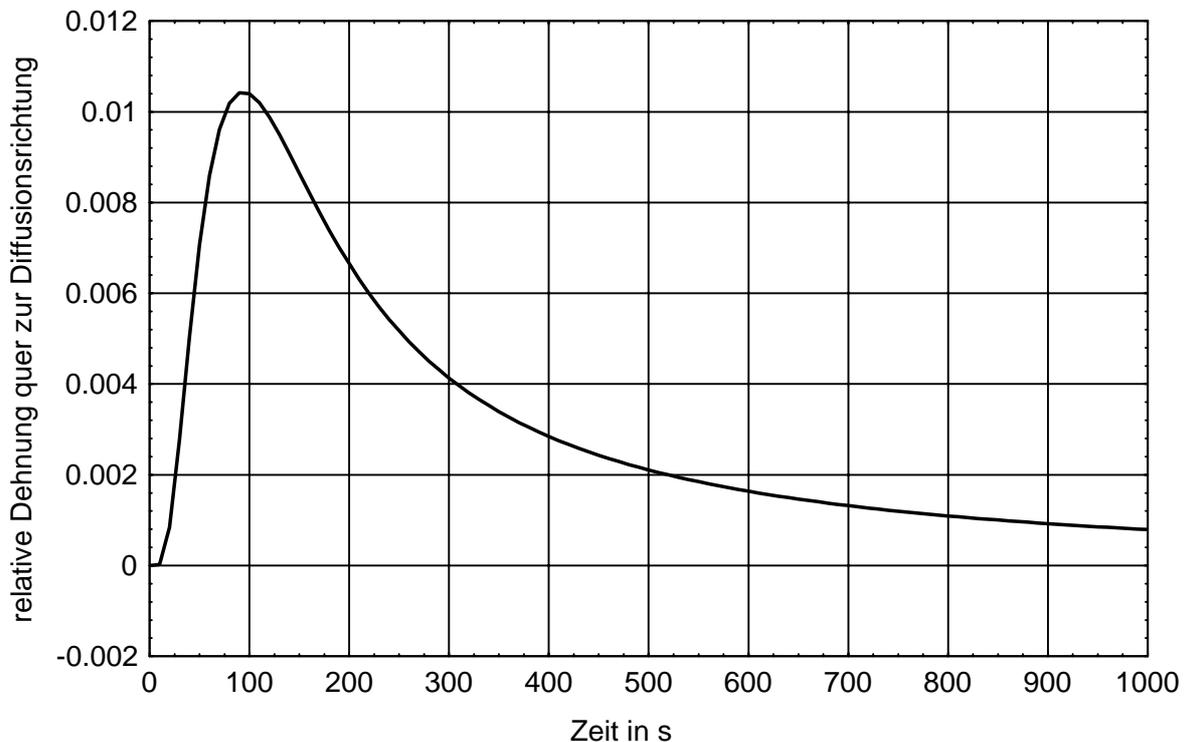


Abb. 6.5 Nach Gleichung (6.22) berechnete relative Dehnung quer zur Diffusionsrichtung auf der goldreichen Seite, Glühung bei 900°C , $10\mu\text{m}$ Abstand von der Trennebene, Kompensation durch Nabarro-Herring-Kriechen, Korndurchmesser $50\mu\text{m}$, G-Modul $1,7 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ /41/

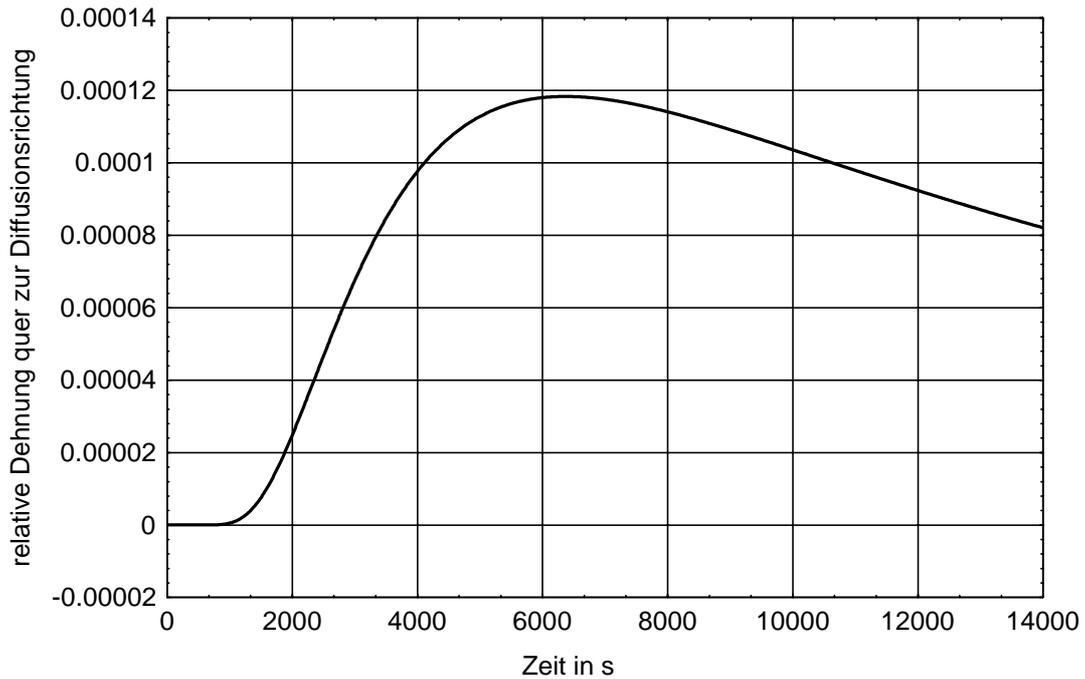


Abb. 6.6 Nach Gleichung (6.22) berechnete relative Dehnung quer zur Diffusionsrichtung auf der Goldseite, Glühung bei 900°C , $100\ \mu\text{m}$ Abstand von der Trennebene, Kompensation durch Nabarro-Herring-Kriechen, Korndurchmesser $50\ \mu\text{m}$, G-Modul $1,7 \cdot 10^{10}\ \text{Pa}$ /41/

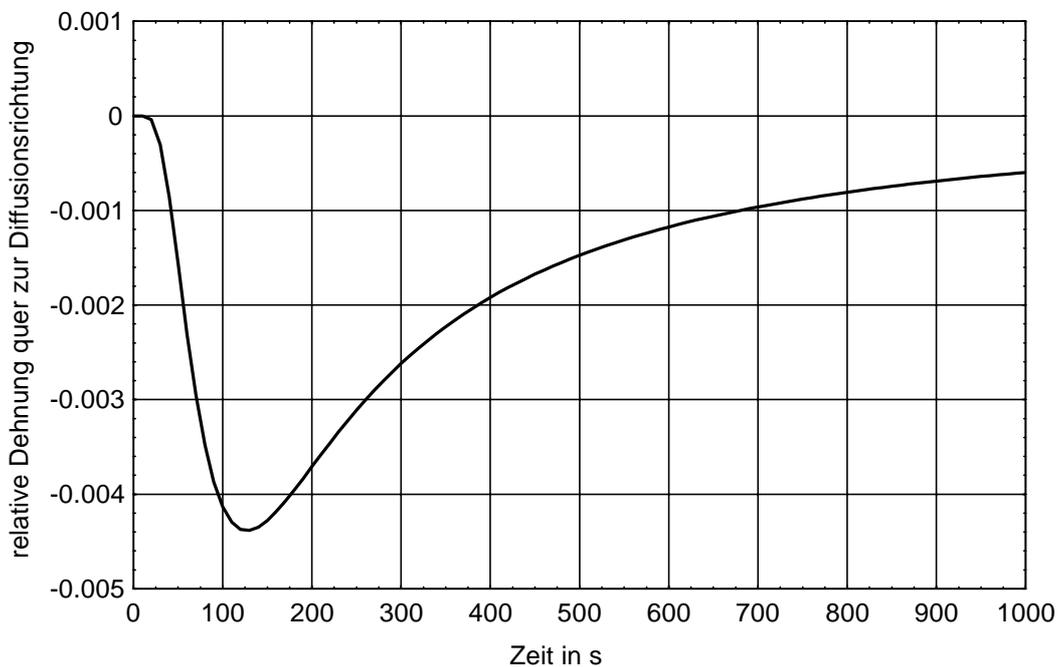


Abb. 6.7 Nach Gleichung (6.22) berechnete relative Dehnung quer zur Diffusionsrichtung auf der silberreichen Seite, Glühung bei 900°C , $10\ \mu\text{m}$ Abstand von der Trennebene, Kompensation durch Nabarro-Herring-Kriechen, Korndurchmesser $50\ \mu\text{m}$, G-Modul $1,7 \cdot 10^{10}\ \text{Pa}$ /41/

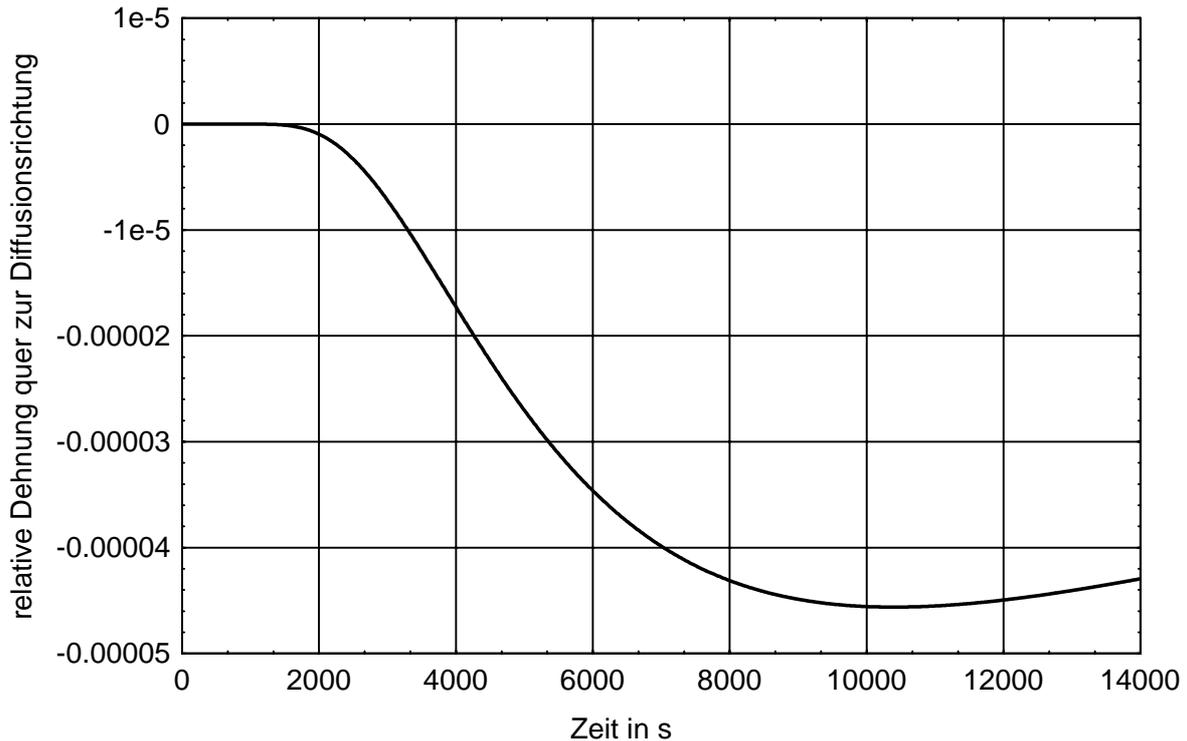


Abb. 6.8 Nach Gleichung (6.22) berechnete relative Dehnung quer zur Diffusionsrichtung auf der silberreichen Seite, Glühung bei 900°C , $100\mu\text{m}$ Abstand von der Trennebene, Kompensation durch Nabarro-Herring-Kriechen, Korndurchmesser $50\mu\text{m}$, G-Modul $1,7 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ /41/

Die Maximalwerte der Expansionen und Kontraktionen betragen quer zur Diffusionsrichtung nicht sehr viel mehr als 1% der ursprünglichen Probendicke. Simulationsrechnungen (siehe Abschnitt 4, Abbildung 4.10) und Messungen (siehe Abschnitt 9, Abbildung 9.11) zeigen, daß die relativen Expansionen und Kontraktionen längs zur Diffusionsrichtung über 30% liegen. Das heißt, die Expansionen und Kontraktionen verlaufen im wesentlichen nur in Richtung der Diffusionsströme.

Aus der Annahme, daß innerhalb einer $300\mu\text{m}$ breiten Umgebung der Trennebene zumindest in den ersten zwei bis fünf Stunden der Glühung Versetzungsklettern auftritt, kann geschlossen werden, daß in diesem Bereich und in dieser Zeit vermehrt Leerstellen durch Versetzungsbewegungen erzeugt werden /30/, /42/. Der Quellterm Q in Gleichung (5.38a) und (5.38b) für Leerstellen, die durch plastische Verformungen entstehen, kann zumindest bis zu ca. fünf Stunden nach Beginn der Glühungen ungleich Null werden. Für Probenbereiche außerhalb dieser Zone dominiert das Nabarro-Herring-Kriechen. Da hierbei keine Versetzungsbewegungen auftreten, wird die Anzahl zusätzlich gebildeter Leerstellen dort nur gering sein.

Aus diesem Grund ist die Vernachlässigung der durch plastische Verformungen gebildeten Leerstellen zumindest an den Rändern der Diffusionszonen legitim.

6.4 Zusätzliche Verschiebungen durch Nabarro-Herring-Kriechen

Kennzeichnend für den Nabarro-Herring-Mechanismus ist, daß Ab- und Anbau von Teilchen nur an Korngrenzen und der Transport der Teilchen über Volumendiffusion erfolgt. Das hat zur Folge, daß innerhalb eines Kornes zusätzliche Masseströme erzeugt werden. Geht man davon aus, daß die Spannung gleichmäßig über das gesamte Korn wirkt, so wird der durch Nabarro-Herring-Kriechen erzeugte Teilchenfluß eine gleichmäßige Expansion bzw. Kontraktion orthogonal zur angelegten Spannung bewirken. In den hier betrachteten Diffusionssystemen existieren allerdings Spannungsgradienten entlang der Achse der primären Diffusionsrichtung. Nach den theoretischen Vorstellungen von Herring /37/ ist die Leerstellenkonzentration in der Nähe der Korngrenzen von der wirkenden Druckspannung abhängig. Man kann also annehmen, daß durch Spannungsgradienten Konzentrationsgradienten der Leerstellen erzeugt werden.

Um den Sachverhalt zu untersuchen, betrachten wir in Abbildung 6.9 der Einfachheit halber ein kubisches Korn mit einer Kantenlänge L , das derart in der Probe positioniert ist, daß die Flächennormalen der Korngrenzen senkrecht und parallel zur Diffusionsrichtung sind. Gilt für die primäre Diffusion $\Delta j_D \equiv j_{D2} - j_{D1} > 0$, so resultiert daraus eine Expansion des Kornes. Aufgrund der dadurch erzeugten Spannungen erfolgt in diesem Fall der Abbau der Teilchen an Korngrenzflächen, deren Flächennormalen senkrecht zur Diffusionsrichtung sind; dagegen erfolgt der Anbau an Grenzflächen, deren Flächennormalen in Richtung der primären Diffusion zeigen.

Aufgrund der existierenden Spannungsgradienten, hervorgerufen durch die primäre Diffusion, wird sich innerhalb des Kornes ein Leerstellengradient ausbilden. Der Anbau der Teilchen wird aus diesem Grund vorwiegend an der Seite des Kornes erfolgen, an der die angelegte Spannung am geringsten ist. Betrachtet man eine markierte Ebene innerhalb des Kornes (siehe Abbildung 6.9), so verschiebt sich dieses Korn nicht nur aufgrund des Flusses Δj_D sondern auch aufgrund des zusätzlichen Flusses j_{NH} , der durch das Nabarro-Herring-Kriechen verursacht wird.

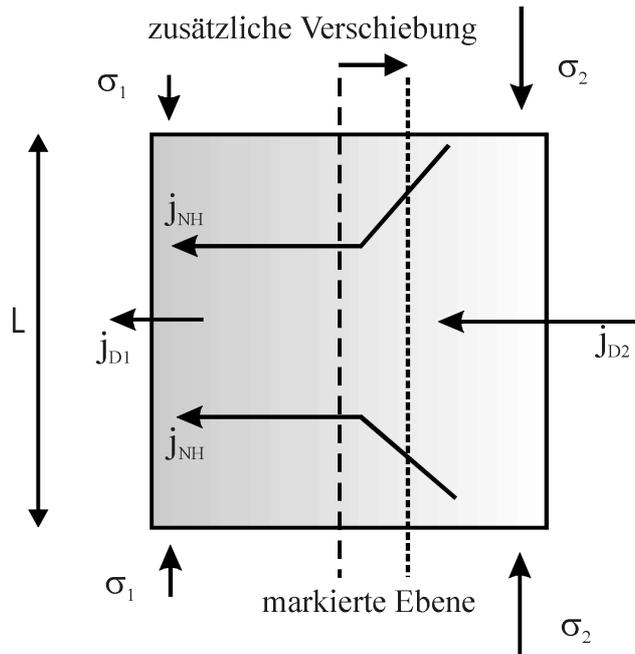


Abb. 6.9 An- und Abbau von Material infolge von Nabarro-Herring-Kriechen. Die initiierte Diffusion hat Verschiebungen von Ebenen innerhalb der betroffenen Körner zur Folge. Der hellere Bereich innerhalb des Kornes kennzeichnet den Bereich in dem als Konsequenz der mechanischen Spannungen eine niedrigere Leerstellenkonzentration vorliegt. Die Abbildung beschreibt die Verhältnisse am Rand der goldreichen Diffusionszone (links goldreich, rechts silberreich)

Die markierte Ebene (gestrichelte Linie in Abbildung 6.9) sei vor Beginn der Diffusion in der Mitte des Kornes plaziert. Nach einer Glühzeit t sei das Korn anisotrop in Richtung der primären Diffusion um $\varepsilon \cdot L$ gewachsen. Ohne Berücksichtigung des Nabarro-Herring-Kriechens sei $\varepsilon_2 \cdot L/2$ der Anteil der Expansion, der auf die rechte Seite des in Abbildung 6.9 gezeigten Kornes entfällt. Durch den Spannungsgradienten wird sich allerdings ein Anteil von maximal $2/3$ der Teilchen, die die relative Expansion ε_2 verursachen, nicht innerhalb dieser Hälfte anlagern, sondern am äußeren Rand der linken Hälfte. Dieser Prozeß kann eine zusätzliche relative Dehnung $\Delta\varepsilon$ der linken Hälfte von maximal

$$\Delta\varepsilon = \frac{2}{3} \cdot \varepsilon_2 \quad (6.23)$$

verursachen.

Wechselt innerhalb eines Kornes der Gradient des Spannungsfeldes seine Richtung, so hat der Punkt, an dem dieser Richtungswechsel stattfindet die Wirkung einer Massenscheide, da die sekundäre Diffusion durch Nabarro-Herring-Kriechen vorwiegend in negativer Richtung des

Spannungsgradienten erfolgt. Abbildung 6.10 zeigt schematisch, wie die zusätzlichen Materialtransporte, die durch Nabarro-Herring-Kriechen verursacht werden, gerichtet sind.

Durch die zusätzliche Diffusion durch Nabarro-Herring-Kriechen werden an den Korngrenzen die chemischen Konzentrationsgradienten beeinflusst. In Abbildung 6.9 sind die Verhältnisse am Rand der goldreichen Diffusionszone beschrieben. Dort kann mit einer Erhöhung des chemischen Konzentrationsgradienten gegenüber den benachbarten Körnern gerechnet werden, da zusätzlich Silber in das goldreiche Gebiet des Kornes gelangt. Der erhöhte Konzentrationsgradient bewirkt dort eine chemische Diffusion ebenfalls in Richtung der primären Diffusion. Aus dem silberreichen Gebiet des Kornes wird vorwiegend Silber abtransportiert, da Silber eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit besitzt als Gold. Somit wird im silberreichen Gebiet des Kornes der Goldanteil wachsen. Der Konzentrationsgradient zum benachbarten silberreichen Korn wird also steigen und damit die chemische Diffusion ebenfalls beschleunigen.

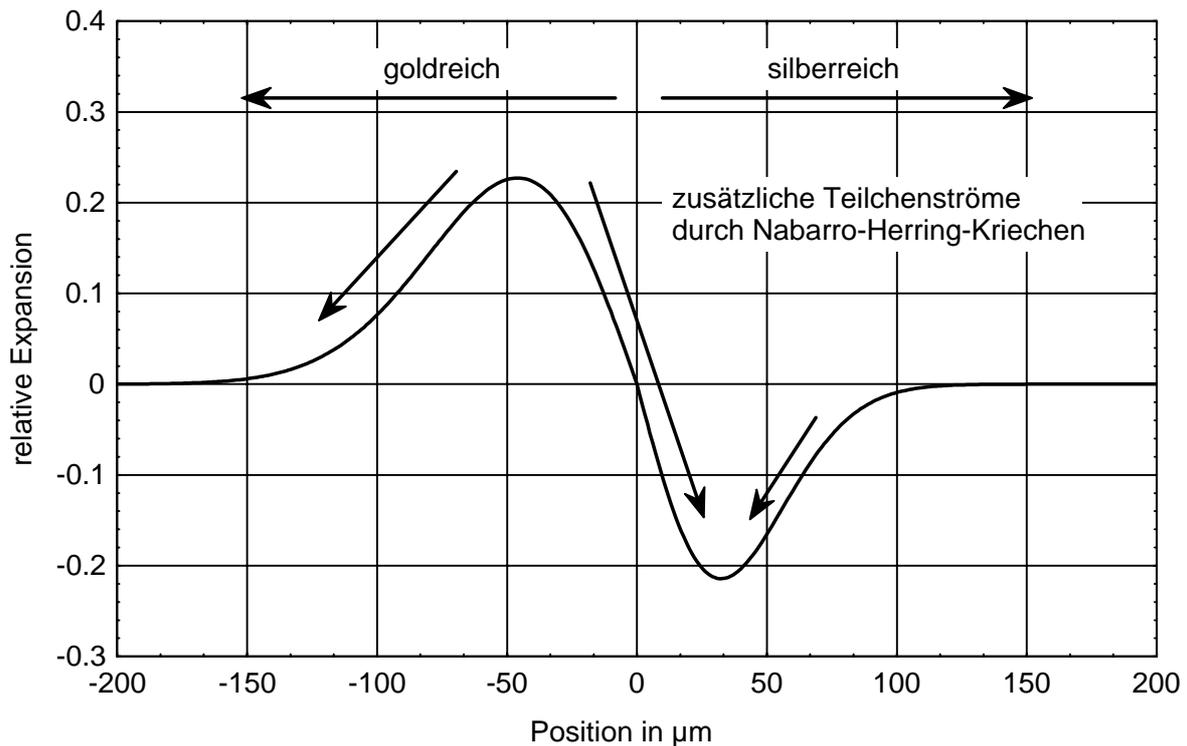


Abb. 6.10 Zusätzliche Teilchenströme, die durch Nabarro-Herring-Kriechen verursacht werden. Die Kurve stellt die relative Expansionsgeschwindigkeit nach ca. 4h Glühzeit bei 900°C , die durch primäre Diffusion hervorgerufen wird, dar. Die Pfeile kennzeichnen die Richtungen der sekundären Diffusion durch Nabarro-Herring-Kriechen

Komplizierter sind die Verhältnisse in der Umgebung der Trennebene, da dort der zusätzliche Teilchenstrom durch Nabarro-Herring-Kriechen der primären Diffusion entgegenwirkt (Abbildung 6.11). Der hellere Bereich innerhalb des Kornes kennzeichnet wiederum den Bereich in dem infolge der mechanischen Spannungen eine niedrigere Leerstellenkonzentration vorliegt. Da Silber eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit besitzt als Gold, bewirkt der Teilchenstrom j_{NH} in diesem Fall, daß verstärkt Silber in das silberreiche Gebiet des Kornes gepumpt wird. Das heißt, daß sowohl an der goldreichen als auch an der silberreichen Korngrenzfläche der chemische Konzentrationsgradient erniedrigt wird. Insgesamt darf man also in diesem Bereich aufgrund der Hemmung der chemischen Diffusion eine Abschwächung der Verschiebungsgeschwindigkeiten erwarten.

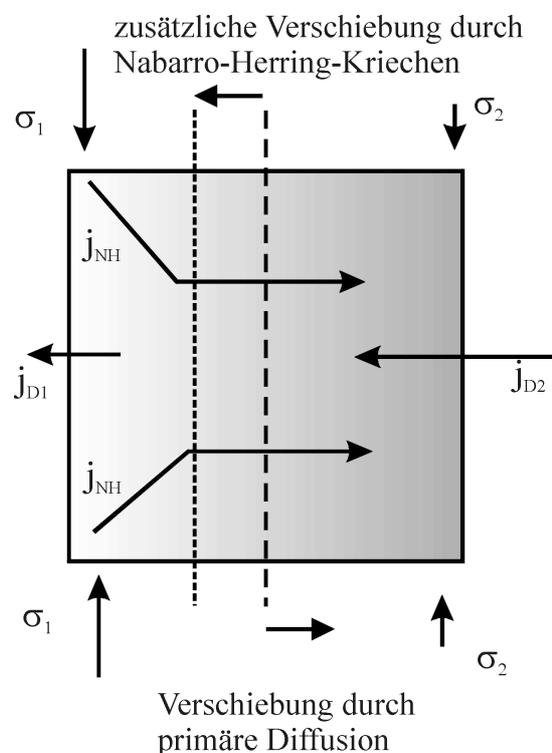


Abb.6.11 An- und Abbau von Material infolge von Nabarro-Herring-Kriechen. Die initiierte Diffusion hat Verschiebungen von Ebenen innerhalb der betroffenen Körner zur Folge. Der dunklere Bereich innerhalb des Kornes kennzeichnet den Bereich höherer Leerstellenkonzentration infolge der virtuellen Dehnungen. Die Abbildung beschreibt die Verhältnisse in der Umgebung der Trennebene (links goldreich, rechts silberreich)

Am silberreichen Rand der Diffusionszone verlaufen die durch primäre und sekundäre Diffusion hervorgerufenen Teilchenströme zwar in die gleiche Richtung. Der zusätzliche Teilchenfluß bewirkt im rechten Bereich des in Abbildung 6.12 gezeigten Kornes zunächst, daß die Kontraktion weniger stark ausfällt als es ohne zusätzliche Diffusion durch Nabarro-

Herring-Kriechen zu erwarten wäre. Der Teilchenfluß j_{NH} transportiert vorwiegend Silber aus dem silberreichen in das goldreiche Gebiet des Kornes. Die Konzentration an Silber wird sich am goldreichen Ende des Kornes somit erhöhen, am silberreichen Ende wird dagegen die Goldkonzentration erhöht. Als Konsequenz ergeben sich höhere Konzentrationsgradienten, die die chemische Diffusion verstärken. Die zusätzliche chemische Diffusion wird die Verschiebung der Markierung innerhalb des Kornes durch Nabarro-Herring-Kriechen zumindest teilweise kompensieren.

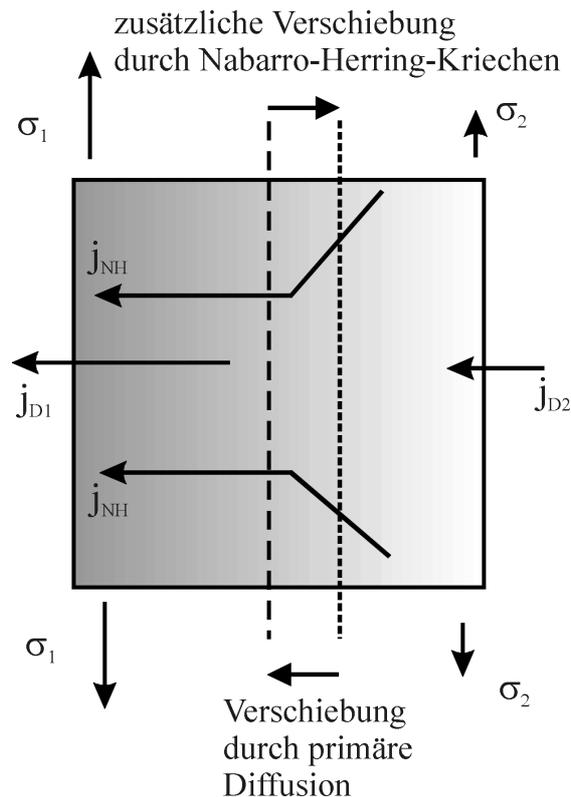


Abb.6.12 An- und Abbau von Material infolge von Nabarro-Herring-Kriechen. Die initiierte Diffusion hat Verschiebungen von Ebenen innerhalb der betroffenen Körner zur Folge. Der dunklere Bereich innerhalb des Kornes kennzeichnet den Bereich der infolge der mechanischen Spannungen eine höhere Leerstellenkonzentration aufweist. Die Abbildung beschreibt die Verhältnisse am Rand der silberreichen Diffusionszone (links goldreich, rechts silberreich).

Die Berechnung der zusätzlichen Teilchenströme gestaltet sich für die Bereiche, die in den Abbildungen 6.11 und 6.12 dargestellt sind, schwierig, da zum einen im zentralen Bereich zunächst andere Kriechmechanismen vorherrschen und zum anderen im Silberbereich auch die Porenbildung berücksichtigt werden muß. Festzuhalten bleibt, daß im zentralen Bereich der Diffusionszone eine Hemmung der Diffusion eintreten kann, wenn Nabarro-Herring-Kriechen an Bedeutung gewinnt. Am silberreichen Rand der Diffusionszone kann mit einer

Beschleunigung der Diffusion gerechnet werden. Für den goldreichen Rand der Diffusionszone kann mit Gleichung (6.23) der zusätzliche Teilchenstrom berechnet werden. Nabarro-Herring-Kriechen wird dort von Beginn der Diffusionsglühungen an der vorherrschende Kriechmechanismus sein. Da darüber hinaus Porenbildung keine Rolle spielt, kann mit Gleichung (6.23) der zusätzliche Teilchenstrom abgeschätzt werden.

7. Meßverfahren

7.1 Aufnahme der Meßpunkte

Um den Kirkendall-Effekt im gesamten Konzentrationsbereich von binären Metallproben bestimmen zu können, müssen Verschiebungen von Markierungen, die mit dem Kristallgitter verbunden sind, ausgemessen werden. Um die oben genannten Umkehrungen der Markerverschiebungen an den Rändern der Diffusionszonen bestimmen zu können, bedarf es einer Meßtechnik, die Verschiebungen mit einer Ortsauflösung $\leq 1 \mu\text{m}$ bestimmt.

Heumann und Mitarbeiter /11/ haben die Markierungsabstände an den Probenoberflächen mit einem Lichtmikroskop und einer Mikrometerschraube ausgemessen. Zur Bestimmung der Verschiebungen maßen sie jeweils eine bestimmte Zone auf der Probenoberfläche aus und verglichen dann die für unterschiedliche Glühzeiten erhaltenen Ergebnisse miteinander.

Um die Meßgenauigkeit zu verbessern, sind die Probenoberflächen im Rahmen dieser Arbeit nach jeder Glühzeit geschliffen, poliert, geätzt und dann mit einem Lichtmikroskop, an dem eine Videokamera adaptiert ist, aufgenommen worden. Die Positionierung der Proben erfolgte über einen Kreuztisch, der rechnergesteuert über Schrittmotoren mit einer Schrittweite von $0,5 \mu\text{m}$ verschoben werden kann.

Das Mikroskopobjektiv und das Format der digitalisierten Bilder sind so gewählt, daß die Pixelbreite in Diffusionsrichtung weniger als $0,5 \mu\text{m}$ beträgt. Der Darstellungsbereich des in Abbildung 7.1 gezeigten digitalisierten Bildes beträgt z.B. ca. $320 \times 250 \mu\text{m}$ bei einem Bildformat von 640×256 Pixeln mit einer Farbtiefe von 16 Graustufen. Die Graustufen sind absteigend nach Helligkeit sortiert.

Die Bilder werden in digitalisierter Form ausgewertet, indem die Grauwerte senkrecht zur Diffusionsrichtung addiert werden. Die Ränder der digitalisierten Bilder werden für die Auswertung nicht herangezogen, da diese besonders stark verzerrt sind; es verbleibt ein Auswertungsfenster von 600×200 Pixeln. Es zeigt sich, daß die Darstellungsbreite der Pixel oftmals nicht linear von den Pixelkoordinaten abhängt. In diesen Fällen müssen Skalierungsfunktionen ermittelt werden, die jedem Pixel eine individuelle Breite zuordnet.

Im oberen Teil der Abbildung 7.1 wird eine Probenaufnahme einer Goldoberfläche gezeigt, die 2h bei 900°C gegläht worden ist. Die Foliengrenzen sind deutlich zu erkennen. Im unteren Bildteil ist die Auswertung der Grauwerte zu sehen. An den Stellen, an denen Foliengrenzen abgebildet sind, sind deutliche Peaks auszumachen.

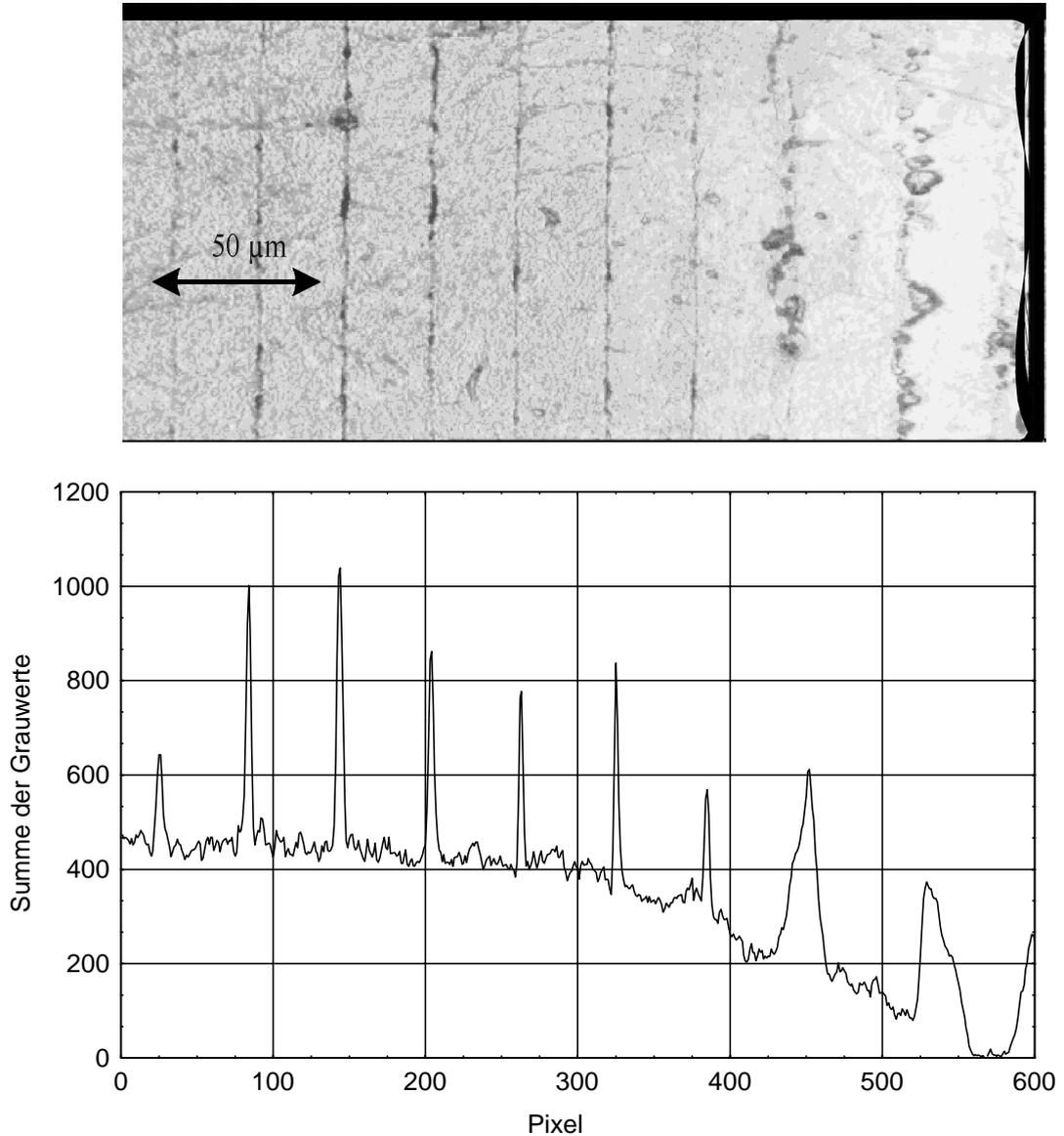


Abb. 7.1 Beispiel einer Auswertung eines digitalisierten Bildes; die Abszisse gibt die Spaltenkoordinate des Bildes, die Ordinate die Summe der Grauwerte an

Da die Gesamtbreite der Folienzone größer als 300 µm ist, müssen mehrere Bilder pro Meßspur aufgenommen werden. Um alle Positionen der Foliengrenzen messen zu können, muß bei der Aufnahme der Bilder darauf geachtet werden, daß Foliengrenzen am rechten Bildrand im nachfolgenden Bild am linken Bildrand erscheinen. So wird gewährleistet, daß alle gemessenen Positionen, bezogen auf eine Referenzschweißnaht, die auf dem ersten Bild abgebildet ist, bestimmt werden können. Durch die Aufnahme von fünf Spurbereichen, die jeweils einen Querabstand von 200 µm haben, können die Verschiebungen der Goldfolien

über eine Mittelwertbildung mit einer Genauigkeit von ca. $0,5 \mu\text{m}$ bestimmt werden /43/. Damit ist eine Genauigkeit erreicht, die es erlaubt, Aussagen über das Wanderungsverhalten von Foliengrenzen zu treffen, die geringer als $2 \mu\text{m}$ sind.

Wie in Abschnitt 8.4 beschrieben, werden die Proben vor jeder Messung geschliffen, poliert und geätzt. Diese Prozedur ist notwendig, um Oberflächeneffekte, wie z.B. Wulst und Grabenbildung, zu beseitigen. Der gesamte Präparationsprozeß führt zu einem Abtrag der Probe von ca. $50 \mu\text{m}$. Da die Foliendicken um ca. $1 \mu\text{m}$ schwanken, ist die Genauigkeit des Meßverfahrens ausreichend. Eine weitere Verbesserung würde keine Verbesserung des Meßergebnisses erbringen

7.2 Darstellung der Meßergebnisse

Bei der Darstellung der Meßergebnisse ist der Ursprung der Koordinatenachsen durch die Position der Trennebene nach dem Verschweißprozeß festgelegt. Aufgetragen sind jeweils die Verschiebungen der Foliengrenzen, bezogen auf eine Referenzebene weit außerhalb des Bereiches, der von der Diffusion erfaßt wird. Diese Auftragung hat den Vorteil, daß der Koordinatenursprung auch dann bestimmbar ist, wenn Foliengrenzen nach den Glühungen teilweise nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Dies wäre z.B. in einem beweglichen Koordinatensystem, dessen Ursprung mit der aktuellen Position der Trennebene zwischen gold- und silberreichen Gebieten zusammenfällt, nicht immer möglich, weil insbesondere diese Trennebene oft nicht exakt bestimmbar ist.

Das Koordinatensystem ist so ausgerichtet, daß sich auf der negativen Seite der Abzisse der Partner mit den niedrigeren partiellen Diffusionskoeffizienten befindet, hier also Gold. Die Referenzebene für die Bestimmung der Markierungsverschiebungen befindet sich ebenfalls auf dieser Seite der Probe. Für die Positionen der Markierungen sind jeweils die Orte nach den Glühungen angegeben. Diese Art der Auftragung ist auch von Heumann und Walther /11/ und Heumann und Grundhoff /12/ gewählt worden. Zur Illustration sei auf die Abbildungen 1.4 und 1.5 verwiesen.

8. Präparation der Au-Ag-Proben

8.1 Ausgangsmaterial

Die Ausgangsmaterialien liegen in Form von ca. 10 cm langen Rundstäben mit einem Durchmesser von 5 mm und 100 cm² großen quadratischen Folienblättern mit Dicken von 25 bzw. 50 µm vor. Die Reinheit der Rundstabmaterialien wird von der Degussa, die die Materialien für die Arbeiten zur Verfügung gestellt hat, mit 99,99+% für Gold und 99,95+% für Silber angegeben. Für die Folien, die von Goodfellow geliefert worden sind, gelten jeweils gleiche Reinheitswerte.

8.2 Herstellung und Behandlung der einzelnen Probenteile

Von den Rundstäben werden jeweils zwei ca. 2,5 mm starke Zylinder mit einer Präzisionsdiamantsäge abgetrennt. Anschließend werden die Schnittkanten entgratet und dann die Zylinder eingebettet, so daß die Stirnflächen geschliffen und poliert werden können. Das Einbettmaterial muß so beschaffen sein, daß es einerseits eine ausreichende Härte besitzt, damit es bei Schleif- und Poliervorgängen keinen stärkeren Abtrag aufweist als die eigentlichen Probenmaterialien, und andererseits eine schonende Ausbettung der Proben ermöglicht.

Ein stärkerer Abtrag des Einbettmaterials hätte zur Folge, daß die Oberfläche der Probe am Rand einen stärkeren Abtrag aufweisen würde als im Zentrum. Da die geschliffenen und polierten Oberflächen in einem späteren Präparationsvorgang Kontaktflächen bilden, die in einem Sinterprozeß in Verbund treten sollen, sind Abweichungen von der Planparallelität von Nachteil. Die präparierten Proben müssen danach vom Einbettmaterial befreit werden. Da für die späteren Untersuchungen Material benötigt wird, das möglichst geringe Versetzungsdichten aufweist, ist es notwendig, die Proben möglichst ohne plastische Verformungen vom Einbettmaterial zu befreien.

Ein Granulat, das bei ca. 140°C aufschmilzt, hat sich für diese Zwecke als geeignet erwiesen. Es besitzt einerseits eine ausreichende Härte für den Präparationsvorgang und hat andererseits nach der Verarbeitung für die oben genannten Zwecke ausreichende thermoplastische Eigenschaften. Bei ca. 200°C wird das Material so weich, daß es leicht verformt werden kann. So-

lange das Einbettmaterial noch heiß ist, können die Proben daher mühelos ausgebettet werden. Die Einbettung erfolgt in einer beheizbaren Presse. Die Durchmesser der Preßzylinder betragen ca. 3 cm und sind einem Probenaufnahmeteller eines Schleif- und Polierautomaten angepaßt. Unter einem Druck von ca. 12 MPa wird die Anordnung auf die angegebene Temperatur aufgeheizt.

Zum Schleifen und Polieren wird ein Schleif- und Polierautomat der Firma Bühler verwendet. Die eingebetteten Proben werden zuerst mit einem 500er, dann mit 800er und zuletzt mit einem 1200er Schleifpapier bearbeitet. Die einzelnen Schleifperioden dauern ca. 30 Sekunden. Der Probenhalter rotiert gegenläufig zum Schleifteller, der sich mit ca. 150 U/min dreht. Der anschließende zweiminütige Läppprozeß, der unter Zugabe von Diamantsuspension mit einer Körnung von 9 μm erfolgt, wird bei einer Drehfrequenz des Schleiftellers von 250 U/min durchgeführt. Es schließen sich drei Polierstufen an, die ebenfalls jeweils ca. 2 Minuten dauern; die Rotationsgeschwindigkeit bleibt dabei unverändert. Bei jeder Stufe wird mit Diamantsuspension gearbeitet und zwar absteigend mit 6, 3 und 1 μm Körnung.

Die Silberfolien werden, bevor sie weiterverarbeitet werden, von Oxidschichten befreit. Dies geschieht, indem sie in Aluminiumfolie verpackt und in einer gesättigten Kochsalzlösung ca. 30 Minuten gekocht werden. Verbliebene Oxidreste können danach mit Diamantsuspension und einem weichen Poliertuch entfernt werden. Bevor runde Plättchen mit einem Durchmesser von 5 mm aus der Folie gestanzt werden, wird die Folie in Azeton im Ultraschallbad gereinigt. Dieser Prozeß wird nach dem Stanzen wiederholt. Die gestanzten und gereinigten Folien werden dann in Azeton gelagert.

Oberflächenverunreinigungen auf den Goldfolien lassen sich durch Verwendung von Diamantsuspensionen und weichen Poliertüchern entfernen. In gleicher Weise wie bei den Silberfolien können im Anschluß an eine Ultraschallbehandlung Plättchen ausgestanzt werden. Diese werden ebenfalls in Azeton gelagert.

8.3 Verschweißen der Probenteile

Die Proben werden in einem eigens für die Verschweißung konstruierten Ofen unter einem Druck von ca. 1 MPa verschweißt. Die Verschweißung erfolgt unter einer Argonatmosphäre

bei 850°C und dauert inklusive einer Aufheizphase von 15 und einer Abkühlphase von 45 Minuten ca. 1,5 Stunden.

Heumann und Walther /11/ entwickelten für ihre Versuche ein mehrstufiges Verschweißverfahren. Zuerst wurden die Silberzylinder, die vorher drei Tage bei 900°C getempert worden waren, mit den Silberfolien verschweißt; ebenso wurden die Goldzylinder mit den Goldfolien verschweißt. Danach wurden die Probenteile nochmals bei 900°C drei Tage lang geglüht. Damit sollte in erster Linie verhindert werden, daß die Proben in anschließenden Prozessen dilatometrische Veränderungen zeigen, die nicht auf Gold-Silber-Diffusion zurückzuführen sind. Desweiteren sollten die einzelnen Folien soweit kristallographisch verbunden sein, daß Kristallkörner über die ursprünglichen Schweißgrenzen hinausgewachsen sind.

Dieses mehrstufige Verfahren wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls angewendet. Nach dem Ausglühen der Probenteile werden die Stirnflächen nochmals, wie oben beschrieben, eingebettet, geschliffen und poliert. Als Einbettmaterial wird wiederum das oben beschriebene thermoplastische Material verwendet. In diesem Stadium der Präparation zeigt sich ein weiterer Vorteil des verwendeten Einbettgranulats. Da die durch den Sinterprozeß entstandenen Verbände der Folien und Zylinder durch mechanische Belastung zerstört werden können, dürfen bei der Ausbettung nur geringe Zugbeanspruchungen auftreten. Die Einbettmasse gewährleistet aufgrund seiner thermoplastischen Eigenschaften eine schonende Ausbettung. In einem weiteren Verschweißprozeß werden die beiden Probenhälften dann endgültig aufeinandergeschweißt.

8.4 Metallographische Oberflächenpräparation

Die zylindrischen Proben werden in zwei Halbzylinder zerteilt und die Schnittflächen, wie in Abschnitt 8.2 beschrieben, geschliffen und poliert. Um die Schweißnähte zwischen den Folien sichtbar zu machen, wird die ausgebettete Probe, wie von Heumann und Walther berichtet, mit einer 2%-igen KCN-Lösung elektrolytisch geätzt. Die Probe wird dabei auf ein Platinblech gelagert, das als Anode geschaltet ist. Als Kathode dient ein Platindraht. Für die Ätzung haben sich Gleichspannungen zwischen 2,0 bis 4,0 V als geeignet erwiesen. Abbildung 8.1 veranschaulicht den Probenaufbau und zeigt die Schnittflächen der Halbzylinder

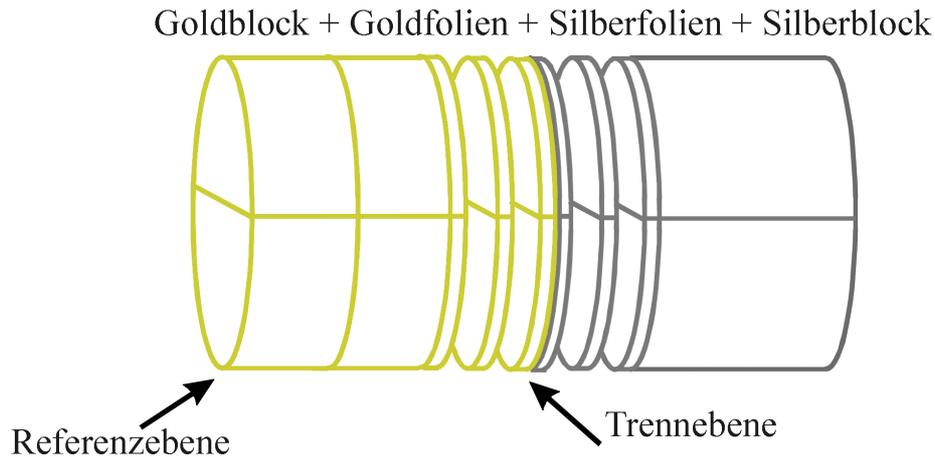


Abb. 8.1 Schematischer Aufbau einer Folienprobe

8.5 Auswahl einer optimalen Probenvorbereitung

Der in den Abschnitten 8.3 und 8.4 beschriebene Verschweißprozeß mit der anschließenden Oberflächenpräparation ist in wesentlichen Teilen von Heumann et al. beschrieben worden. Versuche mit Proben, die ausschließlich aus Silber gefertigt worden sind, geben allerdings Anlaß zu der Vermutung, daß die beschriebene Präparationstechnik nicht ausreicht, Verschiebungen von Silberfolien, die auf die Vorgeschichte der Folien zurückzuführen sind, auszuschließen. In Abbildung 8.2 sind die nach verschiedenen Glühdauern beobachteten Verschiebungen von Foliengrenzen in einem nur aus Silberfolien bestehenden Paket wiedergegeben. Die Folien wurden vor der Verschweißung keiner Glühung unterzogen. Es zeigt sich, daß die Erholungsprozesse, die während der Glühungen eintreten, zu dilatometrischen Effekten führen, die in der Größenordnung der eigentlichen Messungen liegen.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen eindeutig, daß die Foliendicken während der Glühungen zunehmen. Nach ca. 2 h hat die Dicke des ursprünglich ca. 500 μm starken Folienpakets um mehr als 25 μm zugenommen. Der Wachstumsprozeß kommt erst nach ca. 100 h zum Stillstand. Ähnliche Versuche, die das Verhalten von Silberzylindern untersuchen, die ausschließlich aus Rundstäben gefertigt sind, zeigen dagegen kein derartiges Verhalten. Ihre dilatometrischen Veränderungen bewegen sich in der Größenordnung von nur wenigen zehntel Prozentpunkten.

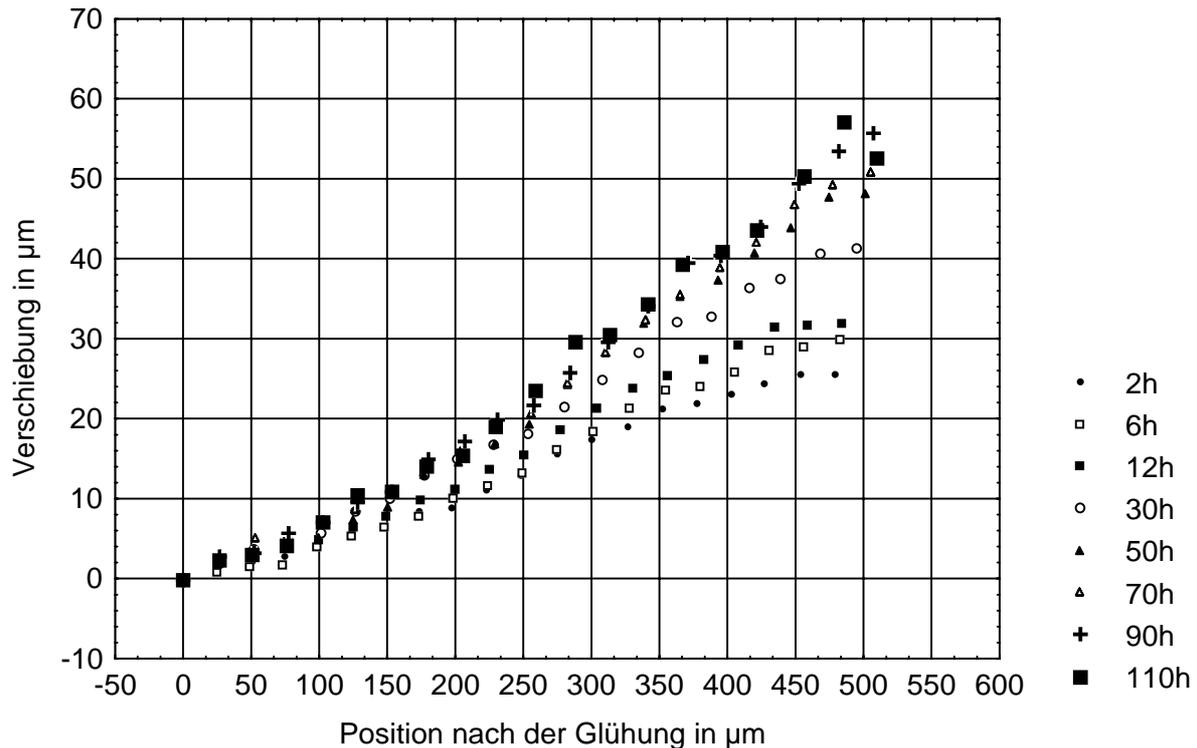


Abb. 8.2 Dilatometrisches Verhalten von Silberfolienpaketen, die nach dem Kaltwalzen verschweißt und anschließend bei 900°C geglüht worden sind. Um die Abstandsmessungen durchzuführen, sind die Glühungen unterbrochen und die Proben auf Zimmertemperatur abgekühlt worden

Die Ursache für dieses Verhalten könnte im Herstellungsprozeß der Silberfolien liegen. Die Folien werden durch Kaltverformungen mittels Walztechniken gefertigt. Man muß aus diesem Grunde davon ausgehen, daß die Versetzungsdichten in den unbehandelten Materialien um mehrere Größenordnungen höher sind als in ausgeglühten und rekristallisierten Materialien. Dieses macht sich auch dadurch bemerkbar, daß die ausgeglühten Folien eine deutlich geringere Härte aufweisen als die nicht ausgeglühten.

8.5.1 Eine kritische Beschreibung der Probenpräparation nach Heumann

Aufgrund der Erholungs- und Rekristallisationsprozesse ist die Behandlung der Folien vor der endgültigen Verschweißung bei der Präparationsmethode nach Heumann und Walther ein kritischer Aspekt. Die zylindrischen Blöcke der Metallkomponenten werden zwar, bevor sie weiterverarbeitet werden, drei Tage lang bei 900°C getempert, die Folien aber nicht. Wegen ihrer Vorgeschichte stellen die Folien aber das größere Problem dar. Sie müssen, nachdem sie verschweißt worden sind, ca. 100 h getempert werden, bevor sie weiterverarbeitet werden können. Erst dann sind, wie die in Abbildung 8.2 gezeigten Ergebnisse erkennen lassen, Erho-

lungs- und Rekristallisationsprozesse soweit abgeschlossen, daß diese für die weiteren Messungen keine Rolle mehr spielen.

Bei Temperzeiten von 100h bei 900°C ergibt sich allerdings ein weiteres Problem. Bei Anwendung des oben beschriebenen Ätzverfahrens sind die Foliengrenzen nur bei einer Gesamtglühdauer bis zu ca. 70 h gut sichtbar und auswertbar. Bei längeren Glühzeiten gibt es nur noch eine eingeschränkte Auswertbarkeit, da die Foliengrenzen nur noch an wenigen Stellen eindeutig identifizierbar sind. Die Auswertung der Messungen in Abbildung 8.2 erfolgte über die Aufnahme längs mehrerer Meßspuren, so daß auch für längere Glühzeiten noch hinreichend viele Meßwerte erfaßt werden konnten. Allerdings sind diese, aufgrund der geringeren Anzahl der erfaßten Meßwerte, mit größeren Unsicherheiten verbunden.

Heumann und Walther geben in ihrer Arbeit /11/ an, daß sie jeweils nur eine Spur pro Probe ausgewertet haben. Die Auswertung erfolgte über ein Meßmikroskop. Sie gaben als Genauigkeit $\pm 0,5 \mu\text{m}$ bei Gold und $\pm 1 \mu\text{m}$ bei Silber an. Es dürfte jedoch schwierig gewesen sein, die Foliengrenzen im Silber nach drei Tagen Glühzeit noch eindeutig zu identifizieren. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen darauf schließen, daß entweder die Temperatur, bei der getempert wurde, geringer war als angegeben oder aber die Temperzeit verkürzt worden ist. Abbildung 8.3 zeigt eine Silberoberfläche mit Foliengrenzen unmittelbar nach der Verschweißung und nach 50 bzw. 70 h Glühzeit. Nach einer Gesamtglühzeit von 70 h Foliengrenzen nur noch teilweise identifizierbar sind.

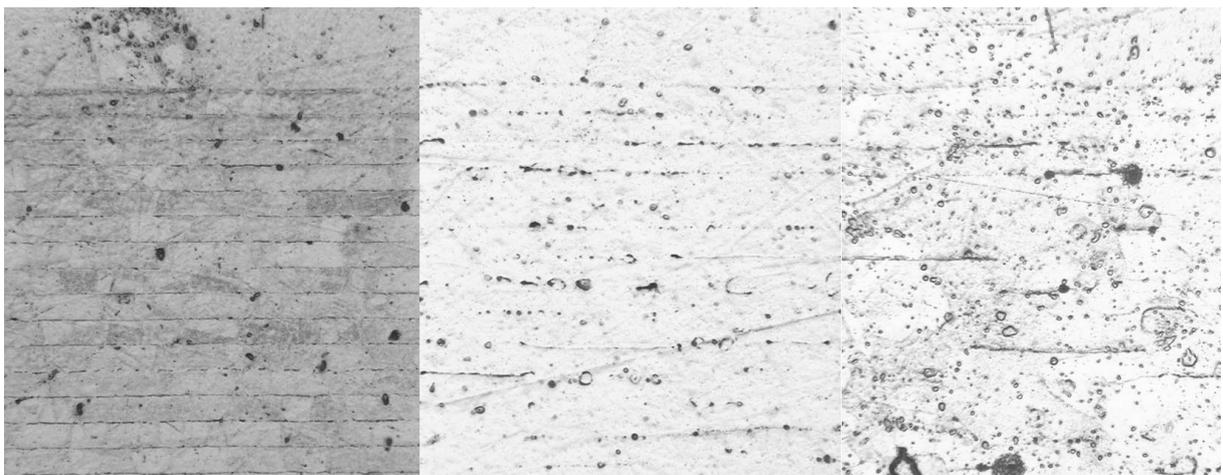


Abb. 8.3 Silberoberfläche, bestehend aus ca. 25 μm dicken Folien; elektrolytisch mit 2%-iger KCN-Lösung geätzt, unmittelbar nach der Verschweißung (links), nach 50h (Mitte) und nach 90h Glühzeit bei 900°C (rechts)

Abschließend sei bemerkt, daß sowohl Goldfolien als auch Goldblöcke keine wesentlichen Volumenänderungen zeigen, die auf ihre Vorgeschichte zurückzuführen sind. Ferner lassen sich Goldfoliengrenzen auch nach Glühzeiten von 100 h noch problemlos durch das beschriebene Ätzverfahren darstellen.

8.5.2 Alternative Probenpräparationen

Eine Alternative zur Präparationsmethode nach Heumann und Walther besteht darin, die Gold- und Silberfolien bereits vor dem ersten Präparationsgang solange zu tempern bis Erholung und Rekristallisation abgeschlossen sind. Erst nach diesem Prozeß werden Plättchen aus den Folien ausgestanzt. Bei einer derartigen Glühbehandlung der Silberfolien kann auf eine Entfernung der Oxide an der Oberflächen verzichtet werden, da die Silberoxide oberhalb von ca. 300° C zerfallen. Die Verschweißung der Proben kann mit diesem Verfahren auf nur einen Verschweißprozeß reduziert werden, da auf ein Ausglühen der zwei verschweißten Probenteile verzichtet werden kann.

Nach der Präparationsmethode von Heumann und Walther werden die Stirnflächen der Probenteile vor der endgültigen Verschweißung geschliffen und poliert. Diese Präparationsprozesse führen zu plastischen Verformungen an den Bearbeitungsoberflächen. Petzow /44/ gibt für diese Behandlungen eine Verformungstiefe von ca. 10 µm an. Innerhalb dieser Verformungstiefe wird die Versetzungsdichte um mehrere Größenordnungen erhöht. Die so bearbeiteten Oberflächen würden im letzten Verschweißprozeß die Trennebene der beiden Metallkomponenten bilden. Die erhöhte Versetzungsdichte in diesem Bereich könnte nach Schatt /45/ die Diffusionsprozesse der Komponenten verstärken, so daß die durch Diffusion hervorgerufenen Volumeneffekte während der Verschweißung vermutlich ebenfalls verstärkt würden. Mit der alternativen Präparationsmethode wird nur eine Verschweißung benötigt. Das Schweißen und Polieren der Stirnflächen der beiden Probenhälften entfällt.

Ziel der Schleif- und Polierprozesse ist es, weitgehend plane Oberflächen zu schaffen, damit die beiden Probenhälften möglichst über den gesamten Querschnitt in Kontakt treten. Leichte Abweichungen von der Planparallelität können beim Schweißprozeß durch den aufgebrachten Druck von ca. 1,2 MPa ausgeglichen werden. Dieser Ausgleich wird um so besser sein, je weicher die Materialien sind. Es ist also ein Nachteil, wenn die Stirnflächen vor der endgülti-

gen Verschweißung geschliffen und poliert werden. Die erhöhten Versetzungsdichten an den Oberflächen erzeugen erhöhte Härten der Materialien an den Oberflächen /45/. Diese könnten dazu führen, daß der Stempeldruck beim Verschweißen nicht ausreicht, um eine gleichmäßige Kontaktbildung zu gewährleisten. Da die Volumendiffusion aber nur über die Kontaktflächen erfolgen kann, führen lokal begrenzte Kontaktflächen zu einer ungleichmäßigen Diffusion im Anfangsstadium des Glühprozesses.

Die Reduzierung der Versetzungsdichten in den Folien vor der Verschweißung und die Schichtung aller Folien verbessert die Kontaktbildung gerade der Folien, die den Übergang von einem Material zum anderen markieren. Die verbesserte Kontaktbildung führt zu einer gleichmäßigen Sinterung der Folien und zu einem gleichmäßigen Einsetzen der Volumendiffusion über die gesamte Trennebene der beiden Materialien.

8.5.3 Bewertung und Auswahl einer Präparationsmethode

Um die Auswirkungen der in den Abschnitten 8.3, 8.5.1 und 8.5.2 beschriebenen Präparationsmethoden zu untersuchen, sind Messungen an Proben durchgeführt worden, die nach den jeweiligen Methoden hergestellt worden sind. Um die Qualität der Präparationsmethoden beurteilen zu können, soll ein Vergleich der Ergebnisse mit den nach der Darkenschen Theorie erwarteten Werten herangezogen werden.

Die Hauptkritik gegen die Darkensche Theorie besteht darin, daß sie keine Porenbildung berücksichtigt und daß sie die mittlere Diffusionsreichweite der Leerstellen vernachlässigt. Nach Abschnitt 5.7 ist die Reichweite der Leerstellen mit weniger als 14 µm auf der goldreichen Seite der Probe vernachlässigbar. Ferner werden auf dieser Seite keine Poren beobachtet. Die Wanderung der Markierungen sollte dort also gut mit den nach der Darkenschen Theorie erwarteten Werte übereinstimmen. Aus diesem Grunde werden die Ergebnisse der Messungen mit den auf der Grundlage der in Abschnitt 4 berechneten Werte, die die Darkensche Theorie widerspiegeln, verglichen.

Methode1: Bei der ersten Präparationsmethode sind die Gold- und Silberfolien in einem kaltgewalzten Zustand (Lieferzustand von Goodfellow) von Oxidbelägen gereinigt, dann gestanzt und danach in einem einzigen Prozeß miteinander verschweißt worden. Die Folien wurden

vor dem Verschweißprozeß nicht gegläht. Die Gold-Silber-Probe wurde also in einem Durchgang hergestellt. Abbildung 8.4 zeigt die Ergebnisse einer Glühung bei 900°C.

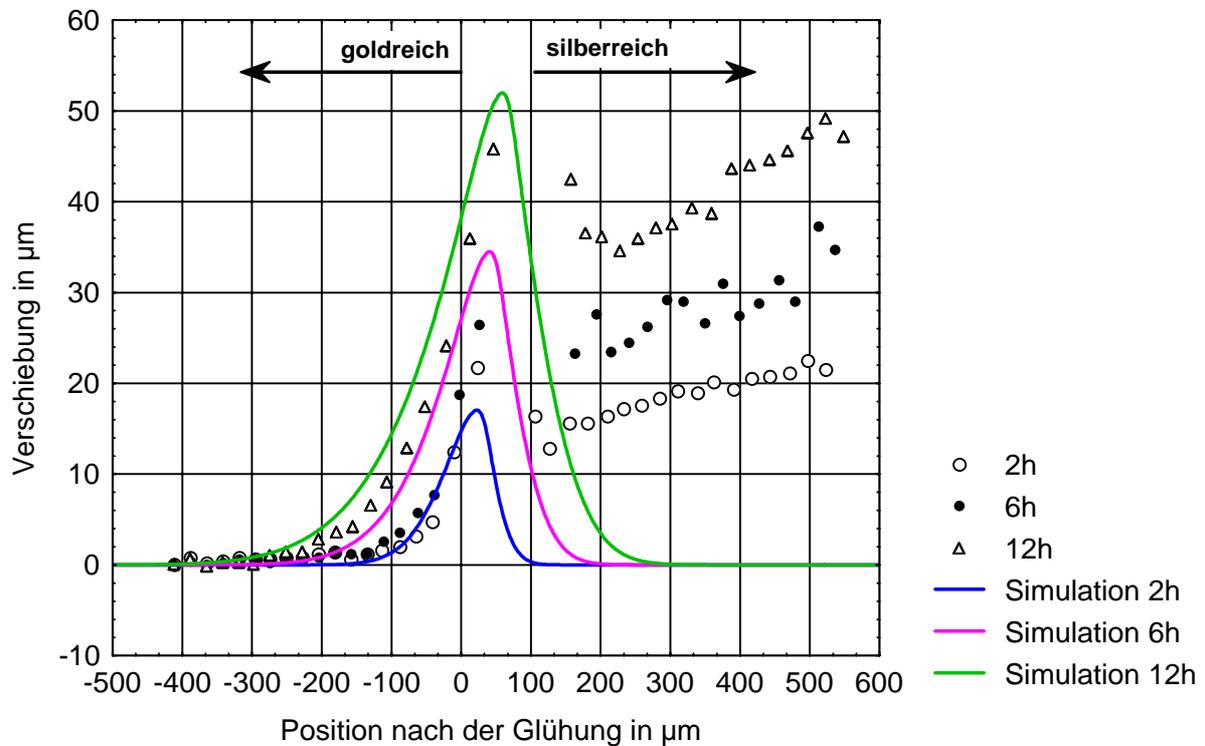


Abb. 8.4 Meßergebnisse an einer Probe, die nach Methode 1 präpariert worden ist; Glüh-temperatur bei 900°C, links Gold, rechts Silber

Nach der Darkenschen Theorie sollten alle Goldfolien an Dicke zunehmen. Diese Voraussage wird durch die Messung bestätigt. Auch am Rand der Diffusionszone ist keine Ausnahme von dieser Regel zu beobachten. Dagegen ist im Silber ein entsprechender Umkehreffekt deutlich zu erkennen. Nach Darken sollten alle Silberfolien, die von der Diffusionsfront erfaßt worden sind, Material abgeben. Nach den Ergebnissen der Messung in Abbildung 8.4 dehnen sich Silberfolien am Rand der Diffusionszone jedoch aus. Dieser Prozeß, so zeigt Abbildung 8.2, kann aber auf Prozesse zurückgeführt werden, die auch ohne Golddiffusion beobachtet werden können. Die hier vorgestellte Präparationsmethode ist somit für Diffusionsmessungen zumindest auf der silberreichen Seite ungeeignet.

Methode 2: Die von Heumann und Walther vorgeschlagene Methode besteht aus drei Verschweißprozessen und soll diffusionsunabhängige Dilatationen vermeiden. Die Autoren schlagen vor, zuerst die Materialien komponentenweise zu verschweißen; d.h., zuerst die Silberfolien mit dem Silberblock, bzw. die Goldfolien mit dem Goldblock. Danach sind beide

Probenteile ca. drei Tage lang bei 900°C getempert worden. Vor der endgültigen Verschweißung sind die Stirnflächen der Probeteile nochmals geschliffen und poliert worden. Abbildung 8.5 zeigt die an einer derart präparierten Probe gewonnenen Ergebnisse.

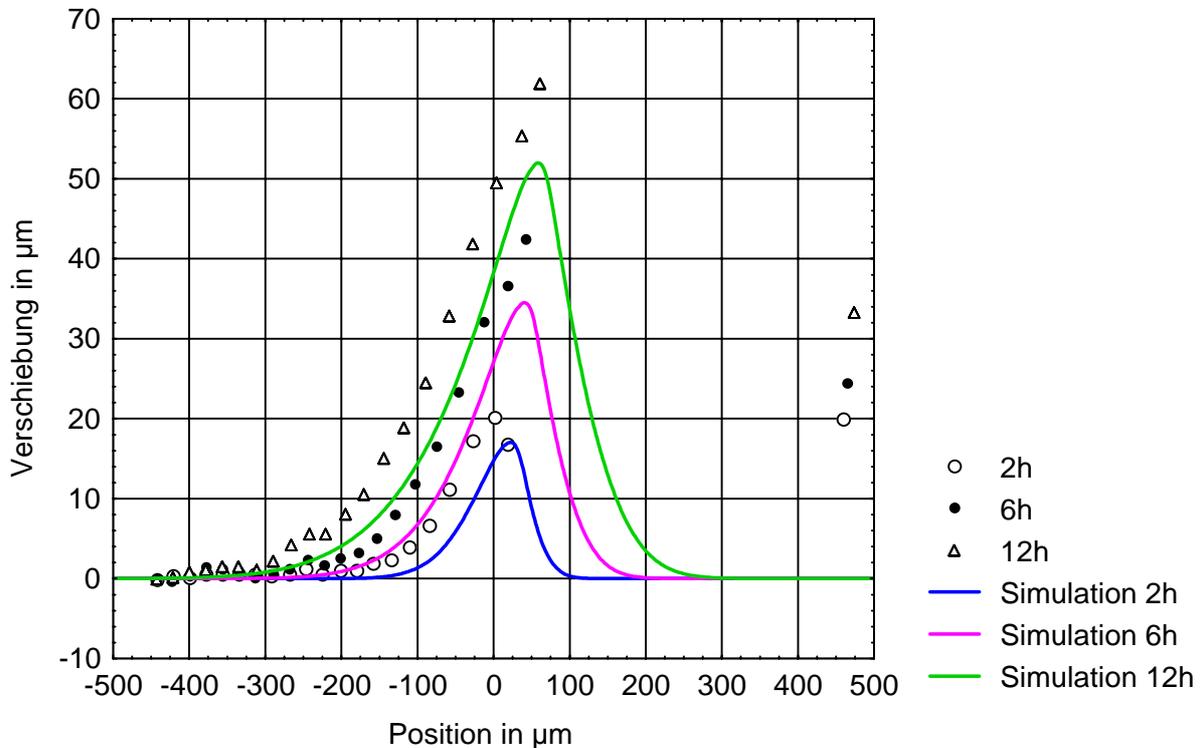


Abb. 8.5 Meßergebnisse an einer Probe, die nach Methode 2 präpariert worden ist; Glüh­temperatur bei 900°C, links Gold, rechts Silber

Bei der nach dieser Methode hergestellten Probe war bereits unmittelbar nach der Verschweißung auf der Silberseite nur noch eine Folien­grenze erkennbar. Diese Folien­grenze markiert den Übergang von der Folienzone zum Silberblock. Alle anderen Folien­grenzen auf der silberreichen Seite waren für eine Auswertung nicht deutlich genug sichtbar. Auch bei dieser Probe ist keine Umkehr der Verschiebungsbewegung am Rand der goldreichen Diffusionszone zu erkennen. Aufgrund der Nichtauswertbarkeit der Silberfolien­grenzen ist auch diese Präparationsmethode für weitere Untersuchungen ungeeignet.

Methode 3: Methode 3 unterscheidet sich von Methode 2 dadurch, daß die später miteinander zu verschweißenden Stirnflächen der beiden Probeteile vor dem Tempern geschliffen und poliert worden sind. Nach dem Tempern erfolgte ohne weitere Schleif- und Polierprozesse die Verschweißung. Der Sinn dieser Methode liegt darin, zu untersuchen, ob die Schleif- und Polierverfahren unmittelbar vor der endgültigen Verschweißung Einfluß auf die Bewegung der

Foliengrenzen, insbesondere in der Nähe der Trennebene zwischen den beiden Legierungspartnern, haben. Abbildung 8.6 gibt die an einer Probe gewonnenen Meßergebnisse wieder, die nach Methode 3 präpariert worden ist.

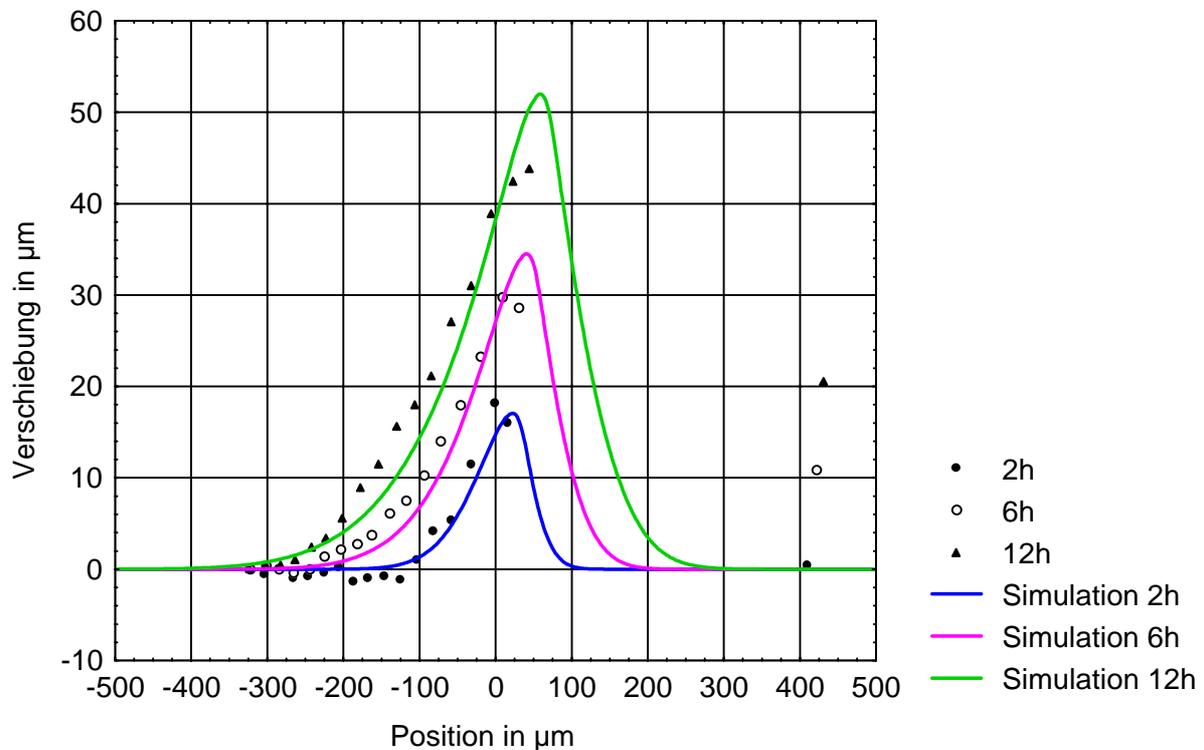


Abb. 8.6 Meßergebnisse an einer Probe, die nach Methode 3 präpariert worden ist; Glüh Temperatur bei 900°C, links Gold, rechts Silber

Im Vergleich zur Probe, die nach Methode 2 präpariert worden ist, ergeben sich bei den an dieser Probe gewonnenen Ergebnissen Unterschiede insbesondere hinsichtlich der Verschiebung der Trennebene. Diese ist mit ca. 43µm nach 12h bei Methode 3 etwa 18 µm geringer als bei Methode 2. Ein Grund für die stärkere Verschiebung der Trennebene bei Methode 2 kann darin liegen, daß die Defektdichte bei dieser Präparationsart stark erhöht ist. Die erhöhte Defektdichte kann wiederum eine Beschleunigung der Diffusionsprozesse verursachen.

Methode 4: Die Methode 4 zeichnet sich dadurch aus, daß vor den Verschweißungen nicht nur die Blöcke sondern auch die Folienblätter getempert werden. Die Temperung erfolgt unter einer Argonatmosphäre bei 900°C und dauert 3 Tage. Nach dieser Prozedur sind die Materialien sehr weich. Aus diesem Grunde kann man davon ausgehen, daß sie relativ versetzungsarm sind /46/. Die Folien werden anschließend ausgestanzt und die einzelnen Probenteile sodann in einem Durchgang miteinander verschweißt. Aufgrund der Temperung kann man da-

von ausgehen, daß keine für die Messungen relevanten dilatometrischen Verschiebungen, die nicht durch binäre Diffusion verursacht werden, auftreten. Abbildung 8.7 zeigt das Ergebnis einer Messung, die an einer derart präparierten Probe durchgeführt worden ist. Die Glüh­temperatur betrug wiederum 900°C.

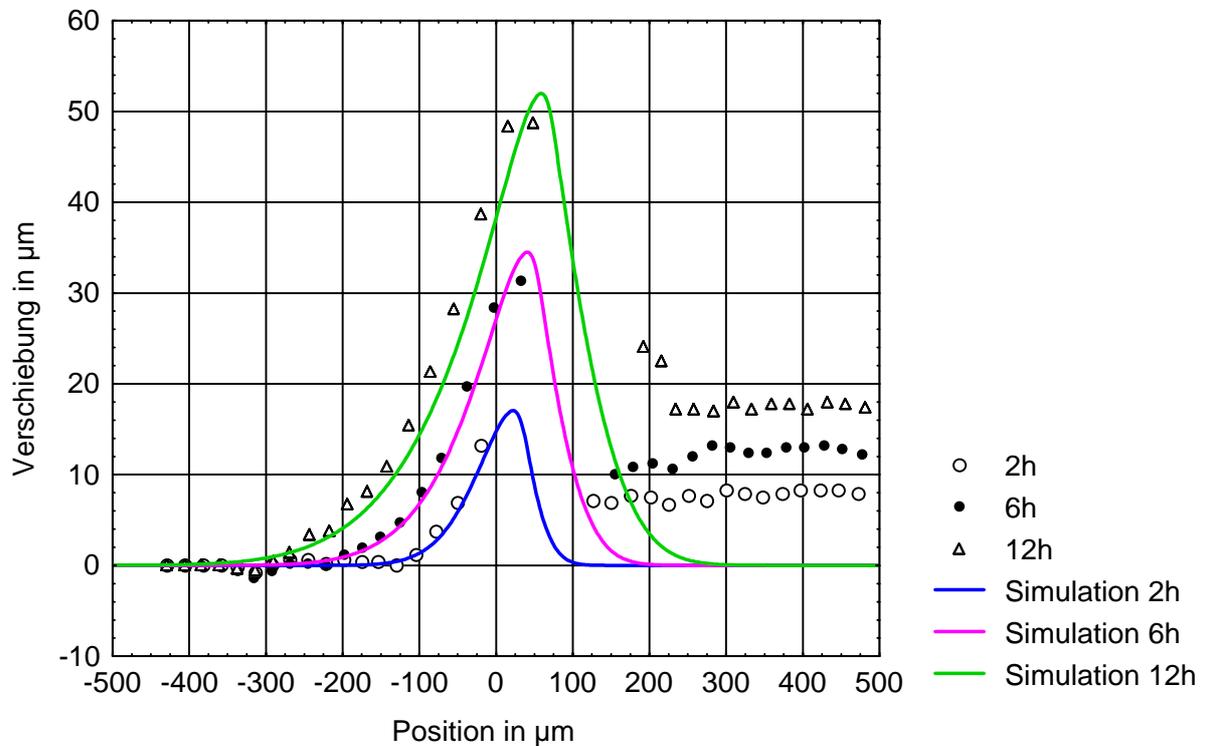


Abb. 8.7 Meßergebnisse an einer Probe, die nach Methode 4 präpariert worden ist; Glüh­temperatur bei 900°C, links Gold, rechts Silber

Die an einer Probe, die nach Methode 4 präpariert worden ist, gewonnenen Meß­ergebnisse zeigen sowohl auf der goldreichen als auch auf der silberreichen Seite keine Umkehrungen der Wanderungsrichtungen der Foliengrenzen. Alle Foliengrenzen, mit Ausnahme derjenigen, die in der Porenzone unauswertbar werden, sind bei Glühzeiten bis zu 30 Stunden durch das angegebene Ätzverfahren sichtbar zu machen.

Methode 5: Methode 5 ist eine Modifikation der Methode 2. Die Folienblätter sind vor der Verschweißung getempert worden; danach sind, wie bei Methode 2, die Probenteile zunächst komponentenweise verschweißt, danach die Stirnflächen geschliffen und poliert und dann endgültig aufeinander geschweißt worden. Abbildung 8.8 zeigt die Resultate dieser Methode.

Gegenüber den nach den Methoden 3 und 4 präparierten Proben zeigt sich bei der nach Methode 5 hergestellten Probe wiederum eine stärkere Wanderung insbesondere der Trennebene.

Aber auch äußere Bereiche auf der Goldseite sind von der schnelleren Verschiebung betroffen. Im silberreichen Gebiet kann wiederum keine Umkehr des Kirkendall-Effektes beobachtet werden. Das Ausglühen der Folien vor dem Aufeinanderschweißen verhindert also die Expansion der Folien auf der Silberseite. Das Schleifen und Polieren der Stirnflächen bewirkt im Gold offenbar eine Beschleunigung der Wanderungsbewegungen der Foliengrenzen.

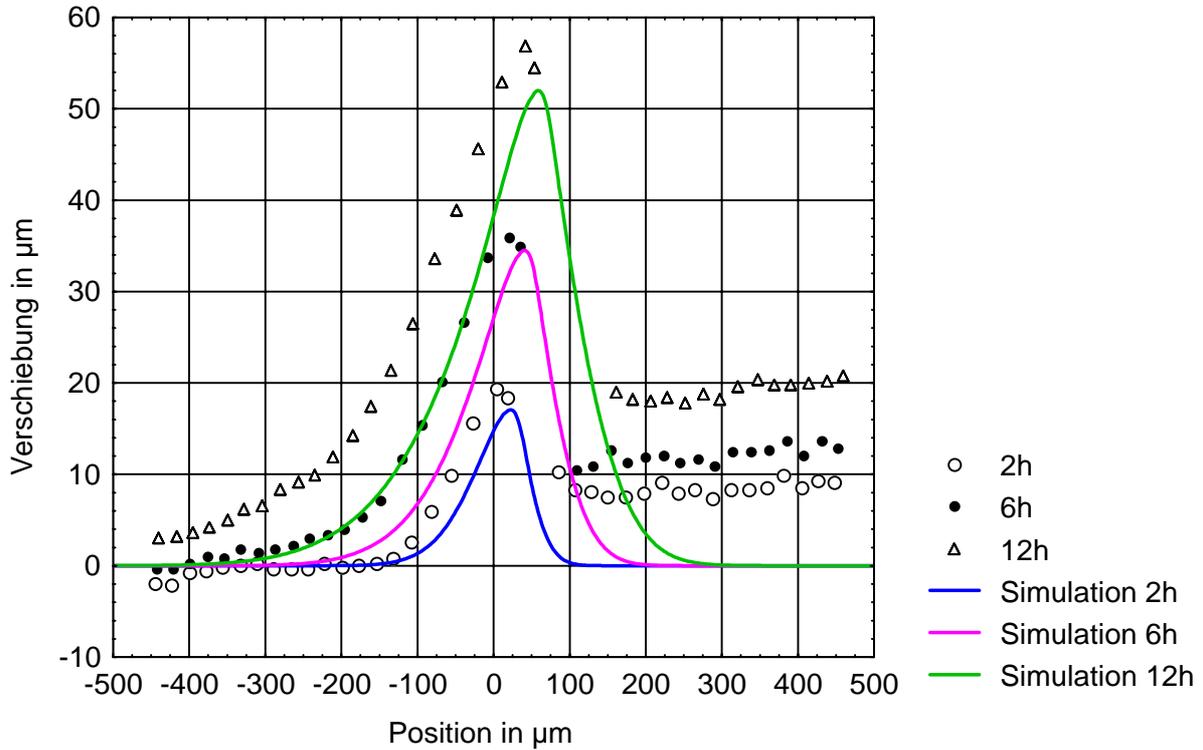


Abb. 8.8 Simulierte und an einer Probe gemessene Markierungsverschiebungen (präpariert nach Methode 5); Glüh Temperatur bei 900°C, links Gold, rechts Silber

Proben, bei denen unmittelbar vor der endgültigen Verschweißung die Stirnflächen geschliffen und poliert worden sind, weisen signifikant höhere Verschiebungswerte auf als Proben, die diese Prozedur nicht erfahren haben. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der erhöhten Defektdichte, die sich durch diese Präparationsmethode in einer oberflächennahen Schicht ausbildet. Die Verstärkung des Kirkendall-Effektes, zumindest zu Beginn der Glühung, läßt vermuten, daß die Differenzen der partiellen Diffusionskoeffizienten von Gold und Silber mit einer Zunahme der Defektdichte ebenfalls zunehmen.

Bemerkenswert ist außerdem, daß die Wirkung der erhöhten Defektdichte über längere Zeiträume reicht. Erholungen und Rekristallisationen sollten bei homologen Temperaturen von mehr als 0,8 bereits nach Glühzeiten von 30 Minuten eine spürbare Reduzierung der Defektdichte bewirken /46/. Das würde bedeuten, daß bereits nach Ende der Verschweißprozedur die

Defektdichte soweit reduziert sein sollte, daß keine wesentlich erhöhten Defektdichten verbleiben. Die Messungen zeigen allerdings, daß auch nach mehr als zwei Stunden Glühzeit die Verschiebungsgeschwindigkeit nach wie vor erhöht ist.

Ein Vergleich von Ergebnissen, die experimentell an Proben ermittelt worden sind, die nach der Methode 4 präpariert wurden, mit Simulationsergebnissen auf der Grundlage der Darkenschen Theorie zeigt, daß die Übereinstimmung auf der goldreichen Seite bei dieser Präparationsmethode besser ist als bei den anderen beschriebenen Methoden. Aus diesem Grund werden für weitere Untersuchungen alle Proben nach Methode 4 präpariert. Allerdings ist bei diesem Präparationsverfahren die Trennebenenverschiebung geringer als es nach der Darkenschen Theorie zu erwarten wäre. Die Verschiebungen am Rand der Diffusionszone fallen dagegen etwas stärker aus. Aufgrund der beobachteten Verschiebungen am Rand der goldreichen Zone kann vermutet werden, daß die etwas geringere Wanderung der Trennebene nicht auf eine Blockierung der Diffusion an der Trennebene zurückzuführen ist, denn eine Blockierung müßte auch einen schwächeren Diffusionsstrom von Silber in den goldreichen Rand der Probe zur Folge haben. Eine reduzierte Wanderung wird dort aber nicht beobachtet, vielmehr fallen die Verschiebungen am goldreichen Rand sogar etwas stärker aus, als es nach der Darkenschen Theorie zu erwarten wäre.

9. Experimentelle Ergebnisse

9.1 Darstellung der Meßergebnisse und Vergleich mit simulierten Daten

Messungen von Verschiebungen der Foliengrenzen sind für fünf verschiedene Temperaturen durchgeführt worden. Die Proben wurden jeweils nach der in Abschnitt 8.4 beschriebenen Methode 4 hergestellt. Für jede der gewählten Diffusionstemperaturen von 800, 850, 900, 915 und 930°C wurden die Abstände der einzelnen Foliengrenzen von einer Referenzebene nach der Verschweißung und jeweils vor und nach vier verschiedenen Glühzeiten gemessen. Der Ursprung der Ortskoordinate ist durch die Position der Trennebene zwischen beiden Metallen nach der Verschweißung festgelegt. In den Abbildungen 9.2 bis 9.6 sind die Verschiebungen in Abhängigkeit von der Ortskoordinate aufgetragen. Die Ortskoordinaten geben die Positionen der Foliengrenzen nach den Glühperioden an. Die Messungen werden mit simulierten Daten (siehe Abschnitt 4), die unter Zugrundelegung der Darkenschen Theorie berechnet worden sind, verglichen. Die Verschweißzeiten von jeweils 40 min bei 850°C sind darin berücksichtigt. Abbildung 9.1 zeigt angeätzte Oberflächen einer Probe, die insgesamt 30 h bei 900°C geglüht worden ist.

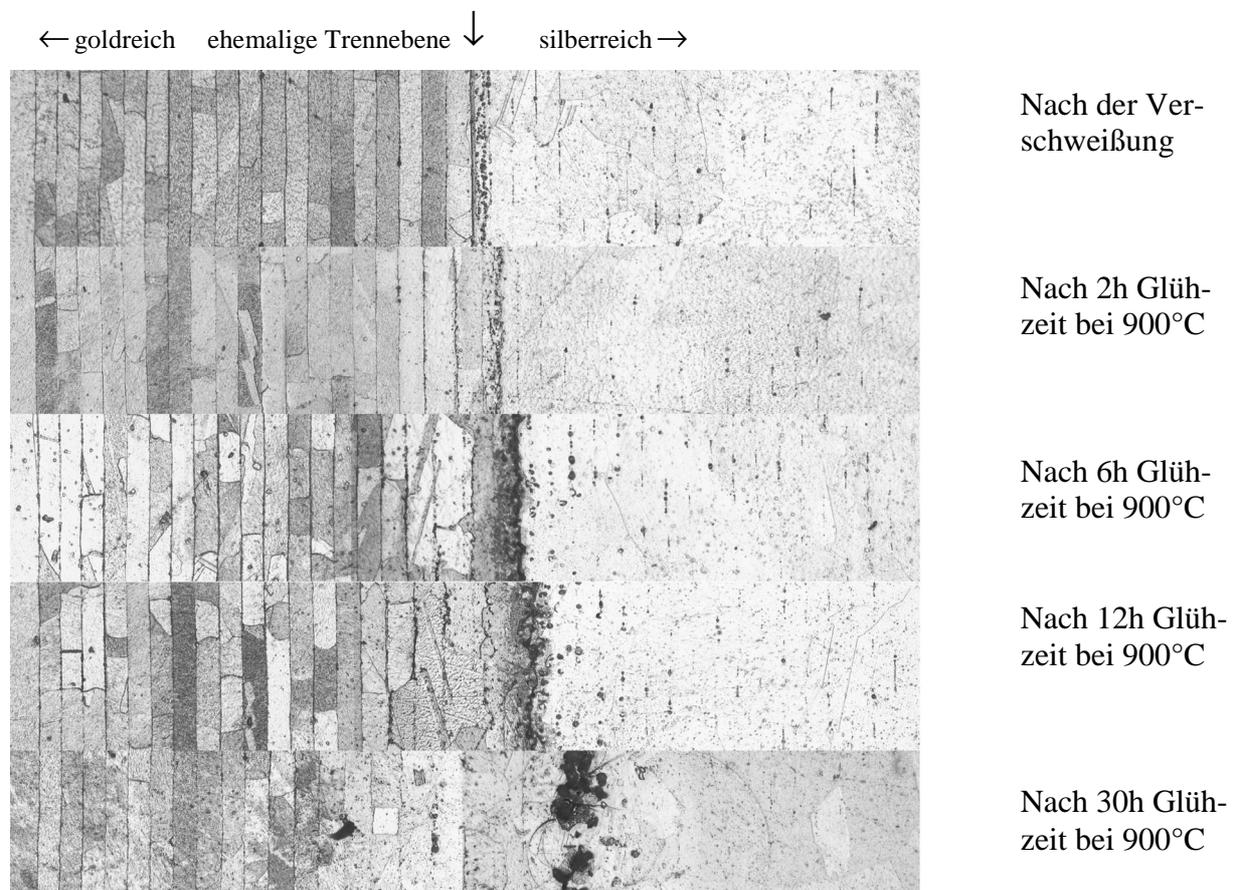


Abb. 9.1 Probenoberflächen nach Glühungen bei 900°C, elektrolytisch geätzt mit KCN-Lösung, die Dicke der Folien betrug anfangs ca. 25 µm

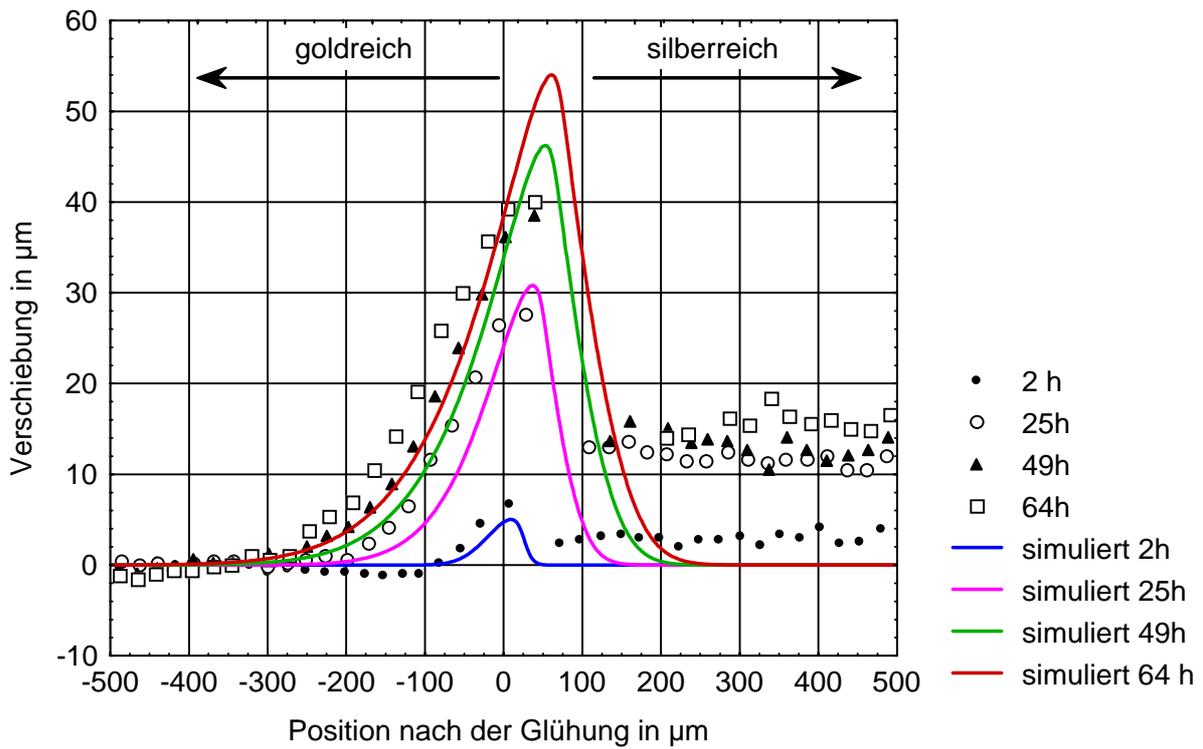


Abb. 9.2 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 800°C geätzt, fiktive Verschweißzeit 95 min, Vergleich mit simulierten Daten nach Abschnitt 4

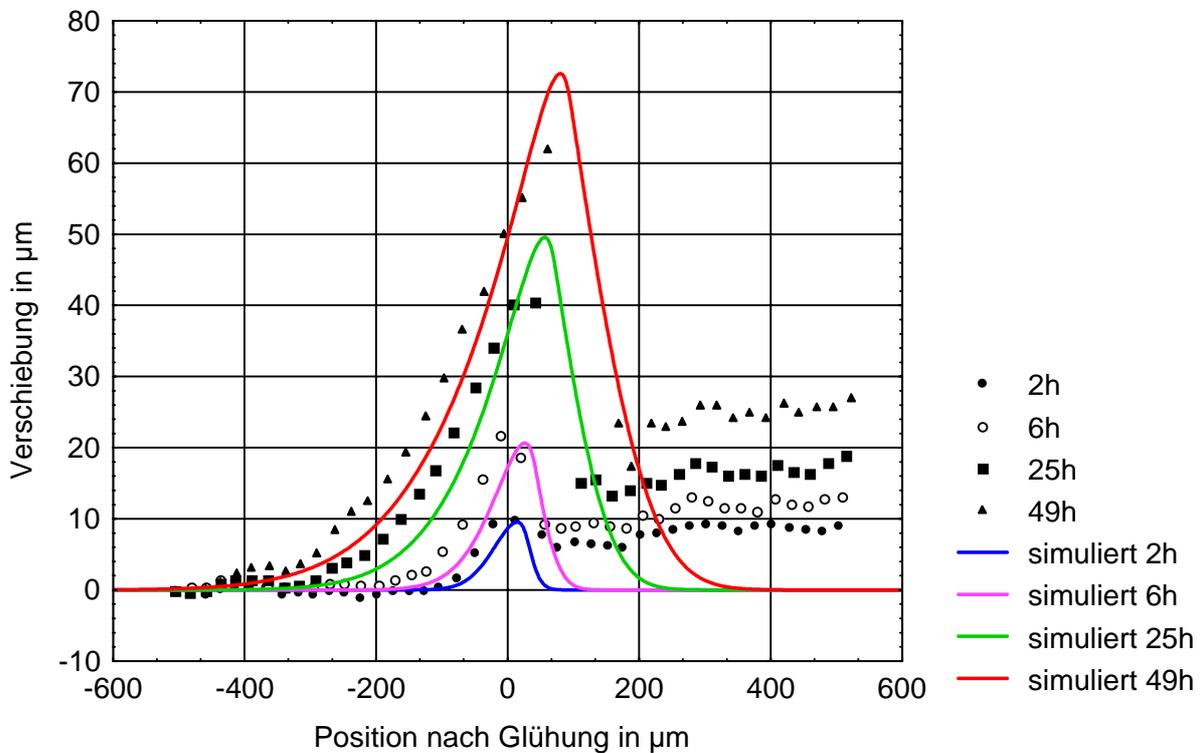


Abb. 9.3 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 850°C geätzt, Verschweißzeit 40 min, Vergleich mit simulierten Daten nach Abschnitt 4

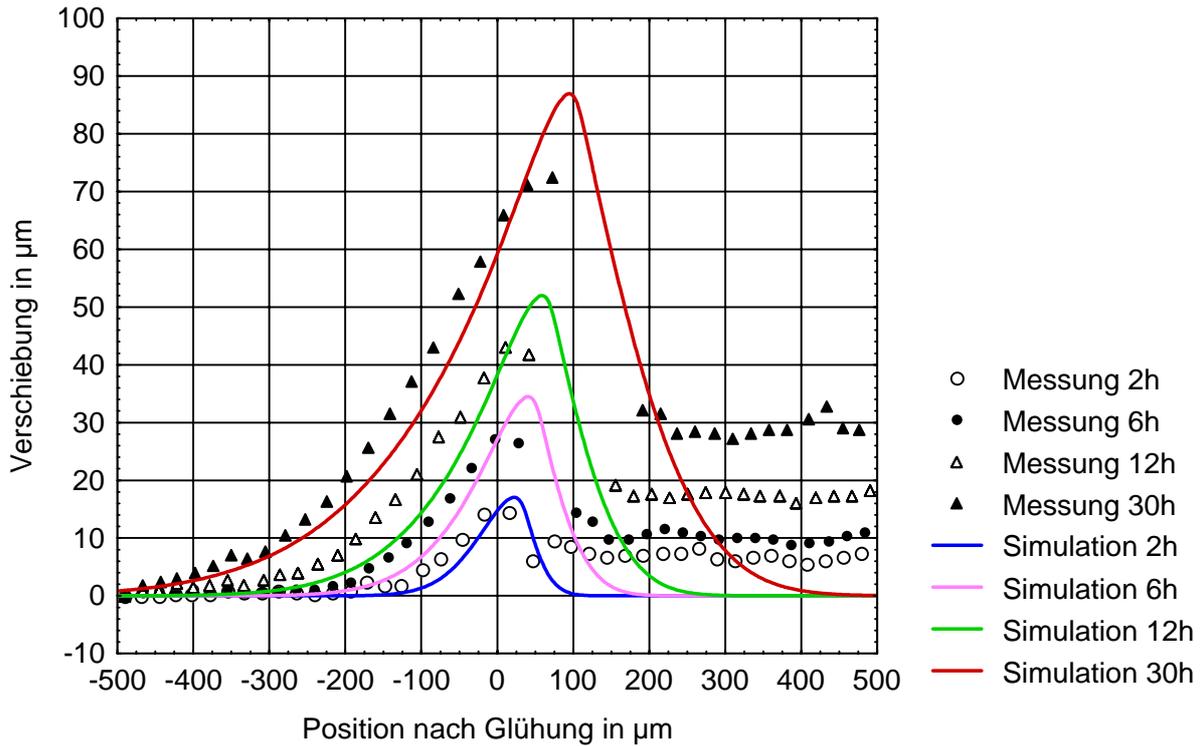


Abb. 9.4 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 900°C gegläht, fiktive Verschweißzeit 18 min, Vergleich mit simulierten Daten nach Abschnitt 4

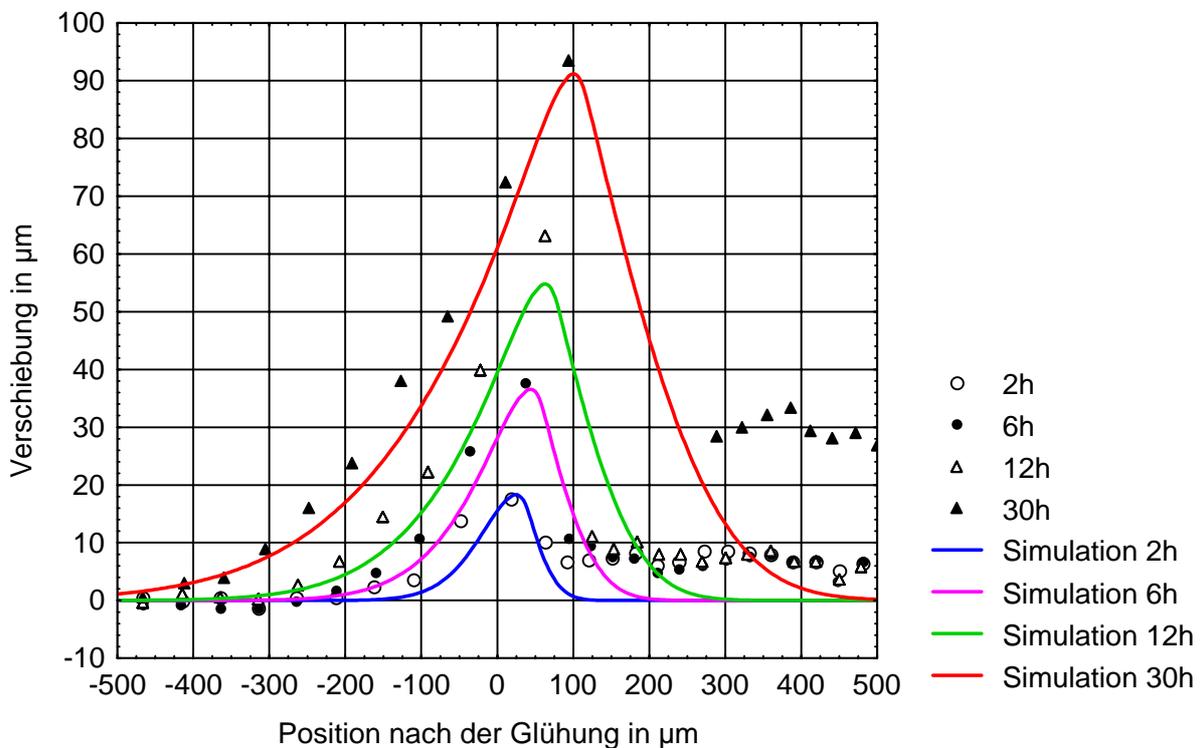


Abb. 9.5 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 915°C gegläht, fiktive Verschweißzeit 16 min, Vergleich mit simulierten Daten nach Abschnitt 4

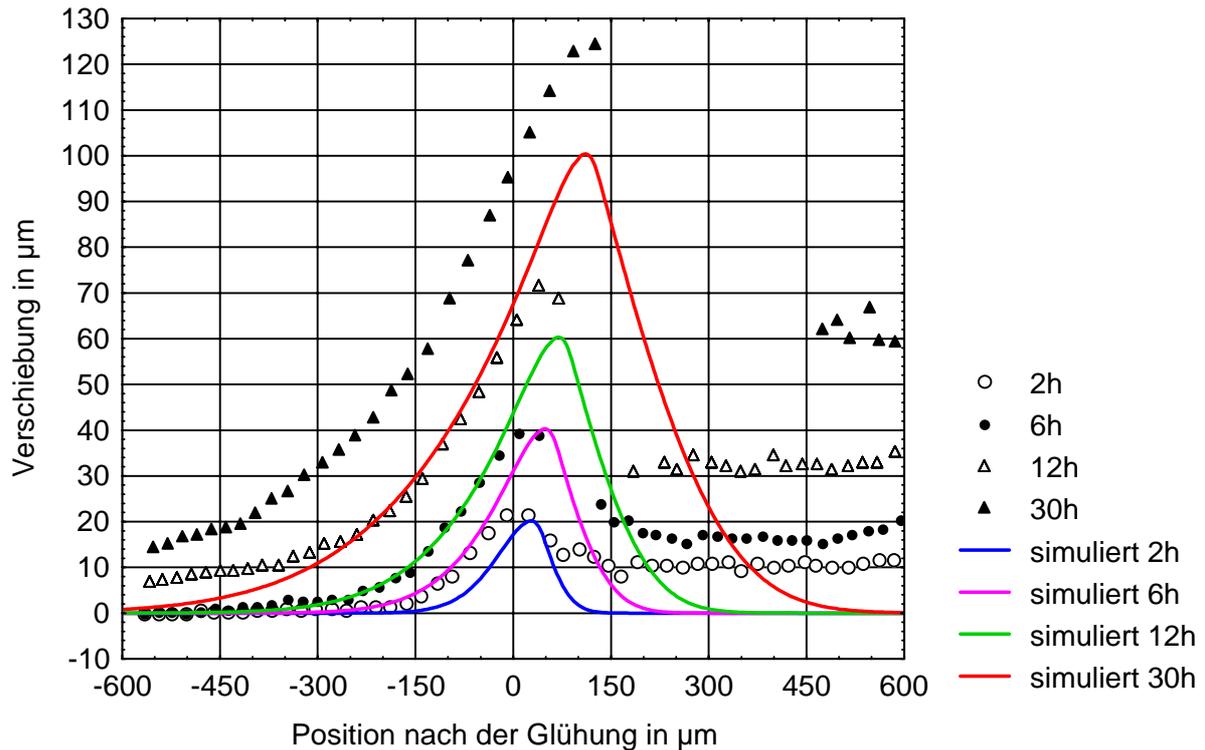


Abb. 9.6 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 930°C geglüht, fiktive Verschweißzeit 13 min, Vergleich mit simulierten Daten nach Abschnitt 4

9.2 Diskussion der Meßergebnisse

9.2.1 Beobachtungen im goldreichen Probesteil

Bei allen in den Abbildungen 9.2 bis 9.6 wiedergegebenen Meßkurven lassen sich an den äußeren Rändern keine Umkehrungen der Wanderungsbewegungen feststellen. Für längere Glühzeiten liegen die Meßwerte in den äußeren Bereichen der goldreichen Probesteile über den entsprechenden in Abschnitt 4 berechneten Werten. Dieses gilt nicht für den zentralen Bereich der Diffusionszone in der Umgebung der Trennebene zwischen Gold und Silber. Hier sind die Wanderungen der Trennebenen durchgängig geringer als es nach der Darkenschen Theorie zu erwarten wäre.

Bei den Temperaturen oberhalb von 900°C (Abbildung 9.5 und 9.6) zeigt sich deutlich, daß die nach den Mallardschen Daten berechneten Verschiebungen mit den Meßdaten nicht übereinstimmen. In diesem Temperaturbereich wirkt sich offenbar die Existenz von Doppelleerstellen aus (siehe Abschnitt 4.2).

Wie in Abschnitt 6 bereits ausgeführt wurde, könnten die in den Abbildungen 9.2 bis 9.4 beobachteten Abweichungen von den auf der Grundlage der Darkenschen Theorie berechneten Daten auf den Nabarro-Herring-Mechanismus zurückzuführen sein. Unter der Voraussetzung, daß die Korndurchmesser im Durchschnitt $50\ \mu\text{m}$ betragen, ergeben sich für die Glühungen bei 800 , 850 und 900°C Verschiebungswerte wie sie in den Abbildung 9.7 bis 9.9 durch die farblich durchgezogenen Kurven wiedergegeben werden.

Die Ergebnisse mit der Bezeichnung „Näherung“ sind dabei unter Verwendung der Gleichungen (5.44a) und (5.44b), die eine Näherung der exakten Lösung (5.38a) und (5.38b) der Differentialgleichung (5.13) darstellt, berechnet worden. Für das in Gleichung (5.32) definierte Verhältnis λ der Anzahl der Leerstellen, die an Versetzungen vernichtet werden, zu der Anzahl der Leerstellen, die sich an Poren anlagern, sind Werte von $0,45$ bzw. $0,5$ angenommen worden. Ferner wurde angenommen, daß die Markierungen jeweils auf der halbierenden Ebene eines kubischen Kornes plaziert sind. Dann tritt nach Gleichung (6.23) eine zusätzliche Expansion oder Kontraktion durch Nabarro-Herring-Kriechen auf.

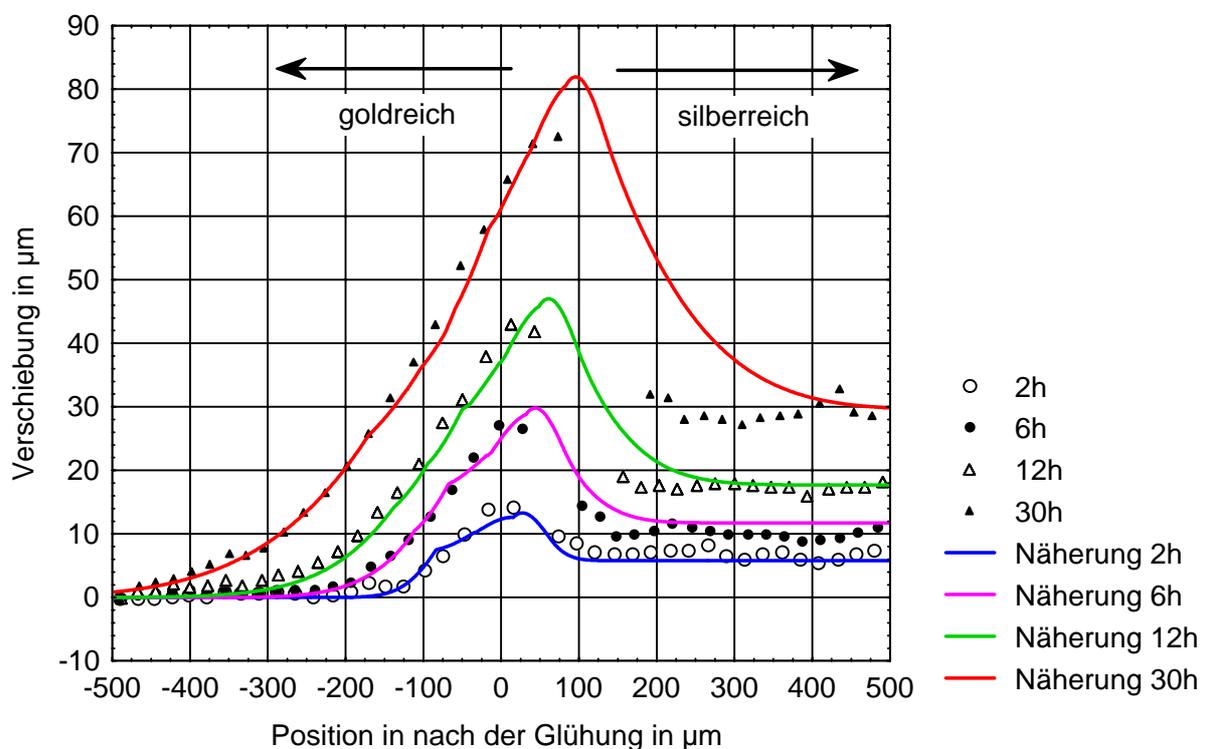


Abb. 9.7 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 900°C geblüht, Näherung mit Berücksichtigung des Nabarro-Herring-Kriechens, $\lambda = 0,5$

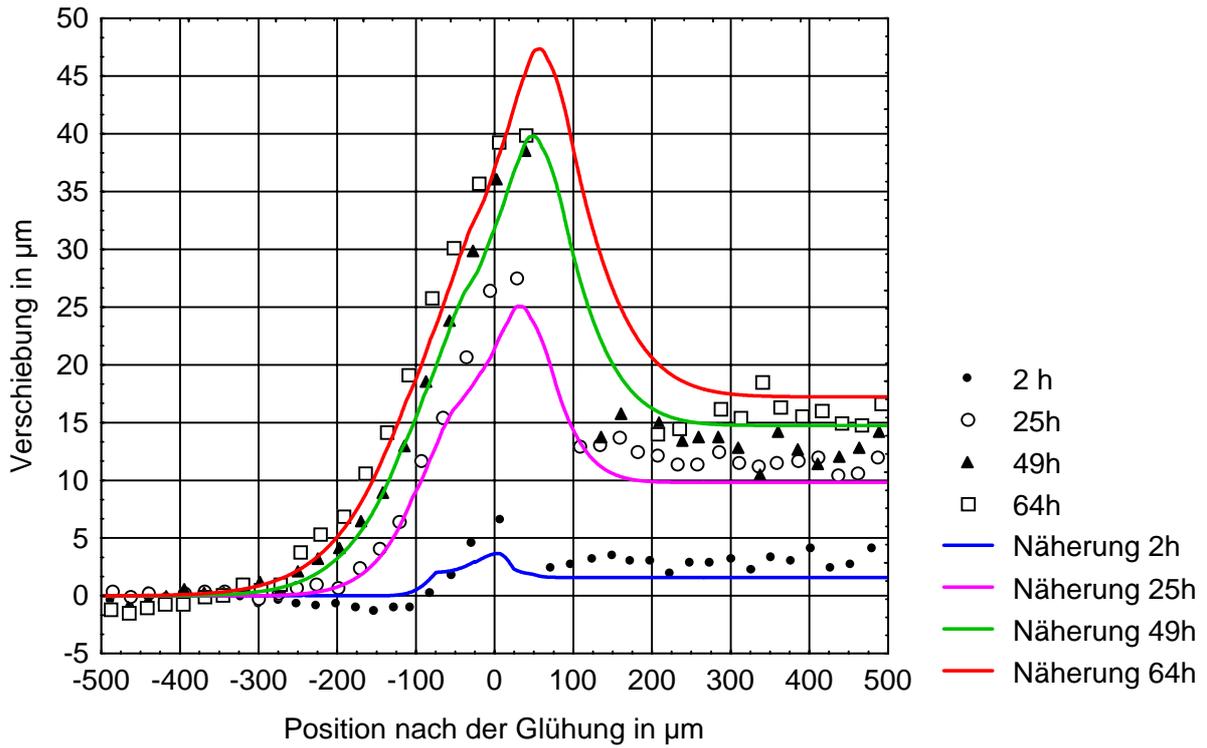


Abb. 9.8 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 800°C gegläht, Näherung mit Berücksichtigung des Nabarro-Herring-Kriechens, $\lambda = 0,5$

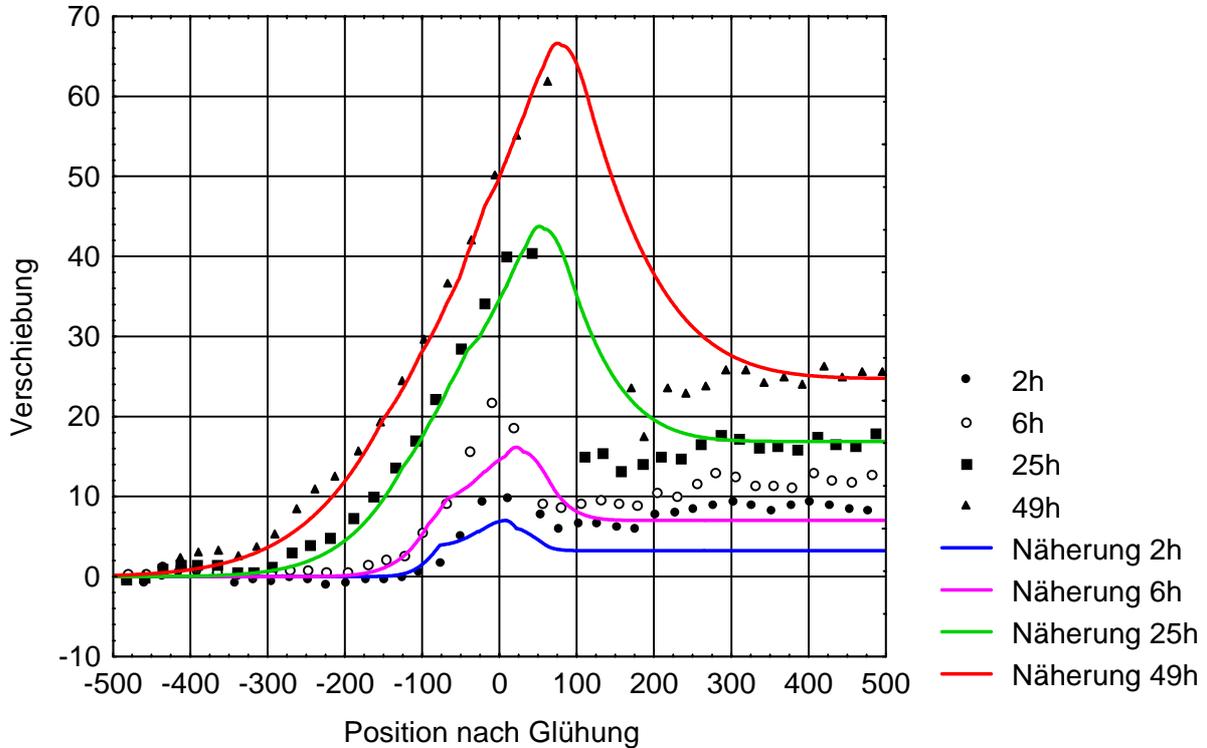


Abb. 9.9 Verschiebung von Foliengrenzen. Probe bei 850°C gegläht, Näherung mit Berücksichtigung des Nabarro-Herring-Kriechens, $\lambda = 0,5$

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Kurven und den Meßkurven ist an den äußeren Rändern der goldreichen Zonen sehr gut. Im zentralen Bereich gibt es dagegen immer noch signifikante Abweichungen, was insbesondere für die Wanderung der Trennebene gilt. Hierbei muß allerdings bedacht werden, daß im Probenzentrum das Nabarro-Herring-Kriechen erst nach längeren Glühzeiten an Bedeutung gewinnt. In diesen Zonen werden nämlich, zumindest für die ersten Stunden der Glühung, andere Kriechmechanismen, die dem Power-Law-Creep zugeordnet werden müssen, bedeutsamer sein als das Nabarro-Herring-Kriechen.

Die Wanderungen der Trennebenen weisen zumindest für die ersten Stunden der Glühung höhere Werte auf als die berechneten Wanderungen. Eine Berücksichtigung der Leerstellen, die durch plastische Verformungen entstehen (gemäß Gleichungen (5.34a) und (5.34b)), könnte die beobachteten Abweichungen der Trennebenenwanderung von den theoretischen Vorhersagen erklären. Werden für \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_B Werte angenommen, die um 0,2 liegen, so erhöht sich die Trennebenenwanderung bei einer 900°C Glühung um ca. 3 bis 4 μm nach 2 h Glühzeit (vgl. Abb. 5.11).

9.2.2 Beobachtungen im silberreichen Probenteil

Die silberreiche Zone wird geprägt durch die Ausbildung von Poren. Sie sind die Ursache dafür, daß die Proben insgesamt betrachtet eine Dilatation erfahren. Aus den Abbildungen 9.2 bis 9.6 geht hervor, daß die Gesamtdilatationen bei 35%-45% der gemessenen Expansionen der goldreichen Teilproben liegen. Daraus würden sich für λ nach Gleichung (5.32) Werte zwischen 0,5 und 0,8 ergeben. Tatsächlich lassen sich die beobachteten Dilatationen am besten mit Werten für λ beschreiben, die zwischen 0,45 und 0,5 liegen (siehe Abbildungen 9.7 bis 9.9). Der Anteil der Leerstellen, der an Poren vernichtet wird, liegt also mit 30% etwas niedriger als es der Vergleich zwischen Trennebenenwanderung und Gesamtdilatation vermuten läßt. Der Grund für diese Diskrepanz liegt darin, daß die beobachtete Wanderung der Trennebene geringer ist als es die Simulationen und Lösungen der Differentialgleichungen voraussagen. Dieses gilt insbesondere für lange Glühzeiten.

Die Vermutung, daß die Diffusion durch die Porenzone behindert wird und somit die Trennebenenwanderung reduziert, kann nicht bestätigt werden, da die Wanderungen der Ebenen im goldreichen Gebiet auch nach längeren Zeiten nicht reduziert erscheinen. Dennoch liegt die

Vermutung nahe, daß die Poren zumindest die Diffusion von Gold in das silberreiche Gebiet jenseits der Poren behindern könnten. Wie in den Abbildungen 9.2 bis 9.6 deutlich zu erkennen ist, sollte nach der Darkenschen Theorie auch auf der silberreicheren Seite der Porenzone Golddiffusion stattgefunden haben. Die Beobachtung, daß die Foliendicken in diesem Gebiet offensichtlich nicht abnehmen, könnte dahingehend gedeutet werden, daß der effektive Probenquerschnitt in der Porenzone so gering geworden ist, daß die Diffusion von Gold stark behindert wird. In umgekehrter Richtung kann die Diffusion von Silber in das Gold aufgrund des höheren Dampfdrucks des Silbers /47/ auch über die Gasphase erfolgen.

Gegen die Annahme, daß die Porenzone die Diffusion von Gold in das silberreiche Gebiet behindert, spricht die Beobachtung, daß die Konzentration von Gold auch jenseits der Poren nicht niedriger ist, als es nach den Konzentrationsverteilungskurven zu erwarten ist. Dieses haben Messungen von Heumann und Walther /11/ als auch von Seith und Kottmann /8/ für 50 bzw. 98 h Glühzeit bei 900°C ergeben. Überdies sind im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls Konzentrationsmessungen an Proben durchgeführt worden, die 30h geglüht worden sind, (Abbildung 4.8 Simulation); auch diese haben keine signifikant niedrigeren Goldkonzentrationen jenseits der Porenzone ergeben. Außerdem wäre das Wachstum der Porenzone nicht zu verstehen, wenn Diffusion in diesem Teil der Probe im wesentlichen über die Dampfphase erfolgen würde. Daß die Ausdehnung der Porenzone wächst und auch das Volumen der Poren zunimmt, ist aber u.a. von Janssen /48/ und Maier /49/ eindeutig nachgewiesen worden. Bei längeren Glühzeiten von bis zu 100 h bei 900°C beträgt die Breite dieser Zone nach Seith und Kottmann /8/ mehr als 300 µm. Eigene Messungen ergeben nach 30h eine Breite von ca. 100 µm. (siehe Abbildung 9.1)

Die Beobachtung, daß die Dicken der sich am äußeren Rand der silberreichen Diffusionszone befindenden Folien nicht abnehmen, könnte darauf zurückzuführen sein, daß in diesem Bereich lichtmikroskopisch nicht sichtbare Mikroporen vorhanden sind bzw. entstehen und daß dort die Anlagerung von überschüssigen Leerstellen an diese Mikroporen den wesentlichen Kompensationsmechanismus darstellt. Eine Beobachtung, die auf diese Interpretationsmöglichkeit hindeutet, ist von Grundhoff in seiner Dissertation /50/ beschrieben worden. Er berichtet, daß Dichtemessungen an Kupfer/Nickel-Diffusionsproben jenseits der lichtmikroskopisch sichtbaren Porenzone signifikant niedrigere Werte ergaben als sie in porenfreien Materialien erwartet werden. Mit anderen Worten: Die Porenzone ist stärker ausgeprägt, als es nach einer Oberflächenpräparation nach Methode 4 aus Abschnitt 8.4 erscheint.

Die Einführung von λ als Konstante in die Differentialgleichung (5.38b) impliziert, daß an jeder Stelle, an der Überschüsse an Leerstellen existieren, ein entsprechender Anteil von ihnen an Poren vernichtet wird. Diese Annahme widerspricht jedoch der Beobachtung, wie Vergleiche zwischen Meßwerten und berechneten Daten zeigen. In den Abbildungen 9.10 und 9.11 sind Ergebnisse einer Probe aufgetragen, die 30h bei 900°C geglüht worden ist. In Abbildung 9.10 zeigt sich, daß die Kontraktionen im wesentlichen auf die Zone beschränkt bleiben, die nach der oben beschriebenen Oberflächenbehandlung als Porenzone sichtbar wird. In Abbildung 9.11 werden die zugehörigen relativen Volumenexpansionen mit simulierten relativen Volumenexpansionen verglichen. Hier zeigt sich sehr deutlich, daß die Porenzone dort beginnt, wo nach der Darkenschen Theorie die stärksten Kontraktionen zu erwarten sind. Das Maximum der Porenzone liegt ca. 50 μm weiter im silberreichen Gebiet. In Abbildung 9.12 ist deutlich zu erkennen, daß die Porenzone ca. 50 μm von der ehemaligen Trennebene entfernt beginnt.

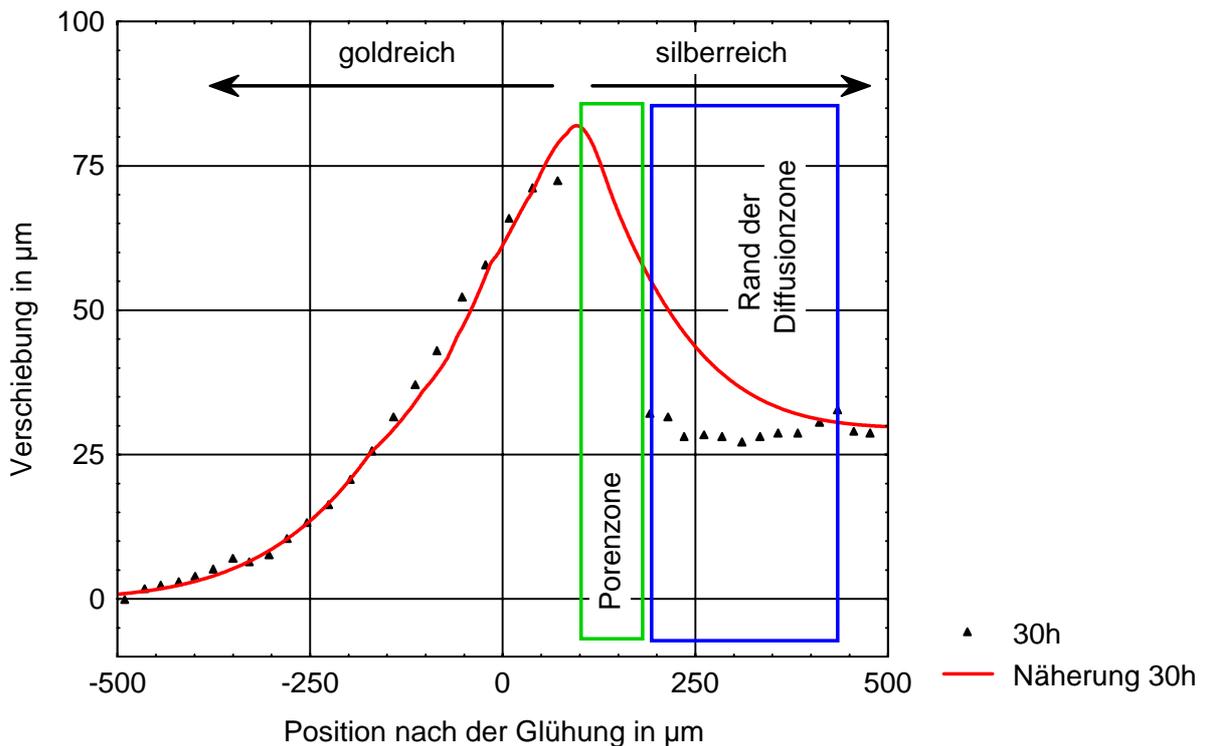


Abb. 9.10 Lokale Aufteilung der silberreichen Zone einer Diffusionsprobe nach 30 h Glühzeit bei 900°C, Näherung mit Berücksichtigung des Nabarro-Herring-Kriechens, $\lambda = 0,5$

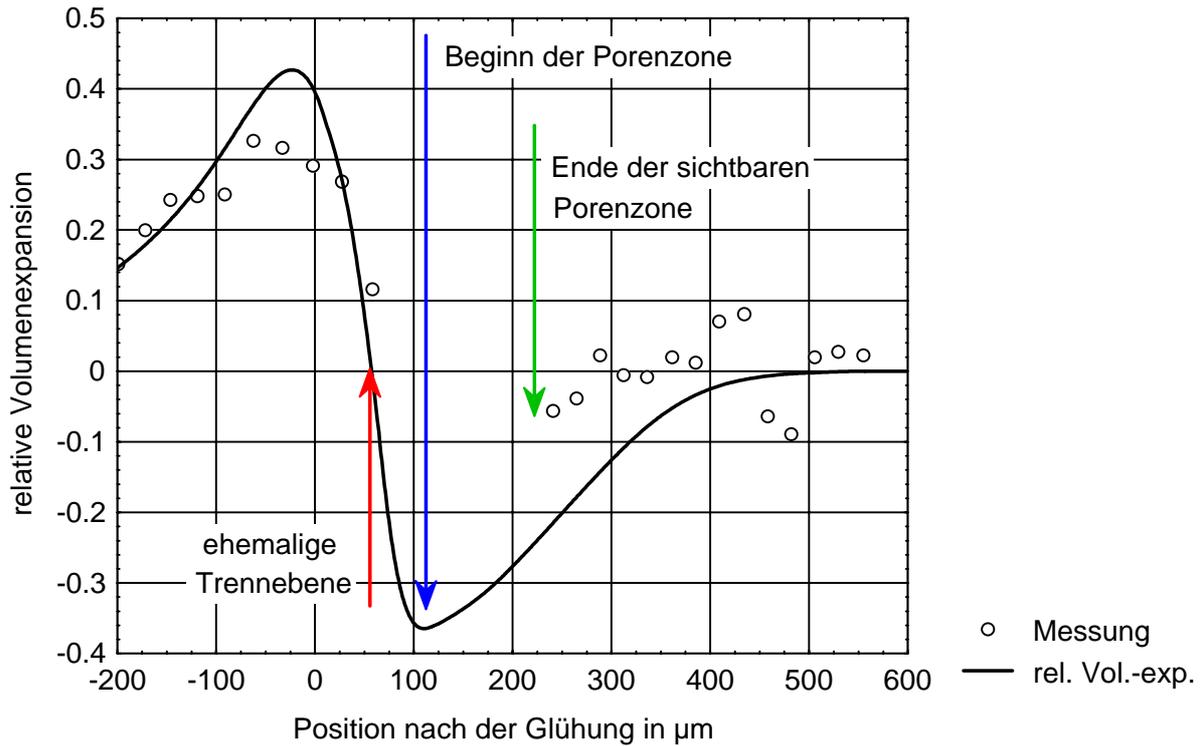


Abb. 9.11 Gemessene und berechnete relative Volumenexpansionen in einer Gold/Silber-Diffusionsprobe nach 30 h Glühzeit bei 900°C . Berücksichtigt sind die Volumenänderungen, die sich nach der Verschweißung ergeben haben

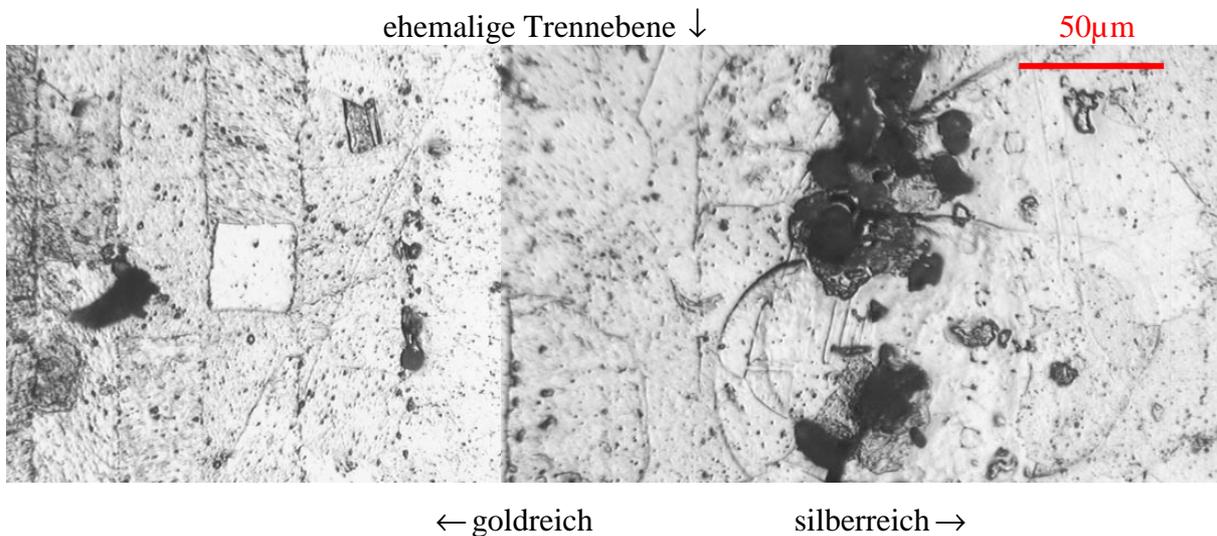


Abb. 9.12 Angeätzte Oberfläche einer Gold/Silber-Diffusionsprobe nach 30h Glühzeit bei 900°C . Die ehemalige Trennebene ist markiert, die Porenzone beginnt ca. $50\ \mu\text{m}$ von der ehemaligen Trennebene entfernt

Seith und Kottmann stellten nach 98h Glühzeit bei 900°C einen Abstand zwischen ehemaliger Trennebene und Porenzonenmaximum von mehr als $200\ \mu\text{m}$ fest (Abbildung 9.13). Die maximale Kontraktion sollte jedoch nach der Darkenschen Theorie nur ca. $50\ \mu\text{m}$ von der ehe-

maligen Trennebene entfernt sein. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch bei Proben, die bei 800°C geglüht worden sind.

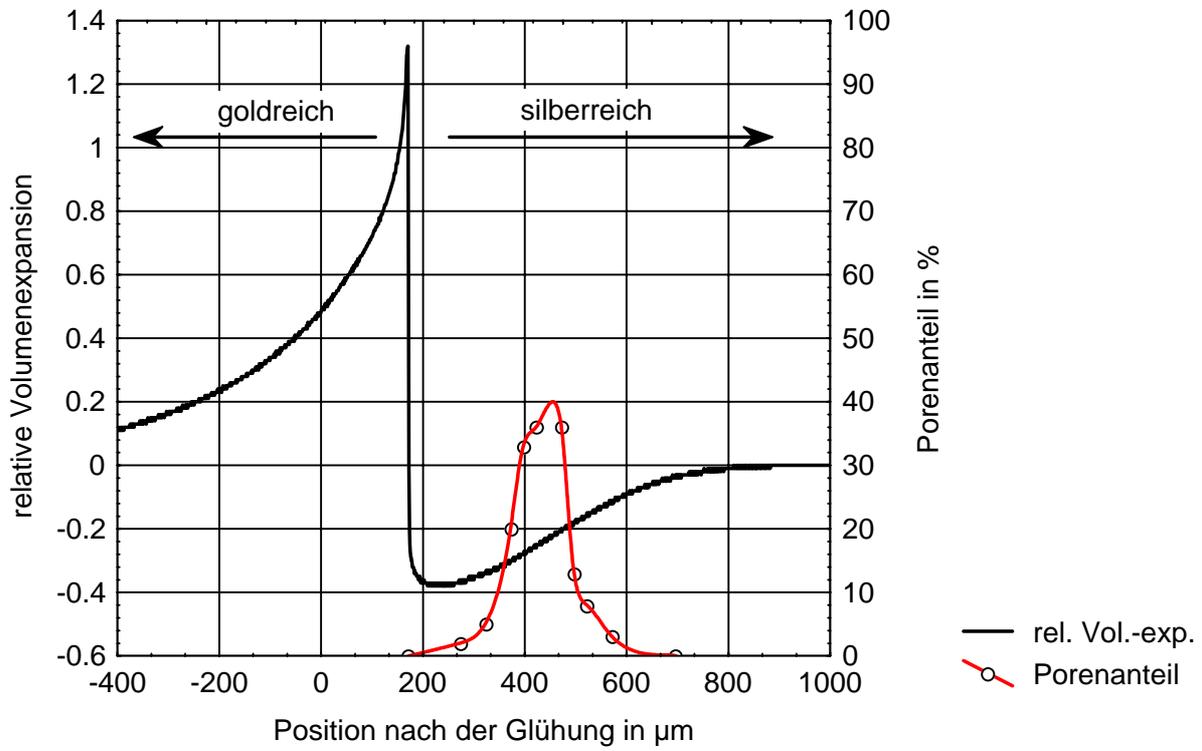


Abb. 9.13 Relative Volumenexpansion und gemessene Porenanteile in einer Gold/Silber-Diffusionsprobe nach 98h Glühzeit bei 900°C. Berücksichtigt sind alle Volumenänderungen, auch diejenigen, die sich durch die Verschweißung ergeben haben. Porenanteile nach Seith und Kottmann /8/.

Ähnliche Ergebnisse zeigen auch Messungen von Janssen /48/ und Maier /49/, die mittels einer besonderen Oberflächenbehandlung Porenoberflächen bei Gold/Silber-Diffusionsproben untersucht haben. Damit Form und Volumen der Poren durch Schleif- und Polierprozesse nicht beeinträchtigt werden, verwendeten sie Mikrotomschnitte. Bei Anwendung dieses Verfahrens bleiben die Poren sichtbar und bildanalytisch auswertbar. Die Ergebnisse ihrer Messungen sind in den Abbildungen 9.14 und 9.15 dargestellt. Verglichen werden diese mit simulierten relativen Volumenexpansionen.

Sowohl Janssen als auch Maier stellen fest, daß die Porenzonen bis zum Rand der Diffusionsbereiche reichen. Das bedeutet jedoch, daß die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode 4 zur Oberflächenbehandlung nicht ausreicht, die Porenzonen vollständig darzustellen.

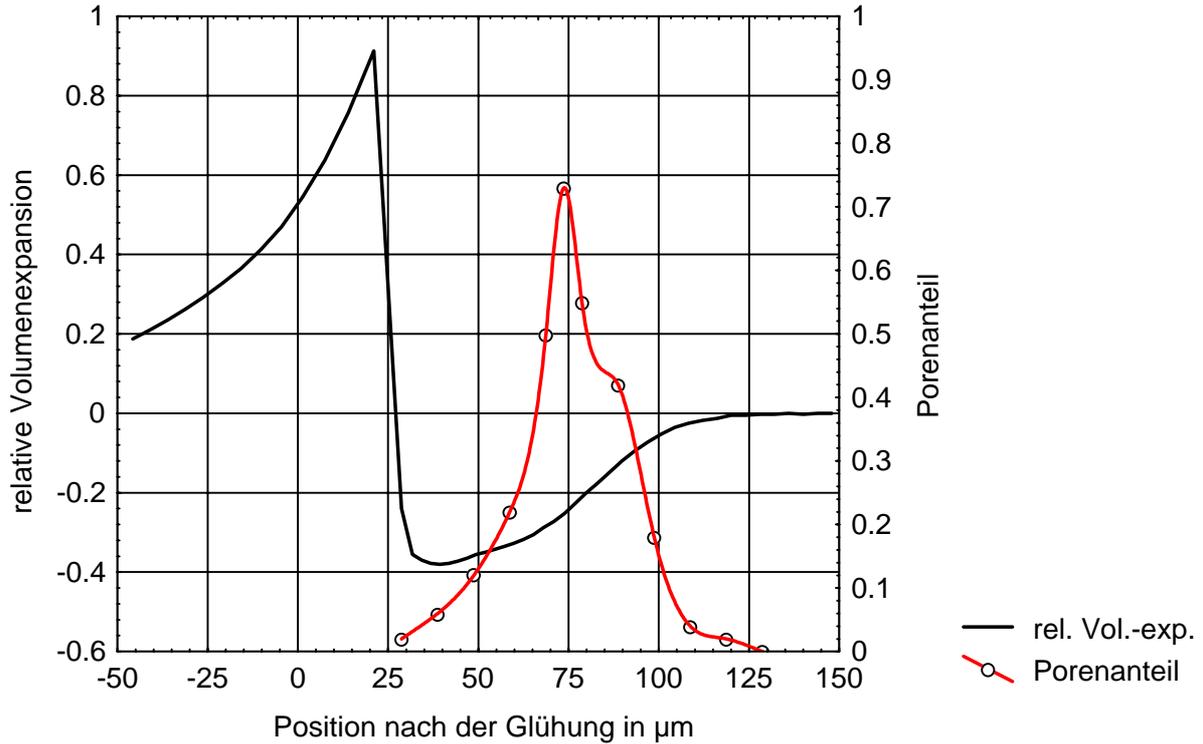


Abb. 9.14 Relative Volumenexpansion und gemessene Porenanteile in einer Gold/Silber-Diffusionsprobe nach 1645 min bei 750°C. Berücksichtigt sind alle Volumenänderungen, auch diejenigen, die sich durch die Verschweißung ergeben haben. Porenanteile nach Janssen /48/.

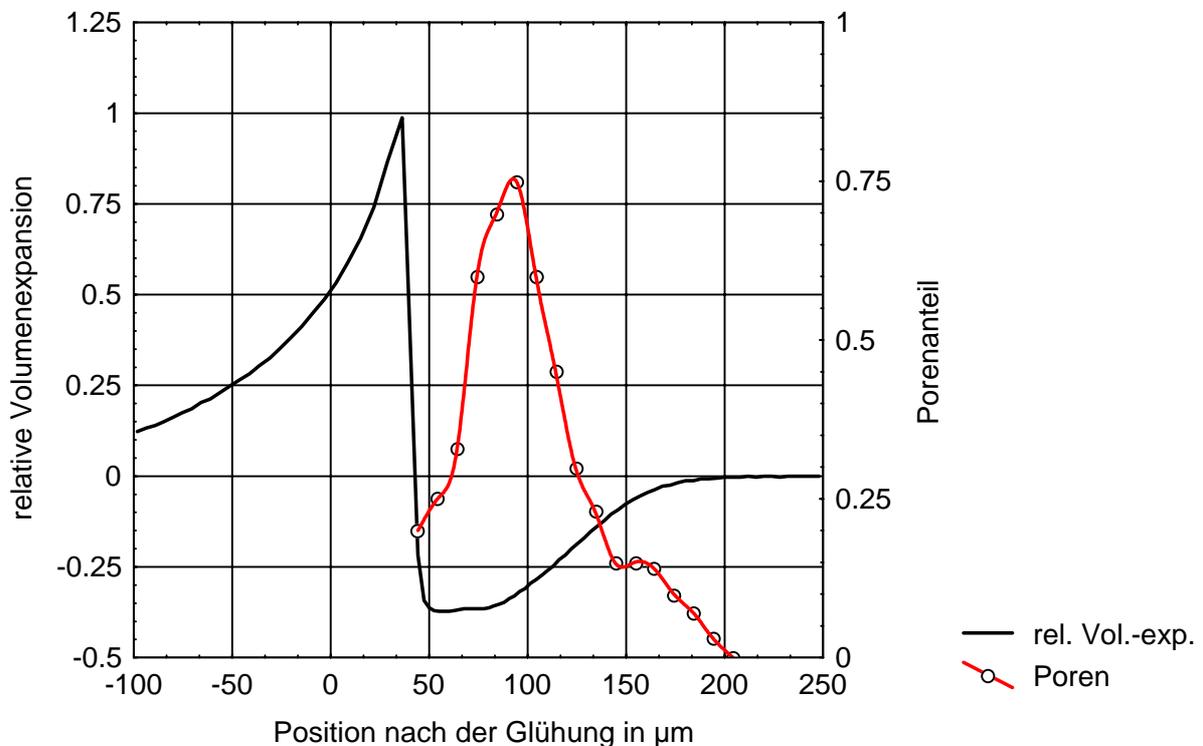


Abb. 9.15 Relative Volumenexpansion und gemessene Porenanteile in einer Gold/Silber-Diffusionsprobe nach 1645 min bei 807°C. Berücksichtigt sind alle Volumenänderungen, auch diejenigen, die sich durch die Verschweißung ergeben haben. Porenanteile nach Maier /49/.

Bemerkenswert ist, daß alle Autoren über Porenanteile berichten, die signifikant über den Werten liegen, die laut Simulationsrechnungen erwartet werden dürfen. So berichten Seith und Kottmann /8/ über lokale Porenanteilen von mehr als 40% nach 98 Stunden Glühzeit bei 900°C. In den Arbeiten von Busch /51/, Janssen /48/ und Maier /49/ sind noch höhere lokale Porenvolumenanteile gemessen worden, sie lagen bei Glühzeiten von ca. 30 Stunden teilweise über 70%.

Für alle hier aufgeführten Messungen der Porenvolumen sind im Bereich maximalen Porenanteils die theoretischen Kontraktionen für den idealen Kirkendall-Effekt weit niedriger, als es die Porenmessungen erwarten lassen. Dagegen ist der gemessene Porenanteil am Ort maximaler Kontraktion relativ niedrig.

Wie in Abschnitt 5.7 bereits gezeigt wurde, kann der Effekt der Porenbildung außerhalb des Bereichs maximaler Kontraktion nicht mit der Reichweite der Leerstellen erklärt werden. Diese liegt in der Größenordnung von maximal 15 μm . Der Abstand zwischen simulierter maximaler Kontraktion und der Porenzone beträgt aber mehr als 40 μm . Eine Ursache könnte darin liegen, daß durch Kriechmechanismen ein Materialtransport in Richtung maximaler Kontraktion erfolgt. Dieser Materialtransport würde einen Leerstellentransport in entgegengesetzter Richtung bewirken; d.h., äußere Bereiche würden stärker mit Leerstellen übersättigt werden als es im idealen Fall angenommen werden kann. Aus Richtung der goldreichen Seite könnte Material aus der näheren Umgebung der ehemaligen Trennebene in diesen Bereich diffundieren. Dieser Effekt müßte dazu führen, daß Poren von der goldreichen Seite her aufgefüllt werden. Für diese Annahme spricht die Beobachtung von Janssen /48/, daß der Abstand der Trennebene zum Rand der Porenzone mit der Glühzeit zunimmt.

10. Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten numerischen und theoretischen Untersuchungen zu der Wanderung von Ebenen beiderseits der Trennebene einer binären Gold-Silber-Probe erbrachten keinen Hinweis darauf, daß sich die Wanderungsrichtungen von Markierungen, die fest mit dem Kristallgitter der Metallegierung verbunden sind, an den Rändern der Diffusionszone umkehren können. Die Vermutung von Heumann, daß Abweichungen von den Gleichgewichtsleerstellenkonzentrationen zu den von Walther und Grundhoff beobachteten Umkehrungen der Wanderungsbewegungen an den Rändern der Diffusionszonen führen können, konnten nicht bestätigt werden. Weder die berechneten Leerstellenkonzentrationen noch die Berücksichtigung einer endlichen Reichweite der Leerstellen lassen den Schluß zu, daß lokale Abweichungen von der Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen derartige Effekte hervorrufen können.

Es ist seit langem bekannt, daß in Systemen, in denen der Kirkendall-Effekt beobachtet wird, Expansionen und Kontraktionen von Volumenelementen fast ausschließlich in Diffusionsrichtung erfolgen. Mit den im Rahmen der theoretischen Untersuchungen aufgestellten Gleichungen können diese Expansionen und Kontraktionen durch relative Expansionsgeschwindigkeiten ausgedrückt werden. Diese lassen sich mit relativen Expansions- bzw. Kontraktionsgeschwindigkeiten in Beziehung setzen, die ihrerseits durch mechanische Spannungen entstehen. Die Ursache dieser Spannungen sind ungleiche Diffusionsströme. Voigt /22/ hat die Entstehung dieser Spannungen eingehend untersucht. Geht man von einem extrem anisotropen Verhalten aus, so kann gezeigt werden, daß das Nabarro-Herring-Kriechen der wesentliche Mechanismus ist, der den Abbau dieser Spannungen bewirkt. Bei Gold/Silber-Proben, die bei 900°C geglüht werden, kann man annehmen, daß Bereiche, die mehr als 150 µm von der ehemaligen Trennebene entfernt liegen, fast ausschließlich Nabarro-Herring-Kriechen auftritt. In der Umgebung der ehemaligen Trennebene wird nach einer Glühzeit von ca. 5h dieser Mechanismus zumindest dominierend werden.

Durch plastische Verformungen kann auch die Leerstellenkonzentration beeinflußt werden. Schlipf äußerte die Annahme, daß durch die Zunahme der Leerstellenkonzentration durch plastische Verformungen an den Rändern der Diffusionszonen die von Walther und Grundhoff beobachteten Umkehrungen der Wanderungsbewegungen verursacht sein könnten. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Betrachtungen haben jedoch ergeben, daß Abwei-

chungen von den Gleichgewichtskonzentrationen der Leerstellen, die durch plastische Verformungen verursacht werden, die Umkehrungen an den Rändern nicht erklären können.

Die experimentellen Untersuchungen, bei denen besonderes Augenmerk auf die Ränder der Diffusionszonen gelegt worden ist, konnten zudem die von Walther berichteten Beobachtungen an den Rändern der Diffusionszonen nicht bestätigen. Es deutet sich vielmehr an, daß die Dickenzunahme der Silberfolien am Rand der silberreichen Diffusionszone mit der Vorgeschichte der Folien zusammenhängt. Versuche haben gezeigt, daß die Maßänderungen nicht diffusionsinduziert sind. Sie treten auch dann auf, wenn keine Golddiffusion stattfindet. Bei der Glühung von Proben, die ausschließlich aus Silber inklusive Silberfolien gefertigt wurden, kann beobachtet werden, daß die Folien an Dicke zunehmen. Die Größenordnung der Dickenzunahme ist vergleichbar mit der von Walther beobachteten Dickenzunahme von Silberfolien am Rand der silberreichen Diffusionszone. Von ähnlichen Ergebnissen konnte auch Dieringa /52/ berichten, der Folienuntersuchungen am System Nickel/Kupfer durchgeführt hat. Auch er konnte zeigen, daß Kupferfolien, die durch Kaltverformung hergestellt worden sind, nach Glühungen vergleichbare Maßänderungen aufweisen, wie sie von Grundhoff /12/ beobachtet worden sind.

Die Porenbildung auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente - im System Gold/Silber ist dies Silber – wird in der Literatur zumeist dadurch erklärt, daß die überschüssigen Leerstellen in diesem Gebiet nicht nur an Versetzungen vernichtet werden sondern auch an Mikroporen kondensieren. Ein Vergleich von experimentell ausgemessenen Porenzonen mit theoretisch ermittelten relativen Kontraktionen im silberreichen Gebiet zeigt allerdings, daß der Bereich maximaler theoretischer Kontraktion nicht mit dem Maximum der Porenvolumina übereinstimmt. Das Maximum der Porenvolumina liegt z.B. nach 30h Glühzeit bei 900°C mit ca. 100 µm doppelt soweit von der Trennebene im silberreichen Gebiet entfernt als es die theoretischen Berechnungen erwarten lassen. Vergleichbare Ergebnisse zeigen sich auch bei niedrigeren Glühtemperaturen.

Das Maximum der Porenzone liegt bei allen durchgeführten Messungen weiter von der Trennebene entfernt als es die theoretischen Ergebnisse erwarten lassen. Die Diskrepanz zwischen theoretischen Berechnungen und experimentellen Befunden könnte damit zusammenhängen, daß durch Nabarro-Herring-Kriechen die Diffusion im zentralen Bereich in der Umgebung der Trennebene gehemmt, am Rand der silberreichen Diffusionszone dagegen be-

schleunigt wird. Dieser Effekt könnte dazu führen, daß die Porenzone in die Richtung der silberreichen Probenzone verschoben wird.

11. Literaturverzeichnis

- /1/ E.O. Kirkendall, *Trans A.I.M.E.*, 147 (1942), 104
- /2/ A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall, *Trans A.I.M.E.* 171 (1947) 130
- /3/ H. Braune, Über Diffusion in Mischkristallen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 110 (1924) 147
- /4/ C. Zener, Ring Diffusion in Metals, *Acta Cryst.* 3 (1950) 346
- /5/ C. Wagner, W. Schottky, Theorie der geordneten Mischphasen, *Zeitschrift für physikalische Chemie B*, 11 (1930) 163
- /6/ L.S. Darken, *Trans A.I.M.E.* 175 (1948) 184
- /7/ C. Matano, *J. Phys. Japan* 8 (1933) 109
- /8/ W. Seith, A. Kottmann, *Z. angew. Chem.* 64 (1952) 379
- /9/ R. Resnick, R.W. Balluffi, *Trans A.I.M.E.* 203 (1955) 1004
- /10/ F.J.J. van Loo, *Sc. Sintering* 11 (1979) 9
- /11/ Th. Heumann, G. Walther, *Z. Metallkunde.* 48 (1957) 151
- /12/ Th. Heumann, K.J. Grundhoff, *Z. Metallkunde* 63 (1972) 173
- /13/ K.J. Grundhoff, Diplomarbeit, Universität Münster, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, (1959)
- /14/ J. Schlipf, *Acta Met.*, 14 (1966) 877
- /15/ J. Schlipf, *Z. Metallkunde*, 59 (1968) 708
- /16/ J. Schlipf, *Acta Met.*, 21 (1973) 435
- /17/ Th. Heumann, *Diffusion in Metallen*, Springer-Verlag (1992)
- /18/ M.A. Krishtal, S.G. Prasolov, *Phys. Met. Metall.* 72 (1991) 123
- /19/ J. Levasseur, J. Philibert, *C.R. Acad. Sci.*, C264 (1967) 277
- /20/ C. Monty, Thesis, Universite Paris-Sud, Orsay (1972)
- /21/ Y.Iijima, K. Hirano, M. Kikuchi, *Trans. Japan Institute of Metals*, 23, No. 1 (1982) 19
- /22/ R. Voigt, V. Ruth, *Scripta Materialia*, 39 (1998) 631
- /23/ A. Kern, Dissertation, C.v.O. Universität Oldenburg, Fachbereich Physik, (2000)
- /24/ M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill (1958), New York, St. Louis, etc.
- /25/ W.C. Mallard, A.B. Gardner, R.F. Baß, L.M. Slifkin, *Phys. Rev.* 129 (1963) 617
- /26/ R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Andersen, K.K. Kelly, in „Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys“, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1963) 476

- /27/ J.R. Manning, Acta Met., 15 (1967) 817
- /28/ R. Voigt, Dissertation, Universität Oldenburg (1998)
- /29/ R. Schmidt, Ausscheidungsphänomene in Werkstoffen, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1991)
- /30/ G.E. Dieter, Mechanical Metallurgie, S. 173, McGraw-Hill, New York, St. Louis, etc. (1986)
- /31/ J. Bardeen, C. Herring, Diffusion in Alloys and the Kirkendall-Effect, in "Imperfections in Nearly Perfect Crystals", Eds. W. Shockley et al., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1952)
- /32/ H.J. Frost, M.F. Ashby, Deformationmechanism Maps, Pergamon Press, Oxford, (1982)
- /33/ J.Weertman, J.Mech. Phys. Solids, 4 (1956) 230
- /34/ J.Weertman, Trans. AIME 218 (1960) 207
- /35/ J.Weertman, Trans. AIME 227 (1963) 1475
- /36/ R.L. Coble, J.Appl. Phys. 34 (1963) 1679
- /37/ C. Herring, J.Appl. Phys. 21 (1950) 437
- /38/ R. Raj, M.F. Ashby, Met.Trans. 2 (1971) 1113
- /39/ J. Philibert, Atom Movements Diffusion and Mass Transport in Solids, Les Editions de Physique, Les Ulis, (1991)
- /40/ W. Walter, Gewöhnliche Differentialgleichungen, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1992)
- /41/ Landolt Bernstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Transportphänomene I (Viskosität u. Diffusion) / hrsg. von Klaus Schäfer, Springer-Verlag, Berlin, 1969
- /42/ D. Hull, Introduction of Dislocation, S136, Pergamon Press, (1965)
- /43/ F. Frerichs, Defect and Diffusion Forum 143-147 (1997) 495
- /44/ G. Petzow, Metallographisches Ätzen, Gebrüder Bornträger, Stuttgart, (1976)
- /45/ W. Schatt, Pulvermetallurgie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1988)
- /46/ W. Schatt, Einführung in die Werkstoffwissenschaften, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1987)
- /47/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Hrsg. vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie d. Max-Planck-Ges. zur Förderung d. Wissenschaften, Silber, Springer-Verlag, Berlin, (1972)

- /48/ S. Janssen, Diplomarbeit, C.v.O. Oldenburg, Fachbereich Physik, (1997)
- /49/ A. Maier, Diplomarbeit, C.v.O. Oldenburg, Fachbereich Physik, (1998)
- /50/ K.J. Grundhoff, Dissertation, Universität Münster, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, (1962)
- /51/ R. Busch, Dissertation, Universität Oldenburg, Fachbereich Physik, (1989)
- /52/ H. Dieringa, Diplomarbeit, C.v.O. Oldenburg, Fachbereich Physik, (1998)
- /53/ L.S. Darken, Trans. AIME 150 (1942) 157

Lebenslauf

Name:	Frerichs	
Vorname:	Friedhelm	
Geburtsdatum:	22.05.1961	
Geburtsort:	Utarp, Landkreis Wittmund	
Familienstand:	verheiratet, seit dem 19.10.1988 mit Christiane Frerichs geb. Zimmer	
Kind:	Jakob Frerichs, geb. am 26.12.1999	
Staatsangehörigkeit:	deutsch	
Schulbildung:	08.1968 bis 07.1972	Grundschule in Utarp
	08.1972 bis 07.1978	Carl-Gittermann-Realschule in Esens, Erweiterter Sekundarabschluß I
	08.1978 bis 05.1981	Niedersächsisches Internatsgymnasium in Esens (Oberstufe)
	21.05.1981	Abitur
Zivildienst:	06.1981 bis 09.1982	Tagesbildungsstätte der Lebenshilfe in Norden
Studium:	10.1982 bis 07.1991	Diplom-Physik an der Universität Oldenburg
	12.07.1991	Diplom, Thema der Diplomarbeit: Die Entwicklung eines Meß- und Auswerteverfahrens zur Untersuchung des Kirkendall-Effektes im gesamten Konzentrationsbereich von Diffusionsproben
	10.93 bis 06.99	Lehramt Mathematik und Physik für das Gymnasium
	28.06.1999	1. Staatsprüfung
Berufstätigkeit:	10.1991 bis 01.1995	Projektleiter beim Bildungswerk der Niedersächsischen Wirtschaft in Nordenham
	02.1995 bis 01.1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik der Universität Oldenburg
	05.2000 bis 05.2001	Vorbereitungsdienst für das Lehramt an Gymnasien
	seit 05. 2001	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstofftechnik in Bremen

Erklärung gemäß §8(2) der Promotionsordnung

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 8.07. 2001