

**Über eine Theorie der Entstehung von Oberflächenverformungen
an Diffusionsproben im Zusammenhang mit dem Kirkendall-Effekt**

Vom Fachbereich Physik der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

Reimar Voigt
geb. am 07.08.1960
in Gummersbach

Erstreferent: Prof. Dr. Volker Ruth

Korreferent: Prof. Dr. Gottfried Heinrich Bauer

Tag der Disputation: 04.12.1998

Inhaltsverzeichnis

	Liste der wichtigsten verwendeten Bezeichnungen	3
1.	Einleitung	5
2.	Problemstellung	11
3.	Der experimentelle Befund	12
3.1	Experimentelle Methoden	12
3.2	Ergebnisse	13
4.	Erweiterung der 2. Darkenschen Gleichung	18
4.1	Die 2. Darkengleichung in ihrer heutigen Form	18
4.2	Die erweiterte 2. Darkengleichung	22
4.3	Vereinfachung für annähernd konstante Molvolumina	25
5.	Ein neuer Ansatz zur Erklärung lateraler Volumenänderungen verursacht durch Diffusion	28
5.1	Innere Volumenänderungen während des Diffusionsvorganges	28
5.2	Durch unausgeglichene Diffusionsströme hervorgerufene Verzerrungs- und Spannungsfelder	37
5.3	Bestimmung der Dicke einer oberflächennahen Schicht mit isotropen Volumenänderungen	43
5.4	Die geschwindigkeitsbestimmende Funktion $\rho(x, t)$	49
6.	Die Computersimulation	53
6.1	Die Simulationsmethode	53
6.2	Simulation der Konzentrationsverteilungskurven des Systems Au-Ag	56
6.2.1	Vorgaben für die Simulation der Konzentrationsverteilungs- kurven des Systems Au-Ag	56

6.2.2 Vergleich der Simulationen mit dem Experiment	61
7. Abschätzung von Oberflächenprofilen aus der Simulation	66
7.1 Berechnung der Funktion $\rho(x, t)$	66
7.2 Berechnung der Oberflächenprofile	69
7.3 Berechnung der Wachstumskoeffizienten	73
7.4 Diskussion der Ergebnisse	76
8. Zusammenfassung	84
9. Anhang A	85
10. Anhang B	86
11. Literaturverzeichnis	89

Liste der wichtigsten verwendeten Bezeichnungen

In dieser Liste sind die Bezeichnungen aufgeführt, die auch außerhalb des Kapitels, in dem sie definiert werden, wiederholt verwendet werden.

A_b	Querschnittsfläche des Wulstes
A_g	Querschnittsfläche des Grabens
α	Isotropiefaktor
α_i	Isotropiefaktor der Raumrichtung i
b_b	Steigung des Wulstflächenwachstums
b_g	Steigung des Grabenflächenwachstums
c	Gesamtteilchenkonzentration
c_i	Konzentration der Komponente i
D_i	individueller Diffusionskoeffizient der Komponente i
D_i^*	Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente i
\tilde{D}	gemeinsamer oder chemischer Diffusionskoeffizient
D_i^0	vorexponentieller Faktor der Komponente i
δ	Breite der Übergangszone von isotropen zu anisotropen Volumenänderungen
f_0	Korrelationsfaktor der Selbstdiffusion im reinen Kristall
j^i	Diffusionsstrom der Komponente i
$j_x(x, t)$	Netto-Diffusionsfluß an der Stelle x zur Zeit t
k	Boltzmannkonstante
μ	Schubmodul
$\dot{n}(x, t)$	lokale Änderung der Atomanzahl pro Einheitsvolumen
N_i	Molenbruch der Komponente i
ΔN_{Au}	anfängliche Goldkonzentrationsstufe der beiden Diffusionsprobenhälften
\bar{N}_{Au}	die mittlere Goldkonzentration der beiden Diffusionsprobenhälften
$\Omega(c_A)$	mittleres Atomvolumen bei der lokalen Konzentration c_A
Φ	thermodynamischer Faktor
R	Gaskonstante
$\rho(x, t)$	Funktion des lokalen und momentanen Diffusionsverhaltens des Systems (Gleichung (54))

σ_{crit}	kritische Schubspannung
t	Zeit
T	Temperatur
v_K	Wanderungsgeschwindigkeit der Trennebene
x	Koordinate des festen Koordinatensystems
x'	Koordinate des zeitlich veränderlichen Koordinatensystems
\tilde{x}	Koordinate des bewegten Koordinatensystems
x_K	x-Koordinate der Trennebene
Δx_K	Kirkendallverschiebung
y	Koordinate senkrecht zur Diffusionsrichtung und zur Probenoberfläche
y_c	maximale Tiefe, aus der Beiträge zur Oberflächenverformung erwartet werden

1. Einleitung

Der erste Ansatz zur Beschreibung der Diffusion in einem kristallinen Festkörper mittels eines Leerstellenmodells wurde im Jahr 1924 von Frenkel vorgestellt [1]. Er nahm an, daß die Atome im Kristallgitter um ihre Gleichgewichtslagen schwingen und dabei mit einer Wahrscheinlichkeit p in der Lage sind, von ihrem momentanen Gitterplatz auf einen benachbarten freien Gitterplatz zu springen. 1926 präziserte er dieses Modell und erweiterte es um folgende Annahmen, die für den heutigen Betrachter eine Mischform aus Zwischengitter- und Leerstellendiffusionsmodell darstellen [2]:

- Ein Atom kann im Kristallgitter einen normalen Gitterplatz oder einen Zwischengitterplatz einnehmen und schwingt um diese Gleichgewichtsposition.
- Ein Atom kann seinen regulären Gitterplatz verlassen und auf einen Zwischengitterplatz springen (Dissoziation).
- Ein dissoziiertes Atom kann sich durch Sprünge auf Zwischengitterplätzen fortbewegen.
- Ein dissoziiertes Atom kann einen regulären freien Gitterplatz besetzen (Assoziation).
- Die durch die Dissoziation entstandenen freien Gitterplätze sind in der Lage, durch das Kristallgitter zu wandern bis sie wieder durch eine Assoziation besetzt werden.

Die theoretische Grundlage zur Berechnung der Anzahl der Fehlordnungsstellen in einem Mischkristall veröffentlichten Wagner und Schottky 1930 in einem Artikel zur Theorie der geordneten Mischphasen [3]. Aufgrund der Tatsache, daß man nicht in der Lage ist, vollständig stöchiometrisch zusammengesetzte Verhältnisse herzustellen, nahmen die genannten Autoren an, daß immer ein gewisser Anteil an Fehlordnungsstellen in einem geordneten Mischkristall vorliegt. Sie gaben erstmals eine Theorie an, mit der sich die Anzahl der Fehlstellen in einem Mischkristall berechnen läßt.

Huntington und Seitz bestimmten 1942 erstmals die Aktivierungsenergien für verschiedene Diffusionsmechanismen im System Cu-Ni . Sie verglichen die berechneten Aktivierungsenergien für Zwischengitter-, Leerstellen-, und direkten Platzwechselmechanismus mit den

experimentellen Werten der Aktivierungsenergie [4] und fanden nur für den Fall des Leerstellenmechanismus eine recht gute Übereinstimmung.

Die meisten in dieser Zeit diskutierten Diffusionsmodelle, die einen Leerstellenmechanismus beinhalten, gingen von einer gemeinsamen Grundannahme für den Diffusionsprozeß aus:

Die an einem Diffusionsprozeß beteiligten Konstituenten können sich in einem Kristallgitter nur mit jeweils gleichen Geschwindigkeiten bewegen, d.h. die Diffusionsströme im Kristallgitter sind ausgeglichen, und es findet keine lokale Veränderung der gesamten Atomanzahl statt.

Zweifel an dieser Annahme wurden erstmals 1942 von Kirkendall geäußert. Im System Kupfer- β -Messing beobachtete er eine Verschiebung der Schweißnaht zwischen den Konstituenten, die nur durch einen ungleichen Materiestrom der beiden Komponenten infolge verschiedener Diffusionsgeschwindigkeiten hervorgerufen worden sein konnte [5]. 1947 konnten Smigelskas und Kirkendall [6] die Wanderung der Trennebene in einem binären Diffusionssystem mit einem weiteren Experiment zweifelsfrei bestätigen; damit war die Annahme gleicher Diffusionsgeschwindigkeiten für die jeweiligen Komponenten A und B nicht mehr haltbar.

Darken stellte 1948 [7] eine Theorie zur Beschreibung der Trennebenenwanderung bei zwei verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten vor, die aber zunächst als zu phänomenologisch kritisiert wurde, da er keinerlei Angaben über einen anzunehmenden Diffusionsmechanismus machte. Erst nach weiteren Experimenten von Correa da Silva und Mehl [8], die sich auch mit anderen Systemen als Kupfer-Messing befaßten und die Ergebnisse von Smigelskas und Kirkendall bestätigten, wurde die Theorie von Darken allgemein akzeptiert. Die Darkensche Theorie mit ihren beiden nach dem Autor benannten Gleichungen wird bis heute zur Bestimmung der den Komponenten eines Diffusionssystems zuzuordnenden Diffusionskoeffizienten verwendet, worin ihre große Bedeutung begründet ist.

Bardeen und Herring führten 1952 [9] einen Korrelationsfaktor für die Sprungwahrscheinlichkeiten zwischen Leerstelle und Nachbaratomen ein, und Manning ergänzte die Darkensche Theorie in den sechziger Jahren durch einen Korrekturterm, der den Einfluß des Leerstellenstromes im Diffusionssystem berücksichtigt [10, 11]. Manning weist in der Schluß-

diskussion von [11] darauf hin, daß das Auftreten einer Porenzone und laterale Dimensionsänderungen von Diffusionsproben weitere Korrekturen der Darkenschen Gleichungen notwendig machen, sofern sich solche Effekte nicht unterdrücken lassen, bzw. nicht vernachlässigbar klein sind.

Die Bildung von Poren und die Dimensionsänderung von Diffusionsproben quer zur Diffusionsrichtung wurden schon vor der Entdeckung des Kirkendalleffektes von verschiedenen Autoren beobachtet.

Die älteste Erwähnung dieser Effekte stammt von Fraenkel und Houben aus dem Jahr 1921 [12]. Bei der Untersuchung von Gold-Silber-Diffusionsproben, die aus einem Goldklötzchen mit in der Mitte eingeschlagenem Silberstift bestanden, beobachteten sie nach der Diffusionsglühung auf der Goldseite einen "flachen, den Silberstift umfassenden kraterförmigen Wulst", und "an der ehemaligen Berührungsfläche eine verhältnismäßig tiefe Lücke". Diese Effekte erklärten die beiden Autoren mit den verschiedenen großen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien und sie wurden von ihnen nicht weiter untersucht. Da diese Oberflächenverformungen der Proben für ihre beabsichtigten Messungen störend waren, schliffen sie die Oberflächen jeweils soweit ab bis Wulst und Graben nicht mehr sichtbar waren.

Johnson berichtete 1942 von Durchmesseränderungen einer Gold-Silber-Diffusionsprobe in der Umgebung der Schweißnaht, erklärte diese aber durch Abdampfungseffekte auf der Silber- und Kondensationseffekte auf der Goldseite [13].

Nach der Entdeckung des Kirkendalleffektes 1947 wurde die Dimensionsänderung quer zur Diffusionsrichtung an Diffusionsproben verschiedener Systeme von einigen Autoren mit Hilfe von Präzisionslichtmikroskopen beobachtet und auch systematisch untersucht. Die Bildung eines Wulstes auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente einer Diffusionsprobe sowie die Bildung eines Grabens und einer Porenzone auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente wurde an verschiedenen Diffusionssystemen nachgewiesen und ausgemessen. Eine Übersicht über die Arbeiten, die diese Messungen und Beobachtungen enthalten, gibt Tabelle A1 im Anhang A.

Messungen jüngerer Datums werden in der Regel nicht mehr mit Mikroskopen sondern mit mechanischen bzw. optischen Abtastmethoden durchgeführt. Mechanische Abtastungen

der Oberflächenprofile mit der Abtastnadel eines Rauigkeitsmeßgeräts wurden an den Systemen Cu-Ni [14] und Au-Ag [15] durchgeführt. Ein Verfahren berührungsloser Messungen mit Hilfe eines Lasermeßsystems kam wenig später bei Untersuchungen am System Au-Ni [16] sowie bei der Analyse sehr dünner Diffusionsproben der Systeme Au-Ag und Cu-Ni [17] zur Anwendung.

Theoretische Ansätze zur Erklärung der senkrecht zur Diffusionsrichtung auftretenden Effekte folgten bald nach der Veröffentlichung der Arbeit von Smigelskas und Kirkendall. In den 50er Jahren, relativ kurz nach der Entdeckung der lateralen Begleiteffekte des Kirkendalleffektes, überwiegen die phänomenologischen Erklärungsansätze. Der Schwerpunkt liegt dabei zunächst auf der Erklärung der Entstehung der Poren auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente einer Diffusionsprobe. Die meisten Arbeiten in dieser Zeit orientieren sich an einem Modell, das Seitz [18] bzw. Balluffi mit verschiedenen Koautoren in mehreren Arbeiten entwickelt haben [19-22]. Sie favorisieren dabei die Möglichkeit, daß Poren, von geeigneten Keimen im Metall ausgehend, durch Aggregation von Leerstellen unter dem Einfluß von Spannungen und einer Leerstellenübersättigung wachsen können. Ein umstrittenerer Ansatz von Brinkman [23] greift ein schon 1947 im Diskussionsanhang zur Arbeit von Smigelskas und Kirkendall vorgeschlagenes Modell von Smith [24] wieder auf, das die Porenbildung auch ohne Überschußkonzentration von Leerstellen zuläßt. Smith nimmt an, daß fiktive Volumenelemente so lange schrumpfen, bis zwischen ihnen Risse entstehen, wie man sie von stark ausgetrockneten Lehmböden kennt. Diese Risse sollen nach Brinkman dann durch die bevorzugte Vernichtung von Leerstellen an ihren Rändern zu größeren Poren wachsen.

Arbeiten, welche neben der Porenbildung auch, oder ausschließlich, die Wulstbildung auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente einer Diffusionsprobe theoretisch behandeln, sind in dieser Zeit nur in kleinerer Anzahl veröffentlicht worden. Barnes schlägt einen Ansatz vor, der sowohl die Poren/Grabenbildung als auch die Wulstbildung mit der Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen erklären soll [25]: Wenn ein Kristallgitter nicht verformbar ist, erzeugt die Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen im Kristallgitter solange eine Erhöhung einer Druck- bzw. Zugspannung, bis ein Gleichgewicht erreicht ist, das die weitere Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen verhindert. Läßt man je-

doch eine plastische Verformung zu, so erhält man lokale Expansionen an den Stellen der Leerstellenerzeugung und Schrumpfungen an den Stellen der Leerstellenvernichtung. Diese Dimensionsänderungen erfolgen in den Richtungen, die diesen Änderungen den geringsten Widerstand entgegensetzen.

Bardeen und Herring versuchen 1952 die nicht-isotropen Volumenänderungen auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente mit unterschiedlich schnell wachsenden Versetzungsringen zu erklären [9]. Ein Versetzungsring in einer Ebene senkrecht zur Diffusionsrichtung kann in alle Richtungen senkrecht zur Diffusionsrichtung durch Klettern wachsen, ohne den Diffusionsbereich mit unausgeglichener Leerstellenkonzentration zu verlassen. Die so entstehenden eingeschobenen Gitterebenen tragen damit zur Verschiebung der Kirkendallebene bei. Ein Versetzungsring in einer Ebene parallel zur Diffusionsrichtung wird in seinem Wachstum parallel zu Diffusionsrichtung schnell stark gehemmt, da er beim Wachsen in diese Richtung den Bereich der unausgeglichener Leerstellenkonzentrationen verlassen muß. Die so entstehenden eingeschobenen Gitterebenen lassen also nur kleinere Volumenänderungen quer zur Diffusionsrichtung als bei der Kirkendallverschiebung zu.

Doo und Balluffi erklären die von ihnen beobachteten Volumenvergrößerungen in Cu-Zn-Diffusionsproben mit einem komplexeren Ansatz [26]. Sie unterscheiden zwischen einem Volumenzuwachs, der durch unausgeglichene Masseflüsse infolge ungleicher Diffusionsgeschwindigkeiten hervorgerufen wird, und einem kleineren Anteil, der auf die Veränderung der Gitterparameter durch den Einbau von Fremdatomen ins Wirtsgitter zurückzuführen ist. Die Anisotropie des Volumenwachstums erklären sie durch den in einem fiktiven Volumenelement senkrecht zur Diffusionsrichtung auftretenden Aufbau einer zweidimensionalen Druckspannung, die das Klettern der Versetzungen mit Richtung ihrer Burgersvektoren in Richtung der Druckspannungen verhindert. Über einen Vergleich der Geschwindigkeiten des Versetzungskletterns senkrecht zur Diffusionsrichtung und parallel zu ihr gelangen sie zu einer Abschätzung des Grades der Anisotropie der Volumenexpansionen. Doo und Balluffi berichten zudem, daß die an ihren Proben beobachteten Materialabgleitungen im Bereich der Diffusionszonen in den oberflächennahen Bereichen besonders stark waren.

Schlipf berechnet 1973 [27] die dreidimensionalen Änderungen eines fiktiven Volumenelementes und kommt zu dem Schluß, daß die Volumenänderungen in Diffusionsrichtung ungehindert stattfinden können, während sie senkrecht zur Diffusionsrichtung wegen einer

starken Kopplung der in Diffusionsrichtung benachbarten Volumenelemente behindert werden. Dieses Problem wird eingehender im Abschnitt 5.1 dieser Arbeit diskutiert. Das Phänomen der lateralen Volumenänderungen wird dadurch auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt, die Schlipf zu ca. $10^{-4}cm$ abschätzt. Unterhalb dieser Schicht werden radiale Zug- oder Druckspannungen aufgebaut, welche bis zum Erreichen der Fließgrenze des Materials monoton ansteigen. Sobald die Fließgrenze erreicht ist, werden die radialen Verrückungen durch plastisches Fließen in axiale Verrückungen umgewandelt, und tragen somit zusätzlich zur normalen axialen Kirkendallverschiebung in Diffusionsrichtung bei. In einer 1988 erschienenen umfassenderen Arbeit beschreibt Stephenson die Änderung des inneren Druckes in einem Diffusionssystem mit unausgeglichenen Diffusionsströmen [28]. Seine Ansätze beziehen sich auf amorphe Diffusionssysteme und auf kristalline Systeme mit Zwischengitter- und Leerstellendiffusion. Die Wulst- und Grabenbildung bzw. die Porenbildung wird allerdings nicht im Detail behandelt.

2. Problemstellung

Die Erklärung der Wulst- und Grabenbildung ist seit den oben beschriebenen Ansätzen in den 50er bis 70er Jahren nicht weiter verfolgt und ausgearbeitet worden. Messungen der sogenannten Profilformparameter von Busch [29] bei der Wulst- und Grabenbildung an Diffusionsproben reiner Komponenten zeigten, daß diese in der Regel einem parabolischen Zeitgesetz gehorchen und nach einem exponentiellen Gesetz des Arrheniustyps von der Temperatur abhängen. Die Entwicklung der Querschnittsflächen der Profile von Wulst und Graben folgen dagegen einem linearen Zeitgesetz. Messungen der Profilflächen an Au-Ag-Diffusionsproben mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen beider Teile des Diffusionsraumes ergaben, daß eine Abhängigkeit der Effekte von der initialen Konzentrationsstufe oder der initialen mittleren Konzentration der beiden Diffusionspartner sich nicht mit einfachen Gesetzen beschreiben läßt. Diese Schwierigkeiten führten zu der Annahme, daß für die Erklärung der Wulst- und Grabenbildung auch Materialeigenschaften, wie Elastizität und plastische Verformbarkeit, berücksichtigt werden müssen [30].

Ein Vergleich der Masseflüsse in und quer zur Diffusionsrichtung bei Au-Ag-Diffusionsproben mit unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen der Teilproben hat zudem gezeigt, daß Darkens idealisierte Beschreibung des Kirkendalleffektes für die Betrachtung dünner Diffusionsproben durch einen schon von Manning geforderten Zusatzterm ergänzt werden muß [31].

Die vorliegende Arbeit soll zu diesen Problemen folgende Beiträge liefern:

- Die Einschätzung von Manning [11], daß die Darkenschen Gleichungen neben seinen Ergänzungen bei nicht vernachlässigbarer lateraler Probenverformung einer weiteren Korrektur bedürfen, wird überprüft, und ein Ergänzungsterm der 2. Darkenschen Gleichung wird hergeleitet, der diese Forderung erfüllt.
- Ein neuer theoretischer Erklärungsansatz für die Wulst- und Grabenbildung wird vorgestellt, der die Diffusionstheorie mit der linearen Elastizitätstheorie verbindet.
- Aus dieser Theorie werden mit Hilfe von Computersimulationen Oberflächenprofilkurven berechnet und mit experimentell gefundenen Profilen verglichen.

3. Der experimentelle Befund

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente vorgestellt und diskutiert, die zu der Annahme führten, daß für die Beschreibung der Wulst- und Grabenbildung Materialeigenschaften, wie Elastizität und plastische Verformbarkeit, berücksichtigt werden müssen. Diesen Eigenschaften entsprechen die Parameter Schubmodul μ und kritische Schubspannung σ_{crit} .

3.1 Experimentelle Methoden

Die Diffusionsexperimente wurden an zylinderförmigen Proben durchgeführt, deren Hälften aus unterschiedlichen Gold/Silber-Legierungen bestanden. Neben Gold- und Silberstangen mit einer nominellen Reinheit von 99.999% wurden Stangen von Gold/Silber-Legierungen mit 25, 50 und 75% Goldanteil zu den folgenden neun Diffusionsprobenpaaren kombiniert: 100/75, 100/50, 100/25, 75/50, 75/25, 75/0, 50/25, 50/0 und 25/0, wobei die Zahlen die anfängliche Goldkonzentration der Teilproben in At.% wiedergeben.

Für jedes Experiment wurde mit einer Diamantsäge von zwei zylinderförmigen Stangen unterschiedlicher Legierungszusammensetzung ein ca. 5 mm langes Stück abgeschnitten, dessen Stirnflächen geschliffen und poliert wurden. Anschließend wurden die beiden Teilstücke mit einem Druck von $1.22 \frac{N}{mm^2}$ bei einer Temperatur von 1123 K 45 Minuten lang unter Argon-Atmosphäre verschweißt. Die verschweißten Zylinder hatten einen Durchmesser von 5 mm und wurden entlang ihrer Längsachse in zwei Halbzylinder zerteilt. Die so entstandenen Schnittflächen wurden geschliffen und poliert und auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente der Probe wurde eine Markierungskerbe parallel zur Schweißebene in die Oberfläche gekratzt. Diese Kerbe diente als Referenzpunkt für die Messungen, hatte einen Abstand von ca. $600 \mu m$ von der Schweißebene, und lag somit außerhalb der Diffusionszone.

Das Oberflächenprofil der Diffusionsproben wurde mit der Diamantspitze eines modifizierten Rauigkeitstesters aufgenommen. Auf der Probenoberfläche wurden zehn Linien in Diffusionsrichtung abgefahren, die jeweils um $25 \mu m$ parallel gegeneinander ver-

setzt waren. Aus diesen Profillinien wurde das mittlere Oberflächenprofil durch Mittelung bestimmt. Die Probenoberflächen wurden jeweils nach 100, 400, 900, ...8100 Minuten Gesamtglühzeit vermessen. Diese Zeitvorgaben wurden in Erwartung eines parabolischen Zeitgesetzes für die diffusionsbedingten Effekte gewählt.

Die Diffusionsglühungen wurden unter Argon-Atmosphäre bei einer Temperatur von 1081 K durchgeführt. Eine detailliertere Beschreibung der Probenpräparation, Messung und Auswertung findet sich in [30].

3.2 Ergebnisse

Für eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse ist es notwendig, die betrachteten Konzentrationsbereiche durch zwei voneinander unabhängige Parameter, die Differenz der anfänglichen Goldkonzentrationen der beiden Probenhälften (dargestellt als Molenbrüche)

$$\Delta N_{Au} = N_{Au}^{+\infty} - N_{Au}^{-\infty} \quad (1)$$

und die mittlere Konzentration

$$\bar{N}_{Au} = \frac{N_{Au}^{+\infty} + N_{Au}^{-\infty}}{2} \quad , \quad (2)$$

zu beschreiben.

ΔN_{Au} definiert die Höhe der anfänglichen Konzentrationsstufe und \bar{N}_{Au} die mittlere Konzentration der beiden Probenhälften.

Die Bilder 3.1a bis 3.1d zeigen die Oberflächenprofile der vier Diffusionspaare mit einem anfänglichen Goldkonzentrationsunterschied $\Delta N_{Au} = 0.25$ nach jeweils neun verschiedenen Glühzeiten. In den Bildern 3.2a und 3.2b sind zwei Sätze von Oberflächenprofilen von Diffusionspaaren mit $\Delta N_{Au} = 0.75$ dargestellt, deren \bar{N}_{Au} -Werte mit denen von Bild 3.1b bzw. 3.1c identisch sind. Ein Vergleich der entsprechenden Profilkurven zeigt, daß bei gleichem \bar{N}_{Au} -Wert die Effekte in Systemen mit größerer anfänglicher Konzentrationsstufe erwartungsgemäß stärker sind als in denen mit kleinerer Stufe.

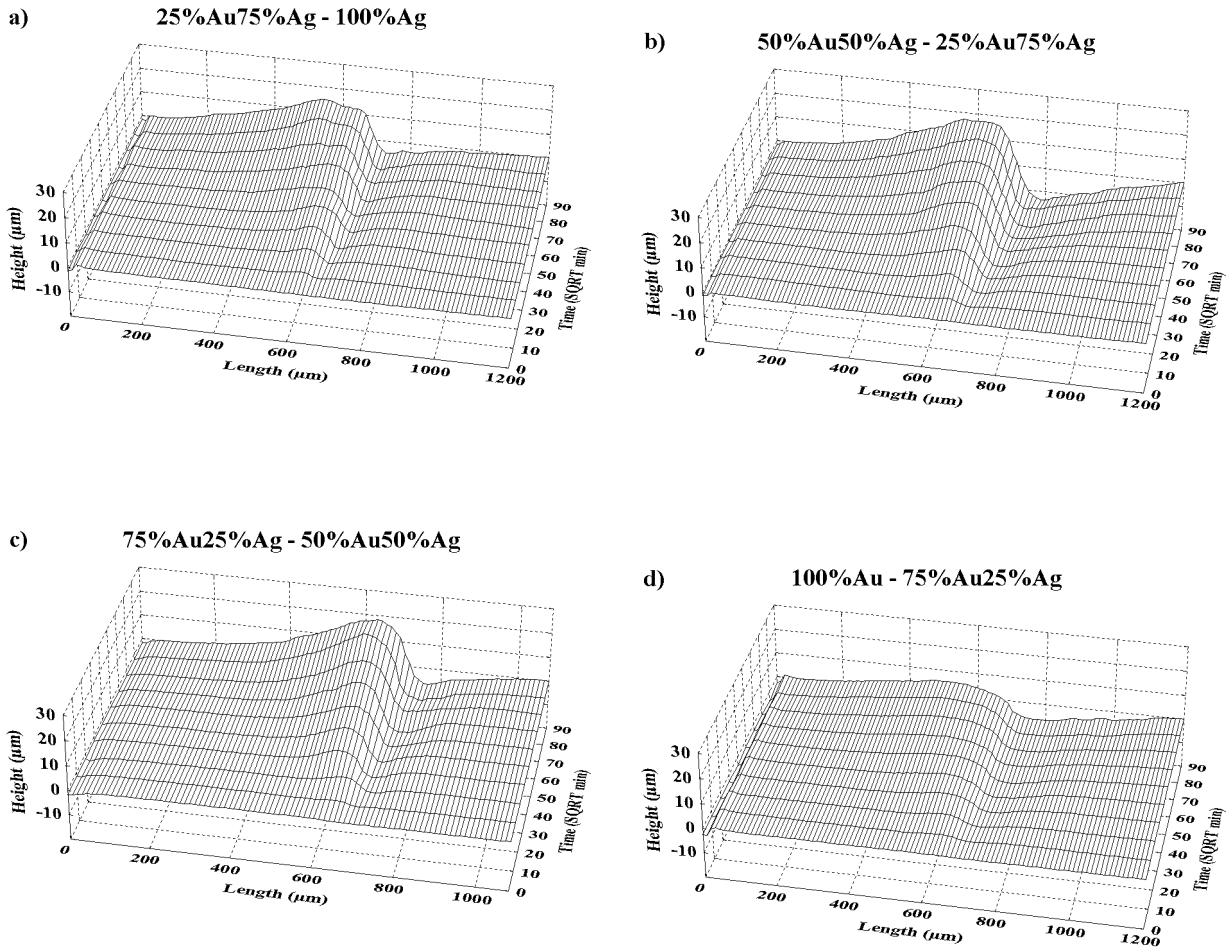


Bild 3.1 Oberflächenprofile von Au-Ag-Legierungen nach verschiedenen Glühzeiten ($\Delta N_{Au} = 0.25$)

Die weiteren drei Profilkurvensätze entsprechen einer anfänglichen Konzentrationsstufe von $\Delta N_{Au} = 0.5$ und sind in den Bildern 3.3a bis 3.3c wiedergegeben. Die Bilder 3.1 bis 3.3 und Teile der Auswertung wurden bereits veröffentlicht [30]. Das schon in einer anderen Arbeiten [29] beobachtete Zeitgesetz für die Entwicklung der Oberflächenkonturänderungen kann auch für die hier untersuchten Gold/Silber-Legierungsproben bestätigt werden: Die Querschnittsflächen von Wulst und Graben, $A_b(t)$ und $A_g(t)$, wachsen beide linear mit der Zeit

$$A_{b,g}(t) = b_{b,g} \cdot t \quad . \quad (3)$$

Die Steigungen b_b und b_g können aus einer linearen Regression der A_b - und A_g - Werte in Abhängigkeit von der Glühzeit ermittelt werden. Die Parameter b_b und b_g stellen ein

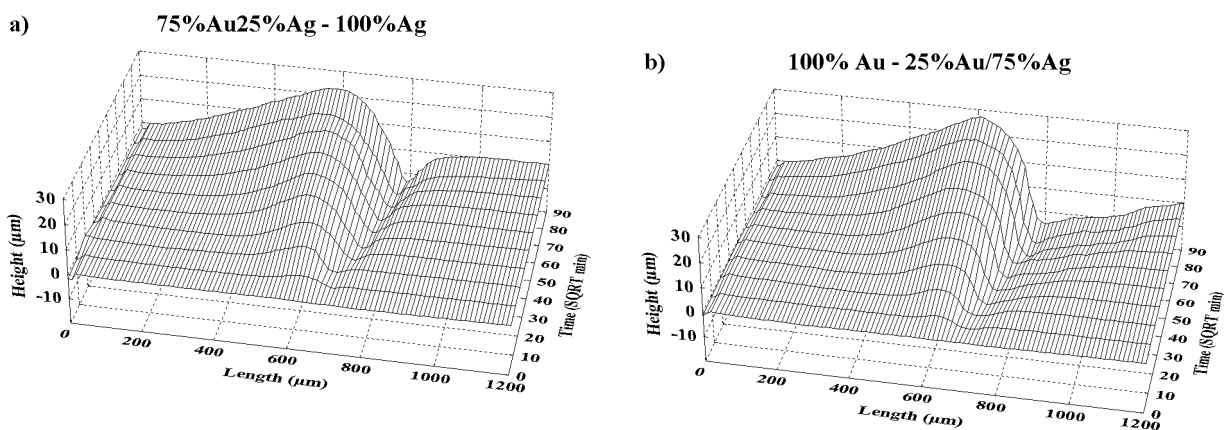


Bild 3.2 Oberflächenprofile von Au-Ag-Legierungen nach verschiedenen Glühzeiten ($\Delta N_{Au} = 0.75$)

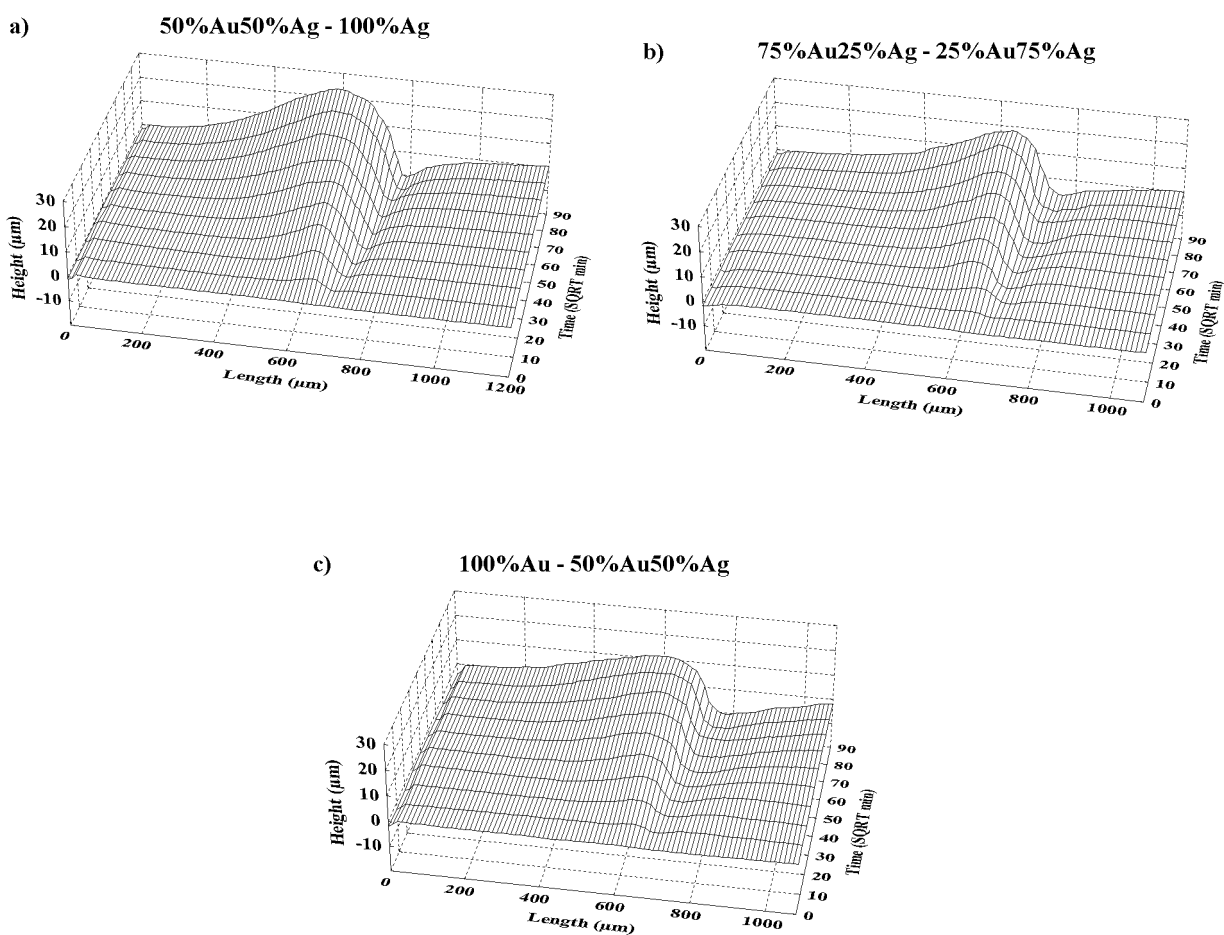


Bild 3.3 Oberflächenprofile von Au-Ag-Legierungen nach verschiedenen Glühzeiten ($\Delta N_{Au} = 0.50$)

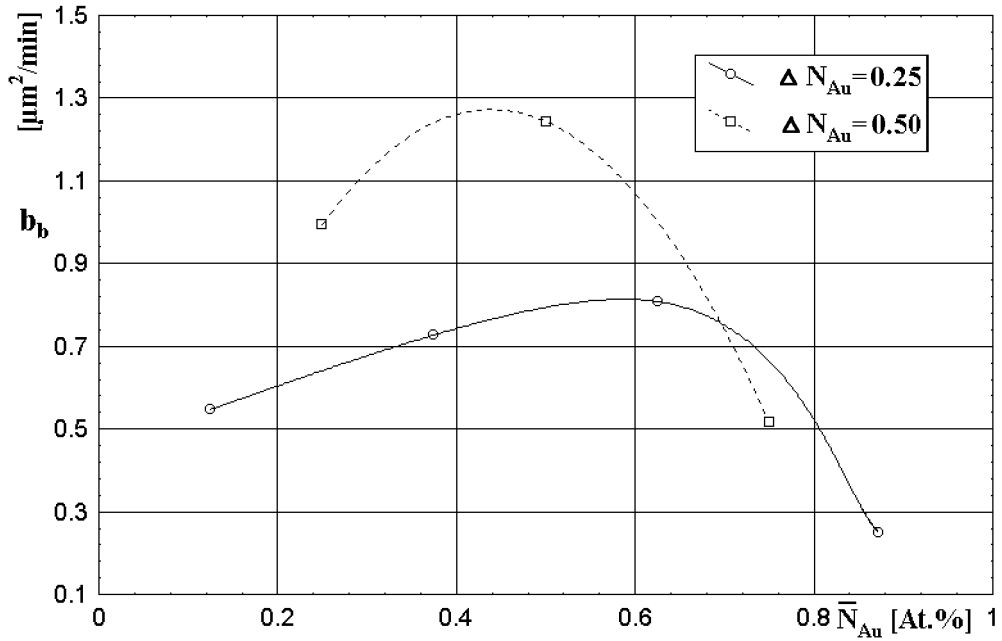


Bild 3.4 Die Steigungen b_b der Au-Ag-Legierungen mit $\Delta N_{Au} = 0.25$ und $\Delta N_{Au} = 0.5$

$Nr.$	\bar{N}_{Au}	ΔN_{Au}	$b_b \left[\frac{\mu m^2}{min} \right]$	$b_g \left[\frac{\mu m^2}{min} \right]$
1	0.125	0.25	0.548	0.089
2	0.25	0.50	0.994	0.125
3	0.375	0.25	0.728	0.376
4	0.375	0.75	1.038	0.158
5	0.50	0.50	1.243	0.345
6	0.50	1.00	1.159	0.208
7	0.625	0.25	0.808	0.231
8	0.625	0.75	1.238	0.454
9	0.75	0.50	0.516	0.280
10	0.875	0.25	0.250	0.231

Tabelle 1: Wachstumskoeffizienten b_b für den Wulst und b_g für den Graben. Ergebnisse von Busch [34] sind mit aufgeführt (Nr. 6).

Maß für die Effekte des Wulst- und Grabenwachstums dar und sind in Tabelle 1 in der dritten und vierten Spalte aufgelistet. Die Tabelle enthält zusätzlich zu den Werten der neun untersuchten Legierungssysteme die mit dem gleichen Meßverfahren erhaltenen Werte einer 100/0 Diffusionsprobe (mit $\bar{N}_{Au} = 0.50$ und $\Delta N_{Au} = 1.00$) aus einer früheren Ar-

beit von Busch [34], die für die weitere Auswertung mitberücksichtigt werden. Die Daten für die Wulst- und die Grabenbildung werden getrennt voneinander betrachtet. Für eine bessere Veranschaulichung sind die Steigungen b_b der Diffusionspaare mit den anfänglichen Konzentrationstufe von $\Delta N_{Au} = 0.25$ und von $\Delta N_{Au} = 0.5$ (entsprechend den Bildern 3.1a-d und 3.3a-c) in Bild 3.4 gegen \bar{N}_{Au} aufgetragen. Die Kurve für $\Delta N_{Au} = 0.25$ hat ein Maximum zwischen $\bar{N}_{Au} = 0.375$ und 0.625 . Das Maximum der entsprechenden b_g -Werte liegt laut Tabelle ebenfalls bei etwa $\bar{N}_{Au} = 0.5$. Die Wulstentwicklung der Diffusionspaare mit einer Konzentrationsstufe von $\Delta N_{Au} = 0.5$ zeigt ein ähnliches Verhalten. Sie hat ein Maximum bei einem \bar{N}_{Au} -Wert von etwa 0.45 . Auch für diesen Wert von ΔN_{Au} verhalten sich die Steigungen b_g ähnlich wie die ihnen entsprechenden b_b -Werte. Die unterschiedlichen Verläufe der Steigungskoeffizienten für die zwei verschiedenen Werte von ΔN_{Au} bestätigen in qualitativer Form den Eindruck, den man den Bildern 3.1 bis 3.3 entnehmen kann, daß die Effekte für einen größeren Wert von ΔN_{Au} stärker ausfallen und daß bei gleichem ΔN_{Au} die Größen der Oberflächeneffekte sehr unterschiedlich sein können.

4. Erweiterung der 2. Darkenschen Gleichung

In diesem Kapitel wird die 2. Darkensche Gleichung in ihrer heutigen Form vorgestellt und eine Erweiterung hergeleitet, welche die nicht mehr vernachlässigbaren lateralen Massenströme berücksichtigt. Abschließend wird die erweiterte 2. Darkensche Gleichung unter der Annahme schwacher Konzentrationsabhängigkeit der Molvolumina weiter vereinfacht. Diese Ergebnisse wurden bereits in [31] veröffentlicht.

4.1 Die 2. Darkengleichung in ihrer heutigen Form

Basierend auf den Ergebnissen der Arbeit von Smigelskas und Kirkendall [6] liefert Darken 1948 eine Theorie, die für binäre Diffusionssysteme die Trennebenenwanderung bei unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten beschreibt [7]. Er setzt für die Komponenten A und B mit ihren jeweiligen Diffusionsflüssen j^A und j^B , Diffusionskoeffizienten D_A und D_B und Konzentrationen c_A und c_B jeweils das 1. Ficksche Gesetz an,

$$j^A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (4a)$$

$$j^B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (4b)$$

und entwickelt daraus die beiden als "Darkensche Gleichungen" bekannt gewordenen Beziehungen:

$$1. \quad \tilde{D} = N_B \cdot D_A + N_A \cdot D_B \quad , \quad (5)$$

wobei \tilde{D} der gemeinsame oder chemische Diffusionskoeffizient des Systems ist, der nach der Methode von Matano experimentell bestimmbar ist [35], und

$$2. \quad v_K = (D_A - D_B) \left(\frac{\partial N_B}{\partial x} \right)_{x_K} \quad . \quad (6)$$

Hier ist v_K die Wanderungsgeschwindigkeit der Trennebene, x_K ihre x-Koordinate und N_B der Molenbruch der Komponente B, für den gilt

$$N_B = \frac{c_B}{c} \quad . \quad (7)$$

Manning ergänzt in den sechziger Jahren die Darkenschen Gleichungen durch einen Korrekturterm [10, 11]. In Erweiterung des Anwendungsbereiches der Theorie des Korrelationseffektes auf die Diffusion in binären Legierungen, in denen Konzentrationsgradienten bestehen (d.h. in Legierungen, in denen keine der beiden Komponenten in starker Verdünnung vorliegt), berücksichtigt er einen als Folge unausgeglichener Diffusionsströme auftretenden sogenannten "Leerstellenwind" oder auch Leerstellenstrom. Mannings Grundannahme basiert darauf, daß unausgeglichene Diffusionsströme der beiden Komponenten in einer binären Legierung notwendigerweise einen der "schnelleren Komponente" entgegengerichteten Leerstellenstrom zur Folge haben müssen. Dieser Strom erhöht die Zahl der Diffusionssprünge, die ihm selbst entgegengerichtet sind, und erniedrigt die Zahl der Sprünge, die in seine eigene Richtung gehen. Diesen effektiven Änderungen der Zahl der Diffusionssprünge entsprechen Änderungen der individuellen Diffusionskoeffizienten

$$D'_A = D_A \cdot (1 + V_A) \quad (8a)$$

und

$$D'_B = D_B \cdot (1 - V_B) \quad . \quad (8b)$$

Die Terme V_A und V_B sind nach dem oben gesagten positiv, sofern D_A größer als D_B ist. Für die Berechnung der Terme werden von Manning die folgenden einschränkenden Bedingungen gemacht:

- a) Die Theorie geht in jedem Teilbereich der Legierung von einer statistischen Verteilung sowohl der Atome als auch der in der Legierung vorhandenen Leerstellen aus ("random alloy model"). Eine wie auch immer geartete Bindung einer Leerstelle zu den Nachbaratomen liegt also nicht vor.

- b) Die Platzwechselfrequenz einer Leerstelle mit einem Atom der Sorte A betrage ω_A , die mit einem der Sorte B ω_B . ω_A und ω_B sollen nur von der lokalen mittleren Zusammensetzung der Legierung, nicht jedoch von der besonderen Konfiguration der Anordnung von A- und B-Atomen in der Umgebung der einzelnen Leerstelle abhängen.
- c) Für die Platzwechselfrequenz ω von Leerstellen mit den Atomen der jeweiligen Umgebung wird ein Mittelwert

$$\omega = N_A \cdot \omega_A + N_B \cdot \omega_B \quad (9)$$

angenommen (wobei für ω_A und ω_B natürlich die Voraussetzung b) gilt).

- d) Für die lokale Leerstellenkonzentration wird ein durch die lokale mittlere chemische Zusammensetzung bestimmter Gleichgewichtswert angenommen; das heißt insbesondere, daß das Gleichgewicht nicht durch die auftretenden Leerstellenströme gestört wird. Lokale Übersättigungen von Leerstellenkonzentrationen werden also vernachlässigt.

Unter Berücksichtigung von a) bis d) erhält Manning für die Terme V_A und V_B folgenden allgemeinen Ausdruck:

$$V_i = \frac{2 \cdot N_i \cdot (D_A^* - D_B^*)}{M_0 \cdot (N_A \cdot D_A^* + N_B \cdot D_B^*)} \quad (10)$$

mit

$$M_0 = \frac{H_0}{\omega} \quad (11)$$

und

$$H_0 = \frac{2 \cdot f_0}{1 - f_0} \cdot \omega \quad (12)$$

Gleichung (12) wird bei Manning in der Form

$$f_0^{-1} = (H_0 + 2 \cdot \omega) \cdot H_0^{-1} \quad (13)$$

angegeben. f_0 ist der Korrelationsfaktor der Selbstdiffusion in einem reinen Kristall, der nur von der Kristallstruktur abhängt.

Mit den Ausdrücken (8) bis (13) erhält Manning die korrigierten Darkenschen Gleichungen

$$\tilde{D} = S \cdot \Phi \cdot (N_A \cdot D_B^* + N_B \cdot D_A^*) \quad (14)$$

und

$$v = f_0^{-1} \cdot \Phi \cdot (D_A^* - D_B^*) \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right) \quad (15)$$

mit

$$S = 1 + \frac{2 \cdot N_A \cdot N_B \cdot (D_A^* - D_B^*)^2}{M_0 \cdot (N_A \cdot D_B^* + N_B \cdot D_A^*) \cdot (N_A \cdot D_A^* + N_B \cdot D_B^*)} \quad (16)$$

Φ ist der von Darken eingeführte sogenannte thermodynamische Faktor [36]

$$\Phi = \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \quad (17)$$

der die einer direkten Messung im allgemeinen nicht zugänglichen individuellen Diffusionskoeffizienten D_i mit den nach der sogenannten Tracer-Methode meßbaren Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^* verknüpft

$$D_i = \Phi \cdot D_i^* \quad (18)$$

a_i ist dabei die Aktivität der Komponente i bei der jeweils vorliegenden Konzentration c_i ; für binäre Systeme sind bei gegebener chemischer Zusammensetzung die thermodynamischen Faktoren für beide Komponenten gleich, so daß in diesen Fällen auf eine Indizierung verzichtet werden kann.

Schon Manning weist in [11] darauf hin, daß das Auftreten einer Porenzone und laterale Dimensionsänderungen an Diffusionsproben weitere Korrekturen der Darkenschen Gleichungen notwendig machen.

Für das System Kupfer-Nickel konnten Barnes und Mazey [37] und für Einkristalle des Systems KCl-KBr Geguzin und Boiko [38] zeigen, daß sich eine Porenzone in der Diffusionszone vollständig unterdrücken läßt, wenn während der Diffusionsglühungen ein hydrostatischer Druck auf die Probe ausgeübt wird. Wählt man die Proben entsprechend groß, werden die lateralen Dimensionsänderungen immer eine vernachlässigbare Rolle spielen. Abschätzungen haben jedoch gezeigt [31], daß Mannings Forderung nach einer weiteren Ergänzung der Darkenschen Gleichungen bereits bei Probendicken von etwa 2.5 mm gerechtfertigt ist.

4.2 Die erweiterte 2. Darkengleichung

Die Wulst- und Grabenbildung im Bereich der Schweißnaht einer binären Diffusionsprobe ist von Busch und Ruth [15] als Massenfluß senkrecht zur Diffusionsrichtung interpretiert worden, der die unterschiedlichen Diffusionsströme der beiden Konstituenten teilweise kompensiert. Sie formulieren eine Gleichung für binäre Diffusionssysteme mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten ihrer Komponenten, welche die lokalen Massenkompensationsprozesse in meßbaren Größen beschreibt:

$$\dot{c}(x, t) \cdot A_S(x, t) \cdot \Delta x = \dot{V}_{||}(x, t) \cdot c(x, t) + \dot{y}(x, t) \cdot c(x, t) \cdot L_c(x, t) \cdot \Delta x + g_P(x, t) \cdot A_S(x, t) \cdot \Delta x \quad (19)$$

Die in Gleichung (19) gegebenen Größen beziehen sich auf eine senkrecht zur Diffusionsrichtung liegende Schicht mit der Dicke Δx an der Position x zur Beobachtungszeit t und werden wie folgt definiert:

$\dot{c}(x, t)$ ist die lokale Änderungsrate der Gesamtteilchenkonzentration $c(x, t)$ hervorgerufen durch die unausgeglichenen Diffusionsströme,

$A_S(x, t)$ ist die lokale Querschnittsfläche der Diffusionsprobe,

$L_c(x, t)$ ist ihr lokaler Umfang,

$\dot{V}_{||}(x, t)$ ist die lokale Expansions- bzw. Kontraktionsgeschwindigkeit der Schicht in Diffusionsrichtung,

$\dot{y}(x, t)$ ist die lokale vertikale Geschwindigkeit der Oberflächenkontur, welche die lokale Expansion bzw. Kontraktion der Diffusionsprobe senkrecht zur Diffusionsrichtung beschreibt, und

$g_P(x, t)$ ist die lokale Wachstumsrate des Porenvolumens, definiert durch die Anzahl der Leerstellen, die pro Einheitszeit und Einheitsvolumen zu Poren kondensieren.

$\dot{V}_{||}(x, t)$ läßt sich auch durch die lokale relative Expansions/Kontraktionsgeschwindigkeit

$$R(x, t) = \frac{1}{\epsilon} \cdot \left. \frac{d\epsilon}{dt} \right|_{x,t} \quad (20)$$

ausdrücken. Hier ist ϵ die momentane Dicke einer fiktiven Schicht an der Position x zur Beobachtungszeit t , die experimentell durch eine Folie der Dicke ϵ definiert werden kann. Da die lokale relative Expansions/Kontraktionsgeschwindigkeit mit $\dot{V}_{||}(x, t)$ durch die Beziehung

$$\dot{V}_{||}(x, t) = R(x, t) \cdot A_S(x, t) \cdot \Delta x \quad , \quad (21)$$

verknüpft ist, kann Gleichung (19) zu

$$\dot{c}(x, t) = c(x, t) \cdot R(x, t) + \frac{L_c(x, t)}{A_s(x, t)} \cdot \dot{y}(x, t) \cdot c(x, t) + g_P(x, t) \quad (22)$$

umgestellt werden. Folgt man der oben gegebenen Definition von $\dot{c}(x, t)$, so gilt die Beziehung

$$\dot{c}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \right] \quad (23)$$

für ein eindimensionales Diffusionssystem mit den individuellen Diffusionskoeffizienten der beiden Komponenten, D_A und D_B . Wenn wir annehmen, daß an jeder Position x die momentane Divergenz des gesamten Teilchenstromes sofort und vollständig durch lokale Volumenexpansionen- und kontraktionen und eventuell durch Porenbildung kompensiert wird, so erreicht $c(x, t)$ einen Gleichgewichtswert $c_S(N_A)$, der jedoch von der jeweiligen lokalen chemischen Zusammensetzung der Legierung abhängt, die durch den Molenbruch N_A definiert wird. Für eine bekannte Abhängigkeit des Molvolumens einer Legierung aus A- und B-Atomen von der Konzentration können beide Konzentrationgradienten aus

Gl. (23) durch den lokalen Gradienten des Molenbruchs der Komponente A ausgedrückt werden. Wenn man weiterhin die Konzentrationsabhängigkeit von $c_S(N_A)$ berücksichtigt, so erhält man mit den Gleichungen (22) und (23) die lokale Massenbilanzgleichung

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left[c_S(N_A) \cdot \left(D_A \left[1 + N_A \frac{d \ln c_S(N_A)}{d N_A} \right] \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - D_B \left[1 - N_B \frac{d \ln c_S(N_A)}{d N_A} \right] \right) \right] \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right)_x = \\ & c_S(N_A) \cdot R(x, t) + \frac{L_c(x, t)}{A_s(x, t)} \cdot \dot{y}(x, t) \cdot c_S(N_A) + g_P(x, t) . \end{aligned} \quad (24)$$

Eine Integration in den Grenzen $x = 0$ und $x = x_K$ - mit dem Referenzpunkt $x = 0$ irgendwo außerhalb der Diffusionszone und x_K als die Position der Kirkendallebene - führt zu der erweiterten Darkengleichung

$$\begin{aligned} & c_S(N_A)_{x_K} \cdot \left(D_A \left[1 + N_A \frac{d \ln c_S(N_A)}{d N_A} \right] \right. \\ & \quad \left. - D_B \left[1 - N_B \frac{d \ln c_S(N_A)}{d N_A} \right] \right) \Big|_{x_K} \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right)_{x_K} = \\ & \int_0^{x_K} c_S(N_A) \cdot R(x, t) dx + \int_0^{x_K} \frac{L_c(x, t)}{A_s(x, t)} \cdot \dot{y}(x, t) \cdot c_S(N_A) dx + \int_0^{x_K} g_P(x, t) dx . \end{aligned} \quad (25)$$

Für eine Legierung mit kubischer Gitterstruktur können die Ausdrücke

$$c_S(N_A) = \frac{n_s}{a_0^3} \quad (26)$$

und

$$\frac{d \ln c_S(N_A)}{d N_A} = - 3 \frac{d \ln a_0}{d N_A} \quad (27)$$

in die Gleichungen (24) und (25) eingesetzt werden. Hierbei ist a_0 die Gitterkonstante der betrachteten Legierung und n_s ist die Anzahl der Gitterplätze pro Einheitszelle.

4.3 Vereinfachung für annähernd konstante Molvolumina

Im folgenden wird die erweiterte Darkengleichung (25) mit Hilfe eines Ansatzes, der unter der Voraussetzung zutrifft, daß die Molvolumina nur schwach von der Konzentration abhängen, weiter vereinfacht.

Für Legierungen mit kubischer Gitterstruktur können die Gleichungen (24) und (25) vereinfacht werden, wenn die Bedingung

$$\frac{3}{a_0} \cdot \left(\frac{da_0}{dN_A} \right)_{N_A} \ll 1 \quad (28)$$

für den betrachteten Konzentrationsbereich uneingeschränkt erfüllt wird. Relation (28) stellt die Bedingung für eine hinreichend schwache Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten dar, die es uns erlaubt, die Gleichung (24) zu

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(D_A - D_B)_x \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right)_x \right] = R(x, t) + \frac{L_c(x, t)}{A_s(x, t)} \cdot \dot{y}(x, t) + \frac{a_0^3}{n_s} \cdot g_P(x, t) \quad (29)$$

zu vereinfachen. Mit der Kirkendallgeschwindigkeit der Schweißebene

$$v_K(t) = \int_0^{x_K} R(x, t) dx \quad (30)$$

erhält man aus Gleichung (29)

$$\begin{aligned} (D_A - D_B)_{x_K} \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right)_{x_K} = \\ v_K(t) + \int_0^{x_K} \frac{L_c(x, t)}{A_s(x, t)} \cdot \dot{y}(x, t) dx + \frac{a_0^3}{n_s} \int_0^{x_K} g_P(x, t) dx \quad . \end{aligned} \quad (31)$$

Wenn der geometrische Faktor $G = \frac{L_c(x,t)}{A_s(x,t)}$ nur schwach von x abhängt, so kann der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (31) durch

$$\int_0^{x_K} \frac{L_c(x,t)}{A_s(x,t)} \cdot \dot{y}(x,t) dx = \bar{G} \cdot \dot{A}_{b,g}(t) \quad (32)$$

ersetzt werden, wobei $A_{b,g}(t)$ die Querschnittsfläche eines senkrecht zur Diffusionsrichtung gewachsenen Wulst/Graben-Profiles und

$$\bar{G} = \frac{\overline{L_c(x,t)}}{\overline{A_s(x,t)}} . \quad (33)$$

ist. Damit ergibt sich die korrigierte Darkengleichung bei vernachlässigbarer Konzentrationsabhängigkeit des Molvolumens zu

$$(D_A - D_B)_{x_K} \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right)_{x_K} = v_K(t) + \bar{G} \cdot \dot{A}_{b,g} + \frac{a_0^3}{n_s} \int_0^{x_K} g_P(x,t) dx . \quad (34)$$

Für hinreichend kurze Glühzeiten wurde für alle bis jetzt untersuchten Fälle der Kirkendallverschiebung ein parabolisches Wachstumsgesetz,

$$\Delta x_K(t) = a \cdot \sqrt{t} , \quad (35)$$

und für die Entwicklung von Wulst- und Grabenprofilflächen ein lineares Wachstumsgesetz entsprechend Gleichung (3) ermittelt. Mit diesen Ausdrücken erhalten wir

$$v_K(t) = \frac{a}{2\sqrt{t}} \quad (36)$$

und

$$\dot{A}_{b,g}(t) = b_{b,g} . \quad (37)$$

Beschränkt man sich bei der Integration von $\int_0^{x_K} g_P(x,t) dx$ aus Gl. (34) auf die Seite der langsamer diffundierenden Komponente der Probe, auf der man keine Porenbildung

erwartet, so kann man annehmen, daß dieses Integral gleich Null ist. Diese Annahme, und die Gleichungen (34), (36) und (37) führen dann zur erweiterten 2. Darkengleichung [31]

$$v_K(t) \left(1 + \frac{2\bar{G}b_b}{a} \sqrt{t} \right) = (D_A - D_B)_{x_K} \cdot \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right)_{x_K} . \quad (38)$$

Die erweiterte Darkengleichung enthält einen additiven Korrekturterm, der mit zunehmender Glühzeit wächst. Das bedeutet, daß der Korrekturterm für hinreichend große Glühzeiten nicht vernachlässigt werden darf, auch wenn das im Anfangsstadium des Diffusionsprozesses noch sinnvoll erscheinen mag.

5. Ein neuer Ansatz zur Erklärung lateraler Volumenänderungen verursacht durch Diffusion

In diesem Kapitel wird ausgehend von der Annahme innerer diffusionsinduzierter Volumenänderungen und den von ihnen hervorgerufenen Spannungen und Dehnungen eine Theorie entwickelt, die das Auftreten von Oberflächenveränderungen an binären Diffusionsproben erklärt.

5.1 Innere Volumenänderungen während des Diffusionsvorganges

Im folgenden Ansatz wird angenommen, daß die im Innern von Diffusionsproben als Konsequenz unausgeglichener Diffusionsströme zu erwartenden lokalen Volumenänderungen nur in oberflächennahen Bereichen isotrop erfolgen [39]. Der Ansatz läßt sich auf ein binäres, in einer Raumrichtung unendlich ausgedehntes Diffusionssystem anwenden. Diffusions- und nicht-diffusionsbedingte Masseflüsse in oberflächennahen Regionen werden relativ zu einem festen räumlichen Koordinatensystem betrachtet, dessen x -Achse parallel zur Diffusionsrichtung und dessen y -Achse senkrecht zur Diffusionsrichtung und zur Oberfläche verlaufen. Der Koordinatenursprung liegt außerhalb der Diffusionszone auf der Probenoberfläche (siehe Bild 5.2). Mit den Komponenten A und B wird der gesamte Netto-Diffusionsfluß an einer Stelle x zur Beobachtungszeit t gegeben durch

$$j_x(x, t) = j_x^A(x, t) + j_x^B(x, t) \quad (39)$$

wobei $j_x^A(x, t)$ und $j_x^B(x, t)$ die durch das erste Ficksche Gesetz definierten Diffusionsflüsse der Komponenten A bzw. B an der Stelle x zur Diffusionszeit t sind.

Die Divergenz $[div j_x]_{x,t}$ des Diffusionsstromes bedingt eine lokale Änderung der Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen, $\dot{n}(x, t)$,

$$[div j_x]_{x,t} = -\dot{n}(x, t) \quad (40)$$

Um dieses diffusionsbedingte Massenungleichgewicht auszugleichen, geht man davon aus, daß sich die Überschußatome an Stufenversetzungen sammeln, wo sie entweder eingefangen werden, oder entlang der Versetzungslinien zu einer nahen Oberfläche oder Korngrenze

diffundieren [40]. Der Einbau von Überschußatomen geschieht bevorzugt an den Stellen von Stufenversetzungen, an denen die Stufenversetzung ihren Charakter von einer reinen Stufenversetzung in den einer Versetzung mit größerem Schraubenversetzungsanteil ändert. Auf jeden Fall trägt der Einbau von Überschußatomen zum Versetzungsklettern und damit zu einer lokalen Volumenexpansion bei.

Ein analoger Vorgang der Leerstellenvernichtung läßt sich auf Überschußleerstellen anwenden und führt zu lokalen Volumenkontraktionen. Zusätzlich kann eine Kondensation von Überschußleerstellen zu Poren erfolgen. Porenbildung trägt aber nur in dem Maße zu einer Volumenkontraktion bei, wie das Gesamtporenvolumen vom Gesamtvolumen der kondensierten Leerstellen abweicht. Des weiteren werden Volumenänderungen, gleich welchen Vorzeichens, durch eine Änderung der Gitterkonstante in Abhängigkeit von diffusionsbedingten Änderungen der chemischen Zusammensetzung hervorgerufen. Man muß beachten, daß eine lokale Volumenänderung mit einem Spannungsfeld einhergehen kann, das seinerseits wiederum die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst. Das Problem der auftretenden Spannungs- und Verzerrungsfelder wird im folgenden Abschnitt 5.2 behandelt.

Wir betrachten in Bild 5.1 das lokale Wachstum bzw. die lokale Schrumpfung eines Volumenelementes für den Fall vernachlässigbarer Porenbildung. Die Bedingung vernachlässigbarer Porenbildung sollte für die Seite der langsamer diffundierende Komponente jeder beliebigen binären Diffusionsprobe erfüllt sein. Mit der Vorgabe dieser Annahmen erfordert der Ausgleich der diffusionsbedingten Massenungleichgewichte die Kompensation von $\dot{n}(x, t) \cdot \Delta\tau$ Atomen bzw. Leerstellen pro Einheitszeit in einem Volumenelement

$$\Delta\tau = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad . \quad (41)$$

Als Folge dieses Kompensationsprozesses ändert das Volumenelement seine Größe, um die sich ändernde Teilchendichte auszugleichen. In einem Festkörper werden lokale Volumenänderungen jedoch durch Verzerrungen behindert, die durch die Umgebung des betrachteten Volumenelementes hervorgerufen werden. Generell kann man davon ausgehen, daß Volumenänderungen richtungsabhängig auftreten: Während in einem Einkristall die Volumenänderungsrate von den kristallographischen Richtungen abhängen sollte, erwartet man für größere polykristalline Proben eine Abhängigkeit der Effekte in Bezug zur

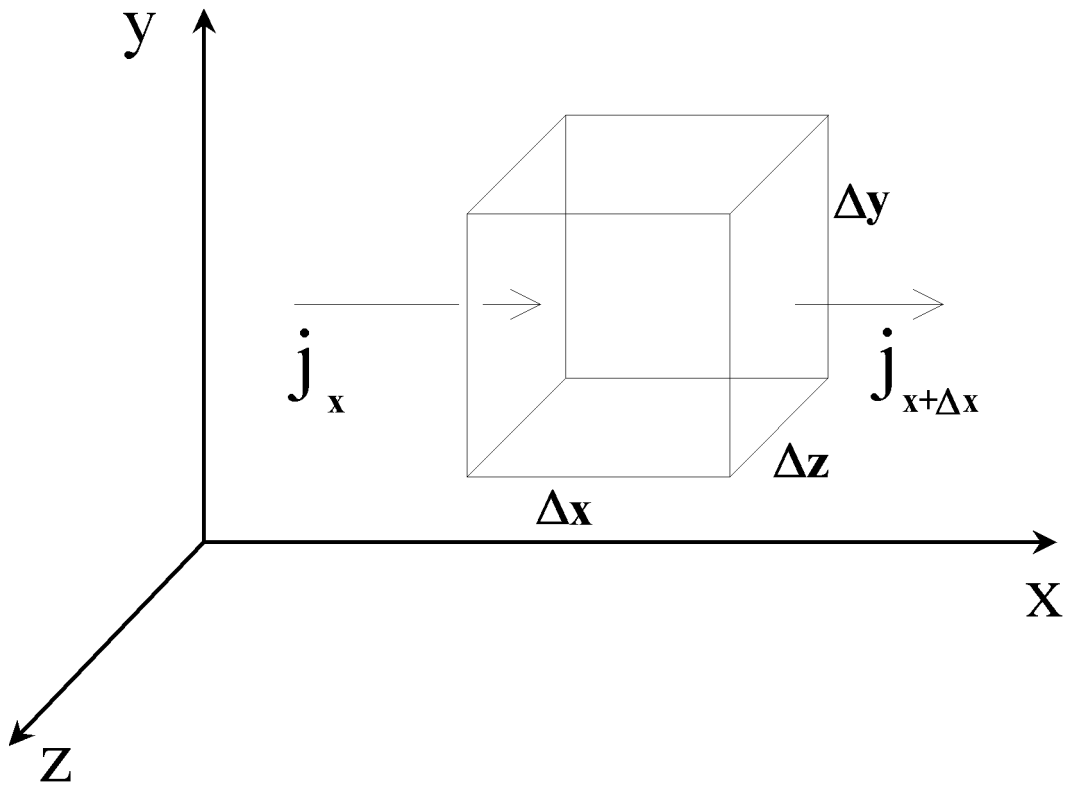


Bild 5.1 Das lokale Wachstum bzw. die lokale Schrumpfung eines Volumenelementes bei vernachlässigbarer Porenbildung

Diffusionsrichtung und zur Richtung der Flächennormalen der ortsnächsten Oberfläche. Deshalb kann man die Rate der infinitesimalen Volumenänderungen

$$\Delta \dot{V} = \Omega(c_A) \cdot \dot{n}(x, t) \Delta \tau \quad (42)$$

als Summe ihrer richtungsbezogenen Beiträge

$$\Delta \dot{V} = \Delta \dot{V}_x + \Delta \dot{V}_y + \Delta \dot{V}_z \quad (43)$$

ausdrücken, wobei das Atomvolumen $\Omega(c_A)$ hier in der Regel von der lokalen Konzentration c_A abhängt.

Im allgemeinen kann man demnach nicht davon ausgehen, daß ein Volumenelement isotrop wächst oder schrumpft. Zur Beschreibung anisotroper Volumenänderungen wurde von Huntington und Grone der Isotropiefaktor α eingeführt [41]. Er ist definiert durch das

Verhältnis der Größe der Expansion bzw. Kontraktion eines Volumenelementes in eine betrachtete Richtung zur Größe seiner gesamten Volumenänderung. α kann Werte zwischen 1 und 0 annehmen, wobei $\alpha = \frac{1}{3}$ für alle drei Raumrichtungen der idealen isotropen Volumenänderung und $\alpha = 1$ der Volumenänderung in nur eine Raumrichtung entspricht. Im zweiten Fall ist für die beiden anderen Raumrichtungen $\alpha = 0$. Für den hier betrachteten Fall definieren wir die richtungsabhängigen Isotropiefaktoren α_i durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}\Delta\dot{V}_x &= \alpha_x(x, y, z, t) \cdot \Delta\dot{V} \\ \Delta\dot{V}_y &= \alpha_y(x, y, z, t) \cdot \Delta\dot{V} \\ \Delta\dot{V}_z &= \alpha_z(x, y, z, t) \cdot \Delta\dot{V}\end{aligned}\tag{44}$$

wobei die α_i der Normierungsbedingung

$$\alpha_x(x, y, z, t) + \alpha_y(x, y, z, t) + \alpha_z(x, y, z, t) = 1 \quad .\tag{45}$$

genügen. Die richtungsabhängigen Expansions/Kontraktionsgeschwindigkeiten sind gegeben durch

$$\begin{aligned}\Delta\dot{l}_x &= \frac{\Delta\dot{V}_x}{\Delta y \Delta z} \\ \Delta\dot{l}_y &= \frac{\Delta\dot{V}_y}{\Delta x \Delta z} \\ \Delta\dot{l}_z &= \frac{\Delta\dot{V}_z}{\Delta x \Delta y} \quad .\end{aligned}\tag{46}$$

Die gesamte Expansion/Kontraktion, die ein Volumenelement während einer Glühzeit t in die Raumrichtung i erfährt, ist

$$\Delta l_i = \int_0^t \Delta\dot{l}_i dt \quad ,\tag{47}$$

wobei i stellvertretend für x, y , und z steht. Kombiniert man die Gleichungen (42), (44), (46) und (47), so erhält man

$$\Delta l_x = \int_0^t \alpha_x(x, y, z, t) \cdot \dot{n}(x, t) \Omega(c_A) dt \Delta x\tag{48}$$

und entsprechende Gleichungen für Δl_y und Δl_z . Betrachtet man alle in eine Raumrichtung i aneinandergereihten Volumenelemente, so ergibt die Summe ihrer Längenänderungen Δl_i die gesamte Längenänderung, die eine Diffusionsprobe während ihrer Glühung in die Raumrichtung i erfährt. Die Summierung kann allerdings erst ausgeführt werden, wenn einige vereinfachende Annahmen bezüglich der α_i gemacht werden.

Wie erstmals von Schlipf erwähnt wurde, sollte man das Auftreten von lateralem Wachstum und lateraler Schrumpfung nur in einer dünnen Oberflächenschicht mit einer geschätzten Dicke von $1 \mu m$ erwarten [27]. Schlipf argumentiert, daß fiktive dünne Scheiben, die senkrecht zur Diffusionsrichtung stehen, sich nicht gegeneinander verschieben können, da sie fest miteinander verbunden sind. Die Begründung ist ähnlich der, die Penney für ein analoges Phänomen der Elektrodifffusion gibt [42], und die auch den folgenden Überlegungen zugrunde gelegt wird.

Gehen wir davon aus, daß wir die Effekte in einer "dicken" Probe im allgemeinen an Stellen beobachten, die einen großen Abstand von der in der z -Richtung befindlichen Oberfläche haben, so ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß

$$\alpha_z(x, y, z, t) = 0 \quad , \quad (49)$$

ist. Die Gleichungen (45) und (49) erlauben es uns, α_y in Abhängigkeit von α_x auszudrücken, welches nicht von z abhängen sollte.

Als Vorgabe für die Berechnung der erwarteten Dimensionsänderungen einer Diffusionsprobe stellen wir uns diese als aus einer großen Zahl fiktiver dünner Scheiben mit einer ursprünglichen Dicke Δx zusammengesetzt vor (Bild 5.2a). Jede dieser Scheiben soll wiederum aus Volumenelementen bestehen, deren Volumenänderungen betrachtet werden. Wir nehmen an, daß ab einem bestimmten kritischen Abstand $|y_c(x, t)|$ von der Oberfläche die Dimensionsänderungen nur noch in einer Richtung auftreten, nämlich parallel zur Diffusionsrichtung. Die Abhängigkeit der kritischen Dicke $|y_c(x, t)|$ der Oberflächenschicht von x wird als so gering angenommen, daß die Differenz der zwei benachbarten Scheiben entsprechenden Werte von $y_c(x, t)$ in erster Näherung vernachlässigt werden kann.

Nachdem eine Diffusionszeit t verstrichen ist, haben sich die Volumenelemente auf der

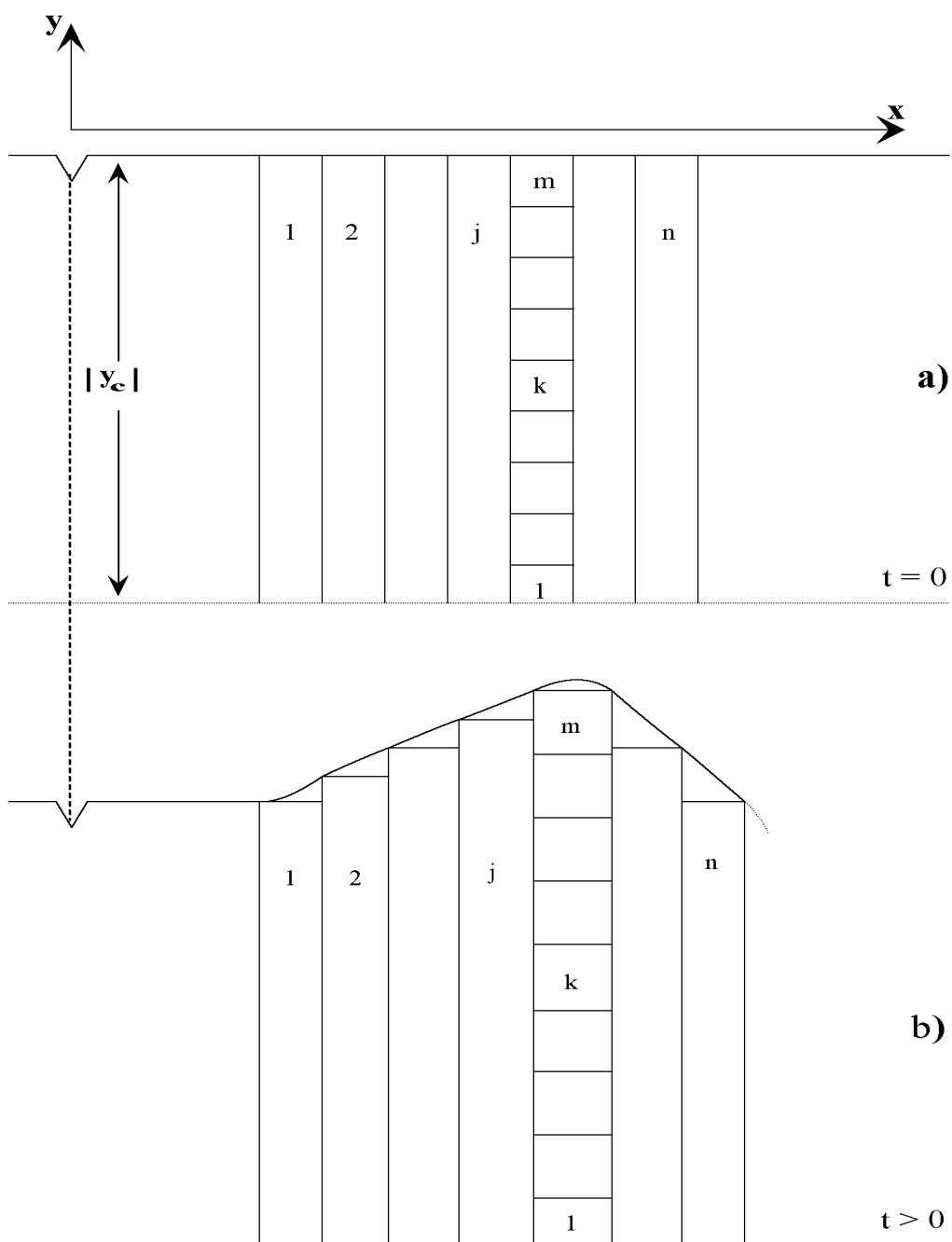


Bild 5.2 Darstellung der Volumenänderungen auf der Wulstseite einer Diffusionsprobe anhand fiktiver Scheiben und Volumenelemente a) vor der Diffusion: Die Volumenelemente sind alle gleich dick und gleich hoch. b) nach einer Diffusionszeit $t > 0$: Die Volumenelemente sind entsprechend ihrer Positionen unterschiedlich stark in beide Raumrichtungen gewachsen.

Probenseite der langsamer diffundierenden Komponente in x - und in y -Richtung ausgedehnt, und sowohl zu einer Verschiebung der Schweißebene als auch zur Bildung eines

Wulstes mit einer Querschnittsfläche $A_b(t)$ beigetragen, Bild 5.2b. Es ist weiterhin zu beachten, daß während des Diffusionsvorganges die Volumenelemente nicht nur ihre Größe ändern, sondern daß sie sich auch relativ zum raumfesten Koordinatensystem bewegen. In diesem Zusammenhang muß man auch bedenken, daß die augenblickliche Expansion/Kontraktion des Volumenelementes sowohl durch die an seiner Position vorhandene Divergenz des Gesamtdiffusionsstromes als auch durch die eventuell mögliche Änderung des Atomvolumens mit der lokalen chemischen Zusammensetzung bestimmt wird.

Wir nehmen an, daß eine Scheibe, die sich zur Zeit $t = 0$ an der Stelle x befand, sich während einer Glühzeit t zu einer Stelle x' bewegt, Bild 5.2b. Wenn die Scheiben mit dem Index j und die Volumenelemente in jeder Scheibe mit dem Index k versehen werden, wobei $j = 1$ eine Scheibe außerhalb der Diffusionszone, $j = n$ die Scheibe in direkter Nachbarschaft zur Schweißebene, $k = 1$ ein Volumenelement an der Position des kritischen Abstandes $|y_c(x, t)|$ von der Oberfläche und $k = m(x, t)$ ein Volumenelement direkt an der Oberfläche markieren, dann werden die Kirkendallverschiebung durch die Gleichung

$$\Delta x_K(t) = \sum_{j=1}^n \Delta l_{x_j} \quad (50)$$

und die Querschnittsfläche des Wulstes durch die Gleichung

$$A_b(t) = \sum_{j=1}^n \left[(\Delta x + \Delta l_{x_j}) \sum_{k=1}^{m(x,t)} \Delta l_{y_k} \right] \quad (51)$$

gegeben. Fügt man die Ausdrücke für Δl_x und Δl_y aus Gleichung (48) unter Verwendung der Bedingung (49) in die Gleichungen (50) und (51) ein und ersetzt die Summationen durch entsprechende Integrale, so erhält man

$$\Delta x_K(t) = \int_{-\infty}^{x_K(t)} \int_0^t \alpha_x(x', y, t) \cdot \dot{n}(x', t) \Omega(c_A) dt dx' \quad (52)$$

und

$$A_b(t) = \int_{-\infty}^{x_K(t)} \left\{ \left[1 + \int_0^t \alpha_x(x', y, t) \dot{n}(x', t) \Omega(c_A) dt \right] \right\}$$

$$\cdot \left. \int_{y_c(x',t)}^0 \int_0^t [1 - \alpha_x(x', y, t)] \cdot \dot{n}(x', t) \Omega(c_A) dt dy \right\} dx' \quad , \quad (53)$$

wobei $x_K(t)$ die Position der wandernden Schweißebene angibt. Der Isotropiefaktor α_x kann von der Entfernung $|y|$ von der Oberfläche und von der lokalen chemischen Zusammensetzung der Legierung abhängen. Da letztere sich während des Diffusionsprozesses ändert, kann die Konzentrationsabhängigkeit auch durch eine Abhängigkeit von x' und t dargestellt werden. Die Gleichungen (52) und (53) können vereinfacht werden, wenn die Konzentrationsabhängigkeit von α_x vernachlässigbar ist. Mit der Abkürzung

$$\rho(x', t) = - \int_0^t \Omega(c_A) [div j_x]_{x',t} dt \quad , \quad (54)$$

die das lokale und momentane Diffusionsverhalten des Systems beschreibt, erhalten wir aus den Gleichungen (52) und (53)

$$\Delta x_K(t) = \alpha_x(y) \int_{-\infty}^{x_K(t)} \rho(x', t) dx' \quad (55)$$

und

$$A_b(t) = \int_{-\infty}^{x_K(t)} \left\{ [1 + \alpha_x(y) \cdot \rho(x', t)] \cdot \int_{y_c(x',t)}^0 [1 - \alpha_x(y)] dy \cdot \rho(x', t) \right\} dx' \quad . \quad (56)$$

Da die *Gesamtheit* der longitudinalen Änderungen aller Scheiben, $\Delta x_K(t)$, von der *Summe* der jeweiligen Längenänderungen der einzelnen Scheiben abhängt, können die Koordinaten x' in Gleichung (55) durch die Koordinaten x eines ortsfesten Koordinatensystems oder durch die Koordinaten \tilde{x} eines wandernden Koordinatensystems mit $\tilde{x} = 0$ an der Stelle $x = x_K(t)$ ersetzt werden. Beide Systeme beschreiben jedoch nicht die internen Wanderungen der Scheiben.

Für eine Abschätzung der Effekte und eine Auswertung der experimentellen Ergebnisse ist das wandernde Koordinatensystem zu bevorzugen und somit wird

$$\Delta x_K(t) = \alpha_x(y) \cdot \int_{-\infty}^0 \rho(\tilde{x}, t) d\tilde{x} \quad . \quad (57)$$

Der Integrand von Gleichung (56) repräsentiert die Oberflächenprofilkurve zu einer beliebigen Beobachtungszeit t aus Bild 5.2b. Offensichtlich kann er aber nur bestimmt werden, wenn die Wanderung von jeder einzelnen fiktiven Scheibe, d.h. $x'(t)$, bekannt ist. Zur Bestimmung der Fläche $A_b(t)$ muß man jedoch wiederum nicht den individuellen Beitrag einer einzelnen Scheibe zum Gesamteffekt kennen, sondern nur die Gesamtheit der lokalen Volumenänderungen in Längs- und in Querrichtung. Deshalb ist es auch in diesem Fall gerechtfertigt, von den zeitabhängigen individuellen Koordinaten x' zu solchen eines wandernden Koordinatensystems mit $\tilde{x} = 0$ an der Stelle $x = x_K(t)$ zu wechseln, und erhält damit

$$A_b(t) = \int_{-\infty}^0 \left\{ [1 + \alpha_x(y) \cdot \rho(\tilde{x}, t)] \cdot \int_{y_c(\tilde{x}, t)}^0 [1 - \alpha_x(y)] dy \cdot \rho(\tilde{x}, t) \right\} d\tilde{x} . \quad (58)$$

Die Gleichungen (57) und (58) schließen auch den idealen Kirkendall-Fall ein, bei dem die lokalen Unterschiede der einzelnen Diffusionsströme in nur einer Raumrichtung kompensiert werden, d.h. es gilt $\alpha_x = 1$ bzw. $y_c = 0$. In diesem Fall führt eine Differentiation von Gleichung (57) nach t zur zweiten Darkenschen Gleichung und Gleichung (58) ergibt $A_b(t) = 0$.

Die Längs- sowie die Quereffekte werden durch eine Ungleichheit der Diffusionsströme hervorgerufen, die durch die Funktion

$$\rho(\tilde{x}, t) = - \int_0^t \Omega(c_A) [div j_x]_{\tilde{x}, t} dt . \quad (59)$$

beschrieben wird. Wie die Gleichungen (57) und (58) zeigen, werden beide Effekte durch den Isotropiefaktor α_x beeinflusst, der vom Oberflächenabstand abhängt. Eine grundlegende Größe für die Entwicklung der lateralen Effekte ist auch der orts- und zeitabhängige Abstand zur Oberfläche $|y_c(\tilde{x}, t)|$, der durch die Tiefe definiert wird, in der ein Wechsel von isotropen Volumenänderungen zu Volumenänderungen in nur eine Raumrichtung stattfindet. α_x nimmt innerhalb der Oberflächenschicht der Dicke $|y_c(\tilde{x}, t)|$ Werte zwischen 0.5 und 1 an; 1 ist der Grenzwert an der Stelle $y = y_c(\tilde{x}, t)$. Mit der vereinfachenden Annahme, daß α_x an der Stelle $y = y_c(\tilde{x}, t)$ seinen Wert sprunghaft von 0.5 auf 1 ändert,

erhalten wir für die angenommenen Volumenänderungen innerhalb der oberflächennahen Schicht der Dicke $|y_c(\tilde{x}, t)|$ in Anlehnung an die Gleichungen (57) und (58) die folgenden longitudinalen und lateralen Volumeneffekte:

$$\Delta x_K(t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 \rho(\tilde{x}, t) d\tilde{x} \quad (60)$$

und

$$A_b(t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 \left\{ -y_c(\tilde{x}, t) \left[1 + \frac{1}{2} \rho(\tilde{x}, t) \right] \rho(\tilde{x}, t) \right\} d\tilde{x} \quad (61)$$

mit $y_c(\tilde{x}, t) \leq 0$. Gelte $y_c(\tilde{x}, t) = 0$ für den gesamten Diffusionsbereich, so würden die lateralen Effekte nach Gleichung (61) verschwinden, während in Gleichung (60) der Faktor $\frac{1}{2}$ durch den Faktor 1 ersetzt werden müßte, was zur klassischen, durch die zweite Darkensche Gleichung gegebenen, Kirkendallverschiebung führen würde.

5.2 Durch unausgeglichene Diffusionsströme hervorgerufene Verzerrungs- und Spannungsfelder

Die Verteilung von lokalen Expansionen und Kontraktionen in einer Diffusionsprobe kann auch mit Hilfe der diffusionsinduzierten lokalen Deformationen beschrieben werden. Wir betrachten wieder den Längsschnitt durch eine Diffusionsprobe, bevor die Diffusion eingesetzt hat (siehe Bild 5.3a). Die Mittelpunkte der Volumenelemente repräsentieren solche Punkte, deren Verschiebungen während der Diffusion betrachtet werden. Die Positionen dieser Punkte werden durch Vektoren bestimmt, die in einem rechtwinkligen, ortsfesten Koordinatensystem definiert sind. Der Ursprung dieses Koordinatensystems liegt außerhalb der Diffusionszone auf der Probenoberfläche. Bevor die Diffusion einsetzt wird die Position eines jeden Punktes im Material durch die Vektoren

$$\vec{r}_0 = r_x^0 \cdot \vec{i} + r_y^0 \cdot \vec{j} + r_z^0 \cdot \vec{k} \quad (62)$$

gegeben. Wenn eine bestimmte Diffusionszeit t verstrichen ist, haben die Mittelpunkte aufgrund lokaler innerer Volumenänderungen ihre Position verändert (Bild 5.3b). Vergleicht man die Positionen der willkürlich gewählten Punkte 1 bis 4 in Bild 5.3a mit denen

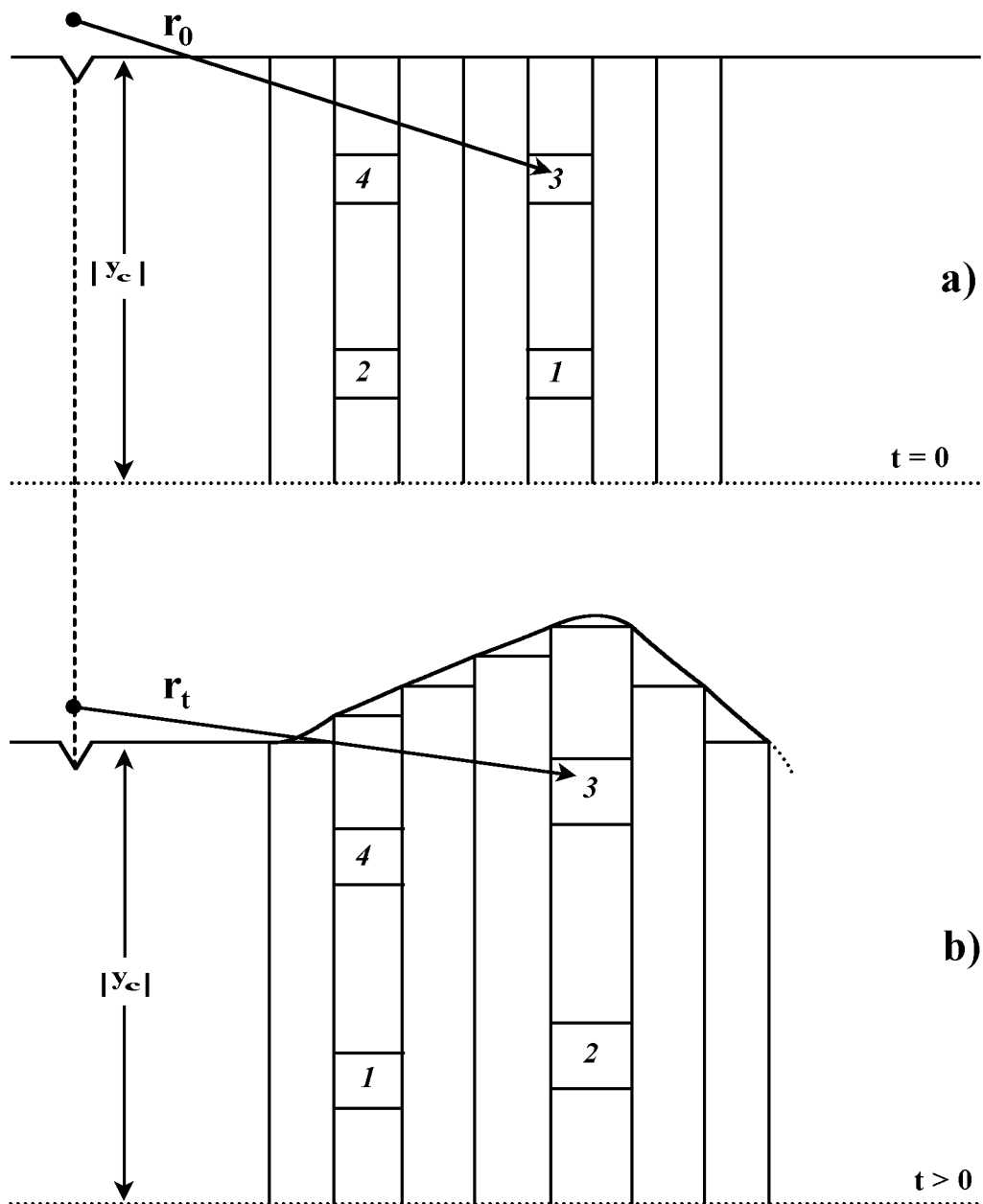


Bild 5.3 Deformation und Verschiebung der Volumenelemente auf der Wulstseite einer Diffusionsprobe: a) vor Beginn der Diffusion, b) nach einer Diffusionszeit $t > 0$

in Bild 5.3b, so stellt man eine während der Diffusion entstandene Deformation fest. Die Positionen der Mittelpunkte der Volumenelemente werden nun durch die Vektoren

$$\vec{r}_t = r_x^t \cdot \vec{i} + r_y^t \cdot \vec{j} + r_z^t \cdot \vec{k} \quad (63)$$

und die Verschiebungen eines jeden Punktes durch

$$\begin{aligned} u_x(t) &= r_x^t - r_x^0 \\ u_y(t) &= r_y^t - r_y^0 \\ u_z(t) &= r_z^t - r_z^0 \quad . \end{aligned} \tag{64}$$

definiert. Diese Verschiebungen sind für jeden einzelnen Punkt innerhalb des Materials unterschiedlich; daher müssen die Positionen der Punkte gegeben sein, auf die sich die Verschiebungen beziehen. In Diffusionsrichtung müssen die im vorhergehenden Kapitel eingeführten zeitabhängigen Koordinaten x' angewendet werden. Wenn aber die Verschiebungen u_x, u_y, u_z klein gegen die Vektorkomponenten r_x^0, r_y^0 und r_z^0 sind, dann ist es gerechtfertigt, die Position eines wandernden Punktes durch $x \equiv r_x^0, y \equiv r_y^0, z \equiv r_z^0$ als gegeben anzusehen. Wenn diese Annahme nicht gerechtfertigt ist, muß eine entsprechende Koordinatentransformation durchgeführt werden. In diesem Sinne definieren wir die Komponenten einer Verschiebung als $u_x(x, y, z, t), u_y(x, y, z, t)$ und $u_z(x, y, z, t)$.

Folgt man der gängigen Praxis der Elastizitätstheorie, dann wird ein Verzerrungsfeld durch einen Verzerrungstensor mit den Komponenten

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \tag{65}$$

gegeben, wobei $i, j = 1, 2, 3$ und $u_1 \equiv u_x, u_2 \equiv u_y, u_3 \equiv u_z$ und $x_1 \equiv x, x_2 \equiv y, x_3 \equiv z$ ist. Genau wie im vorhergehenden Kapitel gehen wir davon aus, daß die betrachtete Region der Probe in z -Richtung einen großen Abstand von der Probenoberfläche hat. Als Konsequenz daraus treten weder lokale Volumenänderungen noch Verschiebungen in z -Richtung auf, und die Verschiebungen u_x und u_y hängen nicht von z ab. Somit gilt:

$$\begin{aligned}
u_x &= u_x(x, y, t) \\
u_y &= u_y(x, y, t) \\
u_z &= 0 \quad .
\end{aligned} \tag{66}$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung (65) ein, so erhält man

$$\varepsilon_{11}(x, y, t) = \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)_{x,y,t} ; \quad \varepsilon_{22}(x, y, t) = \left(\frac{\partial u_y}{\partial y} \right)_{x,y,t} ; \quad \varepsilon_{33}(x, y, t) = 0 ; \tag{67}$$

$$\varepsilon_{23}(x, y, t) = 0 ; \quad \varepsilon_{13}(x, y, t) = 0 ; \quad \varepsilon_{12}(x, y, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right)_{x,y,t} ;$$

wovon $\varepsilon_{12}(x, y, t)$ umgestellt werden kann zu

$$\varepsilon_{12}(x, y, t) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial y} \int_0^x \varepsilon_{11}(x, y, t) dx \right]_{y,t} + \left[\frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^y \varepsilon_{22}(x, y, t) dy \right]_{x,t} \right\} . \tag{68}$$

Die lokalen Deformationen ε_{11} und ε_{22} sind *a priori* spannungsfreie Dehnungen, da sie nicht durch eine extern angelegte Spannung hervorgerufen werden. Vielmehr werden die relativen Längenänderungen ε_{11} und ε_{22} des Volumenelementes durch eine Einlagerung oder Entfernung von Atomen und eine damit verbundene mögliche Änderung des Atomvolumens verursacht. Nach Gleichung (48) sind die relativen Expansionen bzw. Kontraktionen eines Volumenelementes in x - und in y -Richtung durch

$$\varepsilon_{11}(x, y, t) = \int_0^t \alpha_x(x, y, t) \dot{n}(x, t) \Omega(c_A) dt \tag{69a}$$

und

$$\varepsilon_{22}(x, y, t) = \int_0^t \alpha_y(x, y, t) \dot{n}(x, t) \Omega(c_A) dt \tag{69b}$$

gegeben.

Macht man hier wieder die im vorhergehenden Kapitel eingeführte vereinfachende Annahme

$$\alpha_y(y) = 1 - \alpha_x(y) \quad , \quad (70)$$

und setzt die Gleichungen (40) und (54) ein, so erhält man

$$\varepsilon_{11}(x', y, t) = \alpha_x(y) \rho(x', t) \quad (71a)$$

und

$$\varepsilon_{22}(x', y, t) = (1 - \alpha_x(y)) \rho(x', t) \quad (71b)$$

und Gleichung (68) wird zu

$$\varepsilon_{12}(x', y, t) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \alpha_x(y)}{\partial y} \right)_y \int_0^{x'} \rho(x', t) dx' + \frac{\partial}{\partial x'} \left(\rho(x', t) \cdot \int_{-\infty}^y (1 - \alpha_x(y)) dy \right)_{x', t} \right]. \quad (72)$$

Als nächstes betrachten wir den Isotropiefaktor als eine Funktion von y und beschäftigen uns näher mit den y -abhängigen Termen in Gleichung (72).

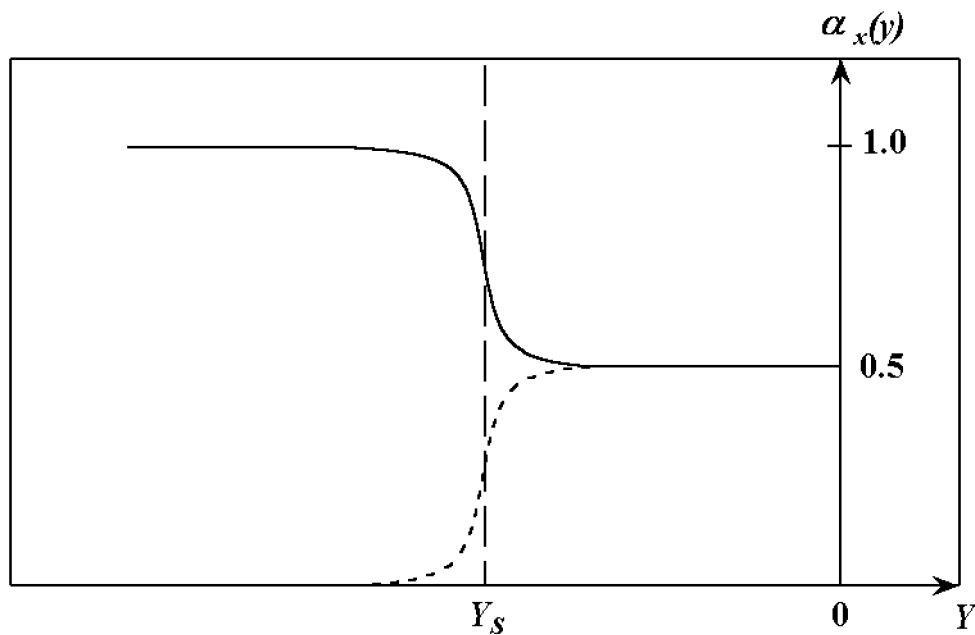


Bild 5.4 Die Funktion von $\alpha_x(y)$ in der Umgebung des kritischen Abstandes $|y_c(x, t)|$ von der Probenoberfläche

Die Funktion von $\alpha_x(y)$ kann sicherlich in der Umgebung des kritischen Abstandes von der Probenoberfläche $|y_c(x, t)|$ durch eine Kurve mit symmetrischem Verlauf wiedergegeben werden, Bild 5.4. Die Breite der Übergangsregion möge 2δ betragen. Nach Bild 5.4 erhält man mit dieser Annahme für den zweiten Integralterm in Gleichung (72)

$$\int_{-\infty}^y [1 - \alpha_x(y)] dy = \frac{y - y_c(x', t)}{2}, \quad (73)$$

also einen Ausdruck, der unabhängig von der Ausdehnung der Übergangsregion von $\alpha_x(y)$ ist. Es muß jedoch betont werden, daß Gleichung (73) nur für $y - y_c > \delta$ gilt. Für eine Abschätzung der anderen y -abhängigen Vorfaktoren in Gleichung (72) nehmen wir an, daß $\alpha_x(y)$ durch die Funktion

$$\alpha_x(y) = -\frac{1}{2\pi} \tan^{-1} \left(\frac{y - y_c(x', t)}{\delta} \right) + \frac{3}{4}. \quad (74)$$

beschrieben werden kann. Diese Annahme ist nach Bild 5.4 plausibel. Damit kann Gleichung (72) zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12}(x', y, t) = \frac{1}{4} \left[\frac{\partial}{\partial x'} \{ [y - y_c(x', t)] \cdot \rho(x', t) \}_{x', t} - \right. \\ \left. \frac{1}{\pi\delta} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{y - y_c(x', t)}{\delta} \right)^2} \cdot \int_0^{x'} \rho(x', t) dx' \right]. \quad (75) \end{aligned}$$

umgeschrieben werden. Der zweite Ausdruck in den Klammern von Gleichung (75) ist ein Korrekturterm, der die Breite der Übergangszone des Isotropiefaktors berücksichtigt. Für eine schmale Übergangszone, d.h. $\delta \ll |y_c|$, kann der Korrekturterm vernachlässigt werden, so daß

$$\varepsilon_{12}(x', y, t) \cong \frac{1}{4} \left[(y - y_c(x', t)) \left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t} - \rho(x', t) \left(\frac{\partial y_c(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t} \right]. \quad (76)$$

Aufgrund der Tatsache, daß die Schubverformung ε_{12} von den rein diffusionsinduzierten spannungsfreien Dehnungen ε_{11} und ε_{22} abhängt, kann man jedoch nicht folgern, daß

sie selbst spannungsfrei ist. Das hat den einfachen Grund darin, daß die Schubverformungen die Folge eines Gradienten von ε_{22} in Abhängigkeit von der x -Richtung sind, der selbst eine Schubspannung hervorruft. Diese Annahme entspricht der Vorstellung Schlipfs [27], daß gegenseitige Verschiebungen benachbarter fiktiver Schichten dadurch behindert werden, daß sie fest miteinander verbunden sind. Wenn ε_{12} hinreichend klein ist, um die Bedingungen der linearen Elastizitätstheorie zu erfüllen, dann ist die hervorgerufene Schubspannung durch

$$\sigma_{12}(x', y, t) = 2\mu\varepsilon_{12}(x', y, t) \quad , \quad (77)$$

mit dem Schubmodul μ , gegeben. Das auf eine Oberflächenschicht der Dicke $|y_c(x', t)|$ beschränkte Schubspannungsfeld wird durch die Beziehung

$$\sigma_{12}(x', y, t) \cong \frac{\mu}{2} \left[\left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t} \cdot (y - y_c(x', t)) - \rho(x', t) \left(\frac{\partial y_c(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t} \right] \quad (78)$$

beschrieben. Die Schubspannungen erhalten mit $y = 0$ ihren Maximalwert direkt an der Oberfläche. Falls eine relativ schwache Abhängigkeit von $y_c(x', t)$ von x' eine Vernachlässigung des zweiten Ausdruckes in der eckigen Klammer von Gleichung (78) rechtfertigt, läßt sich diese durch die Beziehung

$$\sigma_{12}(x', y, t) \cong \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t} \cdot (y - y_c(x', t)) \quad (79)$$

approximieren.

5.3 Bestimmung der Dicke einer oberflächennahen Schicht mit isotropen Volumenänderungen

Nach den Gleichungen (56), (58) und (61) werden die beobachtbaren lateralen Volumenänderungen durch die beiden Größen $\rho(\tilde{x}, t)$ und $y_c(\tilde{x}, t)$ bestimmt. Dabei ist $\rho(\tilde{x}, t)$ eine Funktion, die vor allem von den Diffusionseigenschaften des Systems abhängt. Die ebenfalls orts- und zeitabhängige Dicke $|y_c(\tilde{x}, t)|$ einer oberflächennahen Schicht mit isotropen Volumenänderungen sollte außer von den Diffusionseigenschaften auch von den mechanischen Eigenschaften des Systems abhängen. Es wird in diesem Abschnitt gezeigt, daß vor

allein der Schubmodul und die kritische Schubspannung (Schubfestigkeit) des betreffenden Festkörpers die Effekte in entscheidender Weise beeinflussen.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß isotrope Volumenänderungen in einer oberflächennahen Schicht die Entstehung von elastischen Schubspannungen in eben diesen Schichten verursachen. Die Spannungsfelder sind nach der klassischen Elastizitätstheorie mit einer gespeicherten Verzerrungsenergie verknüpft, die von der jeweiligen Schichtdicke abhängen muß. Mithin ist zu erwarten, daß es eine thermodynamisch stabile Gleichgewichtsdicke einer oberflächennahen Schicht gibt, in der in den Kristall eingebaute Überschußatome isotrope Volumenänderungen zur Folge haben. Im folgenden sollen die Gleichgewichtsbedingungen formuliert und eine kritische Schichtdicke aus ihnen abgeleitet werden.

Die infinitesimale Verformungsenergie pro Einheitsvolumen wird durch

$$dw = \sigma_{12}(x', y, t) d\varepsilon_{12}(x', y, t) \quad (80)$$

bzw. mit Gleichung (77) durch

$$dw = 2\mu\varepsilon_{12}(x', y, t) d\varepsilon_{12}(x', y, t) \quad (81)$$

gegeben. Die Integration von (81) ergibt die lokale Verformungsenergiedichte

$$w(x', y, t) = \mu\varepsilon_{12}^2(x', y, t) \quad , \quad (82)$$

und mit der Näherung (76) erhält man schließlich

$$w(x', y, t) \cong \frac{\mu}{16} \left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t}^2 \cdot (y - y_c)^2 \quad . \quad (83)$$

Die Verformungsenergie ist eine gespeicherte Energie, die der durch die inneren lokalen Volumenänderungen aufbrachten mechanischen Arbeit äquivalent ist. Die gespeicherte Energie der elastisch verformten Schicht pro Einheitsfläche der Oberfläche an der Stelle x' ist gegeben durch

$$W(x', t) = \int_{y_c(x', t)}^0 w(x', y, t) dy \quad . \quad (84)$$

Fügt man hier den Ausdruck (83) ein, so erhält man

$$W(x', t) \cong - \frac{\mu}{48} \left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t}^2 \cdot y_c^3(x', t) . \quad (85)$$

Das hier zu betrachtende thermodynamische System ist eine Säule mit der Einheitsfläche als Basis und der Höhe $|y_c(x', t)|$, deren gespeicherte Verzerrungsenergie die Gleichung (85) angibt. Die kleinstmögliche Veränderung von $|y_c(x', t)|$ kommt durch den Einbau eines Überschußatoms bzw. einer Überschußleerstelle zustande, der anstelle einer anisotropen zu einer isotropen Volumenänderung führt. Im Mittel trägt ein einzelnes Überschußatom bzw. eine einzelne Überschußleerstelle in einer isotropen Volumenänderung zur Erhöhung bzw. Erniedrigung von y_c mit einem Betrag von

$$\Delta y_c = \Omega(c_A) \quad (86)$$

bei (die Ausdehnung Δy_c muß hier noch mit der Einheitsfläche multipliziert werden).

Stellt $|y_c(x', t)|$ bereits die thermodynamisch stabile Dicke der Schicht dar, so darf sich mit dem Einbau eines weiteren Atoms bzw. einer weiteren Leerstelle in dieser Schicht die freie Enthalpie des Systems ΔG nicht ändern; d.h. es gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta H - T\Delta S + \Delta W = 0 \quad (87)$$

für $|y_c(x', t)|$, wobei ΔH , ΔS und ΔW die Änderungen der betreffenden thermodynamischen Größen sind, die sich durch den Einbau eines Überschußatoms bzw. einer Überschußleerstelle ergeben und anstatt zu einer isotropen zu einer anisotropen Volumenänderung führen. ΔH ist die mittlere Bildungsenthalpie pro Leerstelle (im Fall der Leerstellenvernichtung wechselt ΔH lediglich das Vorzeichen) und ΔW ist die durch den Prozess hervorgerufene Änderung der Verzerrungsenergie. Die Änderung der Entropie enthält die drei Beiträge ΔS_m , ΔS_l und ΔS_d . ΔS_m ist die Änderung der idealen Mischungsentropie in Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentrationsänderung, ΔS_l steht für die Entropieänderung, die durch die Änderung der lokalen Schwingungs- und Strukturzustände des Gitters infolge des Einbaus einer Überschußleerstelle bzw. eines Überschußatoms hervorgerufen wird, und ΔS_d stellt die durch die richtungsabhängigen Volumenänderungen

des Einbauprozesses verursachte Entropieänderung dar. Die Größen ΔH , ΔS_m und ΔS_l besitzen für die isotrope und die anisotrope Volumenänderung die gleichen Werte, während ΔS_d und ΔW für die beiden Fälle unterschiedlich sind; d.h. es gilt

$$\Delta W - T\Delta S_d = 0 \quad (88)$$

Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits erwähnt, daß Korngrenzen und Zentren von Stufenversetzungen als Quellen und Senken von Überschußatomen und -Leerstellen fungieren können. Die Richtung der durch einen einzelnen Einfangvorgang verursachten Volumenänderung hängt eng mit der Konfiguration und der Orientierung des einfangenden Defektes zusammen: Wenn das Überschußatom bzw. die Überschußleerstelle an einer Stufenversetzung eingefangen wird, so wird die Versetzung klettern, und die daraus resultierende Volumenänderung erfolgt in die positive und negative Richtung des Burgersvektors; an einer Kleinwinkelkorngrenze bzw. an einer Korngrenze erfolgen die Volumenänderungen senkrecht zu den Korngrenzen. Geht man von einer gleichmäßigen Verteilung der Orientierung des Versetzungsnetzwerkes, der Korngrenzen und der Kleinwinkelkorngrenzen aus, so können in dem hier definierten Fall der Isotropie nur $\frac{2}{3}$ der existierenden Defekte als Quellen und Senken für Überschußatome und -Leerstellen auftreten, da wir annehmen, daß die Volumenänderungen nur in zwei der drei Raumrichtungen möglich ist. Deshalb ist für diesen Fall die richtungsabhängige Entropieänderung gegeben durch

$$\Delta S_{d,i} = -k \cdot \ln \frac{2}{3} ; \quad (89)$$

mit einem analogen Argument erhalten wir für die richtungsabhängige Entropieänderung der anisotropen Volumenänderung

$$\Delta S_{d,a} = -k \cdot \ln \frac{1}{3} \quad (90)$$

und damit wird

$$\Delta S_d = -k \cdot \ln 2 \quad . \quad (91)$$

Für den anisotropen Fall der Volumenänderung ist die gespeicherte Verzerrungsenergie offensichtlich Null, da, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt werden konnte, hier weder

extern angreifende noch intern erzeugte Scherungen oder Längsspannungen anliegen. Im Falle der isotropen Volumenänderung ist der Beitrag zur Verzerrungsenergie ΔW identisch mit dem Beitrag, den ein Überschußatom bzw. eine Überschußleerstelle nach Gleichung (85) zur gespeicherten Verzerrungsenergie leistet:

$$\Delta W = \frac{\mu \Omega(c_A)}{16} \left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t}^2 \cdot y_c^2(x', t) . \quad (92)$$

Setzt man die Ausdrücke (91) und (92) in die Gleichgewichtsbedingung (88) ein, so erhält man für die kritische Dicke der oberflächennahen Schicht mit isotropen Volumenänderungen

$$-y_c(x', t) = 4\sqrt{\ln 2} \sqrt{\frac{kT}{\mu \Omega(c_A)}} \cdot \left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t}^{-1} . \quad (93)$$

Diese Beziehung gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß alle Verzerrungen und Spannungen im Gültigkeitsbereich der linearen Elastizitätstheorie liegen. Setzt man den nach Gleichung (93) erhaltenen Ausdruck für $y_c(x', t)$ in die Beziehung (79) ein, so erhält man für die direkt an der Oberfläche auftretende maximale reduzierte Schubspannung

$$\left(\frac{\sigma}{\mu} \right) = 2\sqrt{\ln 2} \cdot \sqrt{\frac{kT}{\mu \Omega(c_A)}} . \quad (94)$$

Mit der unseren Untersuchungen zugrunde liegenden Glühtemperatur von 1081 K, einem mittleren Schubmodul $\mu = 3.24 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ und einem mittleren Atomvolumen $\Omega(c_A) = 17.0 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ erhält man nach Gleichung (94) an der Oberfläche der Diffusionsprobe eine reduzierte Schubspannung von

$$\left(\frac{\sigma}{\mu} \right)_{max} \cong 0.274 . \quad (95)$$

Dieser Wert liegt bereits oberhalb der für einen versetzungsfreien Kristall angenommenen kritischen reduzierten Schubspannung (≈ 0.17) und damit erheblich über den für das

Einsetzen von Versetzungsgleiten geltenden Werten. Hieraus kann gefolgert werden, daß der über eine Gleichgewichtsbetrachtung nach Gleichung (93) abgeschätzte Wert von y_c zu hoch ist. Wir schließen daraus, daß vor Erreichen eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts eine durch an der Probenoberfläche einsetzende plastische Verformung definierte kritische Schichtdicke erreicht wird, die sich nach Gleichung (79) zu

$$-y_c(x', t) \cong 2 \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)_{crit} \cdot \left(\frac{\partial \rho(x', t)}{\partial x'} \right)_{x', t}^{-1} \quad (96)$$

ergibt [43]. Die bei höheren Temperaturen geltenden kritischen reduzierten Schubspannungen können für viele Metalle den sogenannten "Verformungsmechanismus-Diagrammen" von Frost und Ashby [44] entnommen werden. Für Silber liegt dieser Wert bei etwa $7 \cdot 10^{-3}$. Er sollte jedoch für Silber-Gold-Legierungen erheblich über diesem Wert liegen. So haben Weerts und Sachs in einer frühen Arbeit angegeben, daß bei Raumtemperatur die kritische Schubspannung für eine 50 %ige Gold-Silber-Legierung um einen Faktor von etwa 10 höher liegt als die für die reinen Komponenten ermittelten Werte [45]. Vorbehaltlich der Unsicherheit einer Extrapolation zu höheren Temperaturen nehmen wir daher für unsere Berechnungen eine kritische reduzierte Schubspannung von $6 \cdot 10^{-2}$ an. Es ist aber zu vermuten, daß die mit diesem Wert mit Hilfe von Gleichung (96) ermittelten Schichtdicken etwas zu niedrig sind, da ein Spannungsabbau durch Nabarro-Herring-Kriechen sowie eine sicherlich endliche Dicke der Oberflächenschicht, in der plastisches Fließen auftritt, nicht berücksichtigt werden.

5.4 Die geschwindigkeitsbestimmende Funktion $\rho(x, t)$

Die Funktion $\rho(x, t)$ bestimmt die Kirkendallverschiebung, das Wachstum von Wulst und Graben, sowie die orts- und zeitabhängige Dicke der oberflächennahen Schicht mit isotropen Volumenänderungen. Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, sollte $\rho(x, t)$ in Abhängigkeit der zeitabhängigen Koordinaten x' (Gl.(54)) dargestellt werden, wenn die durch Diffusion hervorgerufenen Oberflächenkonturen nach Gleichung (56) hergeleitet werden sollen. Der Integrand in Gleichung (56) würde dann die Oberflächenkonturkurve wiedergeben.

Für die Anwendung von Gleichung (54) benötigt man jedoch die Kenntnis der während der Diffusionsglühungen entstehenden zeitabhängigen lokalen longitudinalen Expansionen und Kontraktionen, die normalerweise nicht gegeben sind. Lediglich sehr genaue Folienexperimente [32, 46, 47] können die experimentellen Daten liefern, die es uns erlauben, in zeitunabhängigen Koordinaten gegebene Konzentrationsverteilungskurven in nach Gleichung (54) für die Bestimmung von $\rho(x', t)$ notwendige x' -abhängige Verteilungskurven zu konvertieren. Für eine Bestimmung der Kirkendallverschiebung (Gl.(60)) sowie die Bestimmung der Querschnittsfläche $A_b(t)$ einer diffusionsbedingten Oberflächenkonturkurve (Gl.(61)) ist es jedoch ausreichend, wenn die Funktion ρ in Abhängigkeit von zu einem wandernden Koordinatensystem gehörenden Koordinaten \tilde{x} hinreichend genau gegeben ist.

Grundsätzlich gibt es drei Methoden, die Werte zu bestimmen, die $\rho(\tilde{x}, t)$ als Funktion der Variablen \tilde{x} und t für ein bestimmtes Diffusionssystem annimmt:

Die Werte von $\rho(\tilde{x}, t)$ können durch eine Auswertung gemessener Konzentrationsverteilungskurven ermittelt werden. Es handelt sich hier um ein rein numerisches Verfahren. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß wegen der Integrationen über die Zeit, die Teil der Auswertungsrechnungen sind, eine sehr große Zahl von nach verschiedenen Glühzeiten aufgenommenen Konzentrationsverteilungskurven bekannt sein müssen. Ein weiterer Nachteil liegt in der notwendigen hohen Präzision, mit der die einzelnen Kurven aufgenommen sein müssen, da andernfalls die zweifach durchzuführenden Differentiationen eine sehr große Streubreite der Einzelwerte von $\rho(\tilde{x}, t)$ zur Folge haben.

Als zweites Verfahren kommt eine eher analytische Methode in Betracht, bei der angenom-

men wird, daß sich die Konzentrationsverteilungskurven in einem größeren Bereich in der Umgebung der ursprünglichen Trennebene durch einen einfachen mathematischen Ausdruck wiedergeben lassen. Diese Methode wurde von Morral et al. zur Abschätzung des Kirkendalleffektes angewendet [48]. Mit der Annahme, daß in der Nachbarschaft der Trennebene Konzentrationsverteilungskurven durch die ideale Boltzmannlösung

$$c_A(\tilde{x}, t) \cong \frac{c_A^{-\infty} + c_A^{+\infty}}{2} - \frac{c_A^{-\infty} - c_A^{+\infty}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \quad (97)$$

mit einem konstanten chemischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} angenähert werden können, und daß in erster Näherung auch $(D_A - D_B)$ unabhängig von der Konzentrationszusammensetzung der Legierung ist, erhält man für den positiven Bereich von \tilde{x} (siehe Anhang B)

$$\rho(\tilde{x}, t) \cong \frac{N_A^{-\infty} - N_A^{+\infty}}{2} \cdot \frac{D_B - D_A}{\tilde{D}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right], \quad (98)$$

während für negative Werte von \tilde{x} das Vorzeichen der Fehlerfunktion umgekehrt werden muß. $c_A^{-\infty}$ und $c_A^{+\infty}$ sind die anfänglichen Konzentrationen der Komponente A des Diffusionspaares, und $N_A^{-\infty}$ und $N_A^{+\infty}$ sind die entsprechenden Konzentrationen, ausgedrückt in Molenbrüchen.

Für eine bessere Näherung berücksichtigen wir die Konzentrationsabhängigkeiten von $\frac{(D_B - D_A)}{\tilde{D}}$ und \tilde{D} und benutzen dabei die erste Darkensche Gleichung (5). Fügt man die Näherung (98) in Gleichung (60) ein, ersetzt dort den Faktor $\frac{1}{2}$ durch den für ausschließlich longitudinale Volumenänderungen geltenden Faktor 1, und wendet dann

$$\int_{-\infty}^0 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] d\tilde{x} = \frac{2\sqrt{\tilde{D}t}}{\sqrt{\pi}} \quad (99)$$

an, so erhält man für die Kirkendallverschiebung den Ausdruck

$$\Delta x_K(t) \cong (N_A^{-\infty} - N_A^{+\infty}) \cdot \frac{D_B - D_A}{\sqrt{\pi \cdot \tilde{D}}} \cdot \sqrt{t}, \quad (100)$$

der identisch mit dem von Morral et al. [48] (in ihrer Nomenklatur) angegebenen Ausdruck

$$x = (D'_{11} + D'_{21}) \cdot (\sqrt{D_{11}})^{-1} \Delta C_1 \cdot \sqrt{\frac{t}{\pi}} \quad , \quad (101)$$

ist. Es ist erstaunlich, daß - obwohl die oben gemachten Annahmen für das Silber/Gold-System nur mit Einschränkung zutreffen - die nach Gleichung (100) ermittelten theoretischen Kirkendall-Koeffizienten recht gut mit den experimentell ermittelten übereinstimmen. Für die Berechnung der angenäherten theoretischen Kirkendall-Koeffizienten wurden die experimentell ermittelten Daten von Mallard et al. [49], die thermodynamischen Daten des Au-Ag-Systems von Hultgren [50] sowie die Korrekturterme f_0 und S (Gln. (10) und (16)) von Manning [11] verwendet. In unseren Experimenten wurde der Durchgangspunkt der Oberflächenprofilkurve durch das Nullniveau beim Übergang vom Wulst zum Graben als Position der wandernden Kirkendallebene interpretiert. Mit diesen Annahmen und Näherungen ergeben unsere Messungen $\frac{a_{exp}}{a_{theo}} = 1.45 \pm 0.16$ wobei a_{exp} durch

$$\Delta x_K(t) = a_{exp} \cdot \sqrt{t} \quad (102)$$

definiert wird und a_{theo} der entsprechende Ausdruck aus Gleichung (100) ist.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens müssen die relevanten Diffusionskoeffizienten bekannt sein und ihre weitgehende Konstanz angenommen werden können. Hier liegt auch der Nachteil dieses Verfahrens: Es müssen Annahmen gemacht werden, die mit Sicherheit bei Systemen mit stärker ausgeprägtem Kirkendalleffekt und seinen Begleiterscheinungen nicht zutreffend sind.

Die dritte - im folgenden als Simulationsverfahren bezeichnete - Methode zur Bestimmung von $\rho(\tilde{x}, t)$ ist immer dann geeignet, wenn für einen hinreichend großen Temperatur- und Konzentrationsbereich zuverlässige sogenannte Stammdaten zur Verfügung stehen, die es gestatten, eine beliebige Zahl hinreichend genauer und glatter Konzentrationsverteilungskurven ohne irgendwelche einschränkende Annahmen über die Konstanz von Diffusionskoeffizienten zu erzeugen. Im Falle des von uns untersuchten Systems Silber-Gold liegen diese Daten vor: Mallard et al. haben sowohl die Aktivierungsenergien als auch die vorexponentiellen Faktoren der Selbstdiffusion von Silber und Gold über den

gesamten Konzentrationsbereich von Silber-Gold-Legierungen gemessen [49]. Für dieses System liegen auch die entsprechenden thermodynamischen Daten vor [50], die es gestatten, die von Darken eingeführten thermodynamischen Faktoren [36] für jede Konzentration und Temperatur zu berechnen. Das System Silber-Gold zählt überdies zu den wenigen Systemen, bei denen ein Einfluß der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten auf die zu erwartenden Effekte weitgehend vernachlässigt werden kann. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß sich durch einen Vergleich mit von verschiedenen Autoren gemessenen Konzentrationsverteilungskurven die Zuverlässigkeit sowohl des Verfahrens als auch der Stammdaten überprüfen läßt.

6. Die Computersimulation

In diesem Kapitel werden die verwendeten Verfahren der Computersimulation vorgestellt und die damit gewonnenen Ergebnisse mit experimentell ermittelten Daten verglichen.

6.1 Die Simulationsmethode

Die Simulation der Konzentrationsverteilungskurven wurde mit einem iterativen numerischen Simulationsverfahren durchgeführt. Ausgangsbasis ist eine Kette von gleich großen in Diffusionsrichtung aufgereihten Volumenelementen V_j , die in der Rechnung jeweils durch zwei Variable, $v_{A,j}$ und $v_{B,j}$, repräsentiert werden. Die Variablen $v_{A,j}$ und $v_{B,j}$ geben jeweils die Anzahlen der in dem entsprechenden Volumenelement enthaltenen Atome der Sorten A und B an.

Die Anzahl n der Volumenelemente wurde abhängig von der zu simulierenden Probenlänge gewählt. Soll beispielsweise eine Probenlänge von $1000\mu m$ simuliert werden, so ordnet man jedem Element einer aus insgesamt 1000 Volumenelementen bestehenden Kette Werte der Variablen zu, die den Ausgangsbedingungen entsprechen. Jedes Volumenelement hat dabei (in Diffusionsrichtung) eine Breite von $1\mu m$. Die Trennebene wird in die Mitte der Kette gelegt, so daß die den Elementen V_1 bis $V_{\frac{n}{2}}$ zugeordneten Werte der Variablen $v_{A,j}$ alle gleich sind. Das gleiche gilt für die Variablen $v_{B,j}$; soll die Diffusion zwischen zwei aus den reinen Komponenten bestehenden Teilproben simuliert werden, so sind die Werte der Variablen $v_{B,j}$ für diese Teilkette gleich Null zu setzen. Für die Volumenelemente $V_{\frac{n}{2}+1}$ bis V_n sind in entsprechender Weise die Werte von $v_{A,j}$ gleich Null und die von $v_{B,j}$ auf einen für alle Elemente gleichen Wert zu setzen, der der Zahl der B-Atome in einem Volumenelement in diesem Teil der Diffusionsprobe entspricht.

Die Grenzfläche mit dem Konzentrationssprung zwischen den A- und den B-Atomen befindet sich somit zum Zeitpunkt $t = 0$ zwischen den Volumenelementen $V_{\frac{n}{2}}$ und $V_{\frac{n}{2}+1}$ und hat die Position $x = \frac{n}{2}$. Bei Beginn der Simulation liegt nur zwischen diesen beiden Volumenelementen ein Konzentrationsunterschied vor, der einen Diffusionsvorgang auslösen

kann. Im ersten Simulationsschritt wird mit

$$j_A\left(\frac{n}{2}, t\right) = -D_A(c_A) \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{\frac{n}{2}, t} \quad (103a)$$

die Menge an A-Atomen berechnet, die bei einer vorgegebenen Temperatur T in einer Sekunde vom Volumenelement $V_{\frac{n}{2}}$ durch die Grenzfläche mit der Position $x = \frac{n}{2}$ in das Volumenelement $V_{\frac{n}{2}+1}$ diffundiert, und mit

$$j_B\left(\frac{n}{2}, t\right) = -D_B(c_B) \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right)_{\frac{n}{2}, t} \quad (103b)$$

die Menge an B-Atomen, die in einer Sekunde vom Volumenelement $V_{\frac{n}{2}+1}$ in das Volumenelement $V_{\frac{n}{2}}$ diffundiert. In der Simulation des in der ersten Sekunde stattfindenden Teilchenaustausches sind die Differentialausdrücke (103) zu ersetzen durch

$$j_A\left(\frac{n}{2}, 1\right) = -D_A(c_A) \left(\frac{(v_{A, \frac{n}{2}} - 0)}{\Delta x} \right)_{\frac{n}{2}, 1} \quad (104a)$$

$$j_B\left(\frac{n}{2}, 1\right) = -D_B(c_B) \left(\frac{(v_{B, \frac{n}{2}+1} - 0)}{\Delta x} \right)_{\frac{n}{2}, 1} . \quad (104b)$$

Zwischen den übrigen Volumenelementen findet während der ersten Sekunde kein Teilchenaustausch statt. Es wird für die Simulation die vereinfachende Annahme gemacht, daß sich trotz des beständigen Teilchenstromes während einer einzelnen Zeiteinheit die Variablen $v_{A,j}$ und $v_{B,j}$ nicht verändern. Diese Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn die einzelnen Volumenelemente ein hinreichend großes Teilchenreservoir darstellen, bzw. die Zeiteinheiten genügend klein gewählt werden. Der nächstfolgende Schritt wird mit den nun wiederum konstant gehaltenen Variablen gerechnet, deren Werte sich aus dem vorhergehenden Schritt ergeben haben. In den Beziehungen (104) nimmt in dem hier gewählten Beispiel Δx den Wert $1\mu m$ an. Die Konzentrationen c_A und c_B , die die Diffusionskoeffizienten D_A und D_B bestimmen, sind die Mittelwerte der vor dem jeweiligen Simulationsschritt

vorliegenden Atomkonzentrationen der entsprechenden Atomsorten der zwei benachbarten Volumenelemente zwischen denen die Diffusion stattfindet. Die beiden Volumenelemente werden um die so berechneten Atomanzahlen $j_A(\frac{n}{2}, t)$ und $j_B(\frac{n}{2} + 1, t)$ verkleinert bzw. vergrößert. Da die Diffusionskoeffizienten $D_A(c_A)$ und $D_B(c_B)$ für die A- und B-Atome in der Regel unterschiedlich groß sind, sind die zu subtrahierenden bzw. zu addierenden A- und B-Atomanzahlen unterschiedlich. Dadurch wächst nach dem ersten und den weiteren Simulationsschritten auf der langsamer diffundierenden Seite der Simulationsprobe die Gesamtanzahl $v_{A,j} + v_{B,j}$ der Atome pro Volumenelement V_j und auf der schneller diffundierenden Seite sinkt sie. Entsprechend den sich so verändernden Atomanzahlen ändern sich die Konzentrationszusammensetzungen der beteiligten Volumenelemente, und damit auch die Konzentrationsunterschiede zu den weiteren benachbarten Volumenelementen. In den folgenden Simulationsschritten wird somit die Anzahl der Volumenelementgrenzen, für die eine diffundierende Atomanzahl berechnet werden muß, immer größer, und die äußeren Positionen dieser Grenzen wandern von der Mitte zu den beiden Enden der Simulationsprobe. Da die Diffusion über alle Volumenelementgrenzen gleichzeitig erfolgt, darf die Modifikation der Atomanzahlen eines einzelnen Volumenelementes erst erfolgen, wenn die neuen Atomanzahlen aller Volumenelemente mit Nachbarn unterschiedlicher Konzentration berechnet worden sind.

Die A- bzw. B-Konzentration eines Volumenelementes V_j errechnet sich nach

$$c_A^j = \frac{v_{A,j}}{v_{A,j} + v_{B,j}} \quad (105)$$

bzw.

$$c_B^j = \frac{v_{B,j}}{v_{A,j} + v_{B,j}} \quad . \quad (106)$$

Trägt man nach m Simulationsschritten c_A^j oder c_B^j über die Länge der Simulationsprobe auf, wobei jedes Volumenelement $1\mu m$ Breite repräsentiert, so erhält man eine Konzentrationsverteilungskurve der entsprechenden Komponente, die einer Diffusionszeit von m Sekunden bei der vorgegebenen Temperatur T entspricht.

6.2 Simulation der Konzentrationsverteilungskurven des Systems Au-Ag

Um die Tauglichkeit des gewählten Simulationsverfahrens zu überprüfen, wurden Konzentrationsverteilungskurven des Systems Au-Ag für zwei verschiedene Diffusionstemperaturen berechnet und mit experimentell ermittelten Konzentrationsverteilungskurven verglichen.

6.2.1 Vorgaben für die Simulation der Konzentrationsverteilungskurven des Systems Au-Ag

Für die Berechnung der zu simulierenden Ströme j_x^A und j_x^B (Gl.(39)) benötigt man die individuellen Diffusionskoeffizienten D_A und D_B , die nach Gl.(18) vom thermodynamischen Faktor Φ und den Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^* bzw. D_B^* abhängen und nach den Gln.(8 a) und (8 b) mit dem Ausdruck (10) korrigiert werden müssen zu

$$D_A = \Phi D_A^* \left(1 + \left(\frac{1}{f_0} - 1 \right) \left\{ \frac{N_A (D_A^* - D_B^*)}{N_A D_A^* + (1 - N_A) D_B^*} \right\} \right), \quad (107)$$

wobei $D_A^* > D_B^*$. Für die Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^* gilt das Arrheniusgesetz

$$D_i^* = D_i^0 \cdot e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}} \quad (108)$$

mit dem sogenannten vorexponentiellen Faktor D_i^0 und der Aktivierungsenthalpie ΔH_i der jeweiligen Komponente i .

Da die Diffusionskoeffizienten D_{Au} und D_{Ag} für jede Glüh­temperatur und jede chemische Zusammensetzung zur Verfügung stehen sollen, muß man sich zwei Funktionen erstellen, die diesen Anforderungen genügen. Für das System Gold-Silber stehen alle benötigten Parameter zur Herleitung dieser Funktionen zur Verfügung.

Busch und Ruth [15] geben für den dimensionsfreien thermodynamischen Faktor Φ die empirische Funktion

$$\Phi(N_{Au}, T) = 1 + \left(\frac{N_{Au}(1 - N_{Au})}{T} \right) (5686 - 2415N_{Au} - 1.384T) \quad (109)$$

an, die sie anhand der von Hultgren et al. [50] angegebenen analytischen Ausdrücke der thermodynamischen Funktionen fester Gold-Silber-Legierungen ermittelt haben. Die Temperatur T ist in K anzugeben. Für eine Temperatur von 1081 K ist die Funktion $\Phi(N_{Au}, T)$ in Bild 6.1 dargestellt.

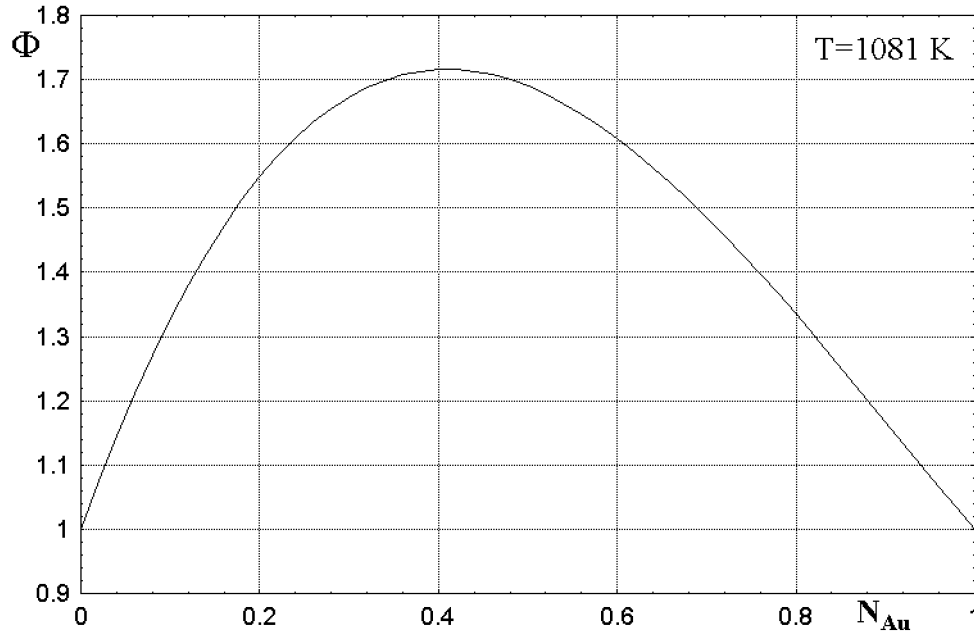


Bild 6.1 Die Funktion $\Phi(N_{Au}, T)$ bei $T = 1081K$

Die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Au}^* bzw. D_{Ag}^* hat Mallard [49] für jeweils neun verschiedene Gold-Silber-Legierungen bei mindestens fünf verschiedenen Glühtemperaturen experimentell bestimmt und daraus die entsprechenden Aktivierungsenthalpien ΔH_{Au} und ΔH_{Ag} und die vorexponentiellen Faktoren D_{Au}^0 bzw. D_{Ag}^0 für die Gold- bzw. Silberdiffusion berechnet.

Mit den von Mallard angegebenen Werten für die Aktivierungsenergien lassen sich mittels quadratischer Regression die folgenden Funktionen für die normierten Aktivierungsenthalpien (mit der Einheit [K]) in Abhängigkeit von der Goldkonzentration angeben:

$$\frac{\Delta H_{Ag}(N_{Au})}{R} = 22493.60 - 1436.50N_{Au} - 927.18N_{Au}^2 \quad (110)$$

und

$$\frac{\Delta H_{Au}(N_{Au})}{R} = 24359.17 - 2435.65N_{Au} - 968.66N_{Au}^2 \quad (111)$$

Diese Funktionen sind mit den von Mallard experimentell ermittelten Werten in Bild 6.2 dargestellt.

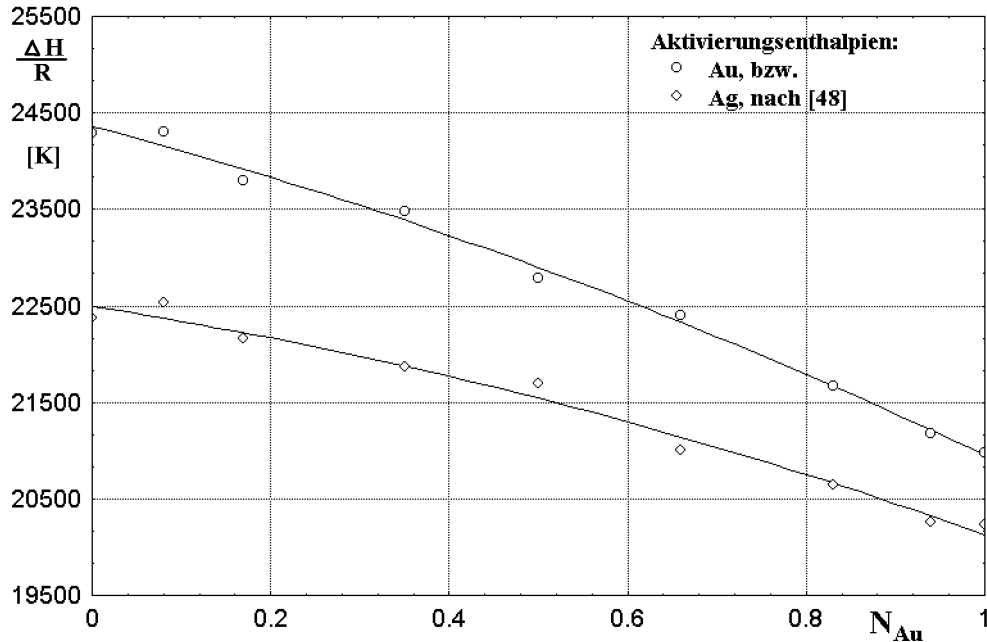


Bild 6.2 Die von Mallard ermittelten Werte für die Aktivierungsenthalpien mit den entsprechenden durch quadratische Regression ermittelten Näherungsfunktionen nach den Gleichungen (110) und (111).

Für den natürlichen Logarithmus der vorexponentiellen Faktoren (mit der Einheit $[\frac{\mu m^2}{s}]$) erhält man mit Hilfe einer linearen Regression folgende Abhängigkeiten von der Goldkonzentration:

$$\ln D_{Ag}^0(N_{Au}) = -0.68619 - 2.06155 N_{Au} \quad (112)$$

und

$$\ln D_{Au}^0(N_{Au}) = -0.20891 - 2.32523 N_{Au} \quad (113)$$

Diese Funktionen sind ebenfalls mit den Meßwerten von Mallard et al. in den Bildern 6.3a und b dargestellt. Formal sind hier, wie auch in den Gleichungen (114) und (115), D_{Au}^0 und D_{Ag}^0 auf $[\frac{\mu m^2}{s}]$ bezogene dimensionsfreie Größen.

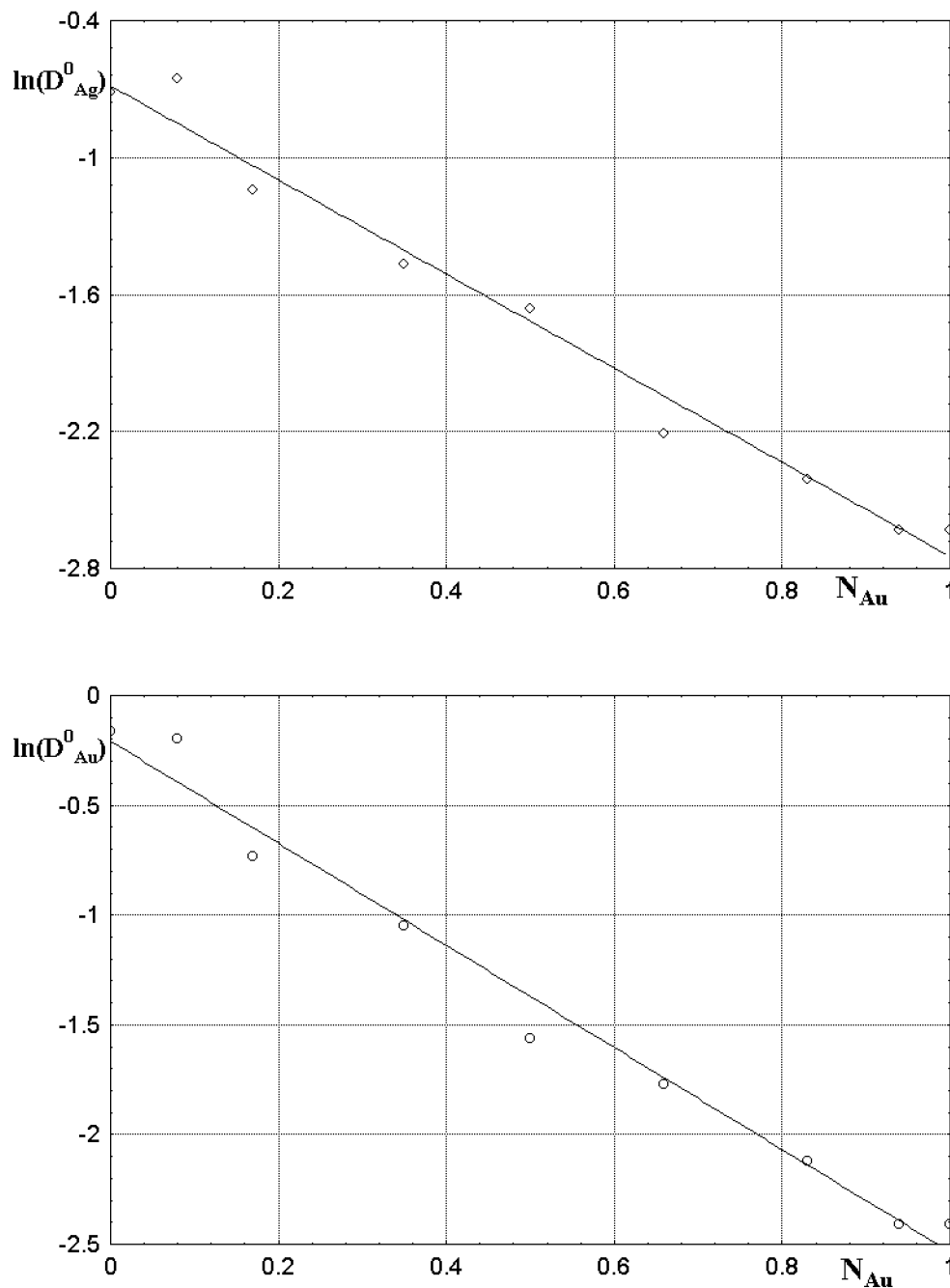


Bild 6.3 Der Logarithmus der von Mallard ermittelten Werte für die vorexponentiellen Faktoren mit den entsprechenden durch lineare Regression ermittelten Näherungsfunktionen nach den Gleichungen (112) und (113).

Mit diesen Funktionen für die Aktivierungsenthalpien und die vorexponentiellen Faktoren bildet man die von der Konzentration und der Glühtemperatur abhängigen Funktionen der Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_{Ag}^*(N_{Au}, T) = \exp\left(\ln D_{Ag}^0(N_{Au}) - \frac{\Delta H_{Ag}(N_{Au})}{RT}\right) \quad (114)$$

und

$$D_{Au}^*(N_{Au}, T) = \exp\left(\ln D_{Au}^0(N_{Au}) - \frac{\Delta H_{Au}(N_{Au})}{RT}\right) \quad (115)$$

Für eine Temperatur von $1081K$ sind die Funktionen (114) und (115) der Selbstdiffusionskoeffizienten in Bild 6.4 zusammen mit den aus den Mallard'schen Meßwerten ermittelten Werte für D_{Ag}^* und D_{Au}^* dargestellt.

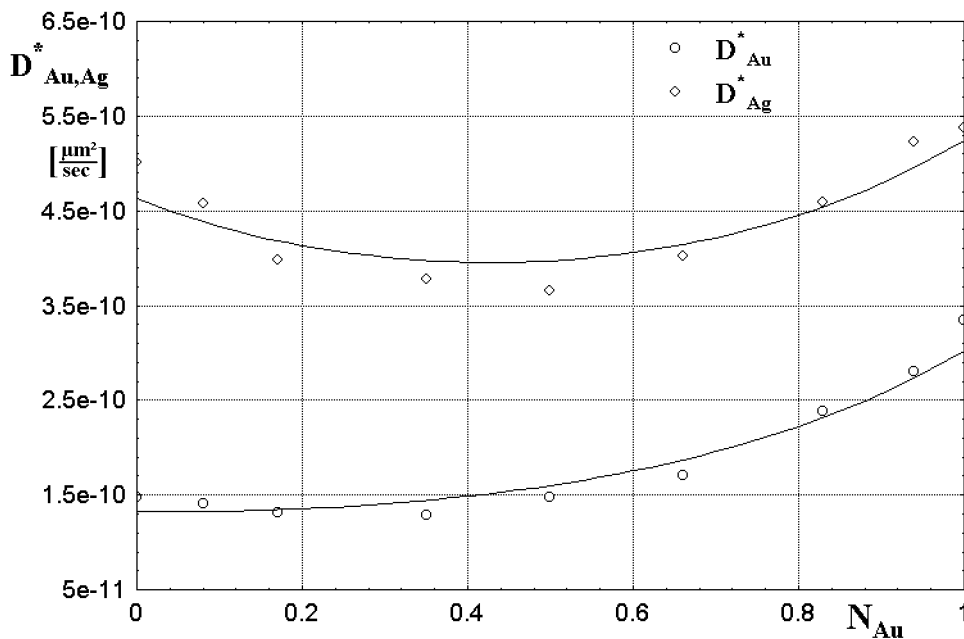


Bild 6.4 Die Näherungsfunktionen für D_{Ag}^* und D_{Au}^* für $1081 K$ und die entsprechenden mit Daten von Mallard berechneten Werte.

Damit sind alle temperatur- und konzentrationsabhängigen Faktoren in Gleichung (107) für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten D_{Au} und D_{Ag} in Form konzentrations- und zeitabhängiger Funktionen gegeben. Abschließend ist hier noch der Verlauf von D_{Au} und D_{Ag} in Abhängigkeit von N_{Au} bei der von uns verwendeten Simulationstemperatur von $1081K$ dargestellt. Auch hier sind wieder zusätzlich die Werte von D_{Au} und D_{Ag} eingezeichnet, die man direkt aus den von Mallard experimentell ermittelten Werten der Aktivierungsenthalpien, der vorexponentiellen Faktoren und der Funktion von Φ für eine Temperatur von $1081 K$ berechnen kann.

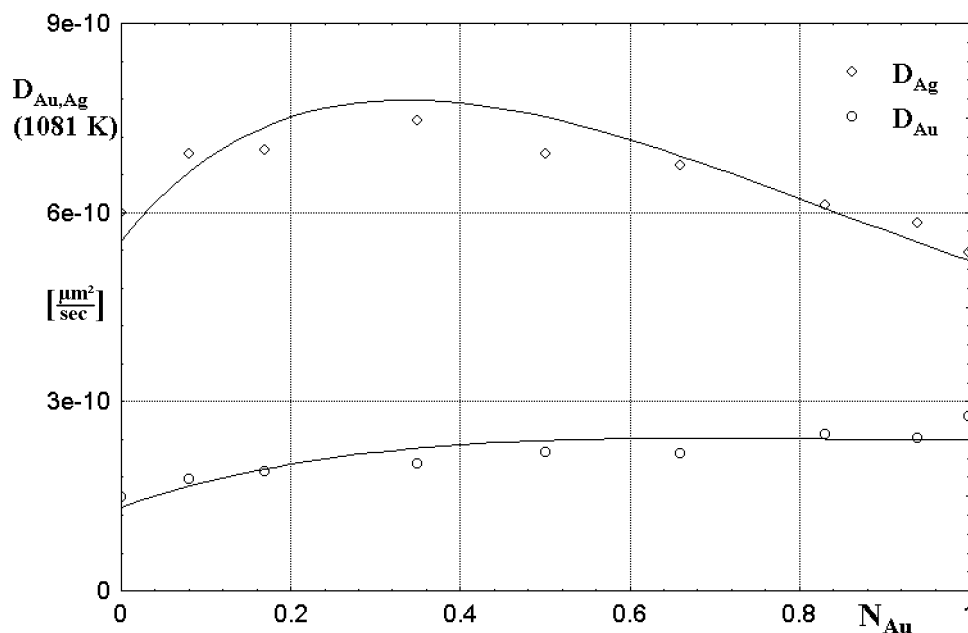


Bild 6.5 Der Verlauf von D_{Ag} und D_{Au} in Abhängigkeit von N_{Au} bei einer Temperatur von 1081 K und die entsprechenden nach Daten von Mallard berechneten Werte.

Ein Vergleich der nach den Daten von Mallard direkt berechneten Werte mit den aus den gleichen Daten über die Fitfunktionen (112) bis (115) (Abb. 6.2 und 6.3) abgeleiteten Kurven legt nahe, daß man für die in den Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellten Fälle eine bessere Fitfunktion finden könnte. Diese Funktion wäre dann allerdings nur für diese eine Temperatur gültig. Das Verfahren, so wie es jetzt angewendet wurde, hat den Vorteil, daß es für jede Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente mit der niedrigeren Schmelztemperatur anwendbar ist.

6.2.2 Vergleich der Simulationen mit dem Experiment

Die Güte des Simulationsverfahrens wurde durch einen Vergleich von simulierten Konzentrationsverteilungskurven mit experimentell gemessenen Konzentrationsverteilungskurven überprüft.

Für das System Gold-Silber wurden Konzentrationsverteilungskurven nach Diffusionsversuchen von folgenden Autoren experimentell ermittelt:

- Seith und Kottmann messen punktweise an einer Kompaktprobe, die 98 Stunden bei 1173 K geglüht wurde [51].

- Heumann und Walther messen punktweise an einer Folienprobe nach einer Glühzeit von 50 Stunden bei 1173 K [32].
- Busch und Ruth messen kontinuierlich mittels einer Mikrosonde nach Glühzeiten von 100 und 400 Minuten bei jeweils 1000 und 1053 K Glühtemperatur [15].

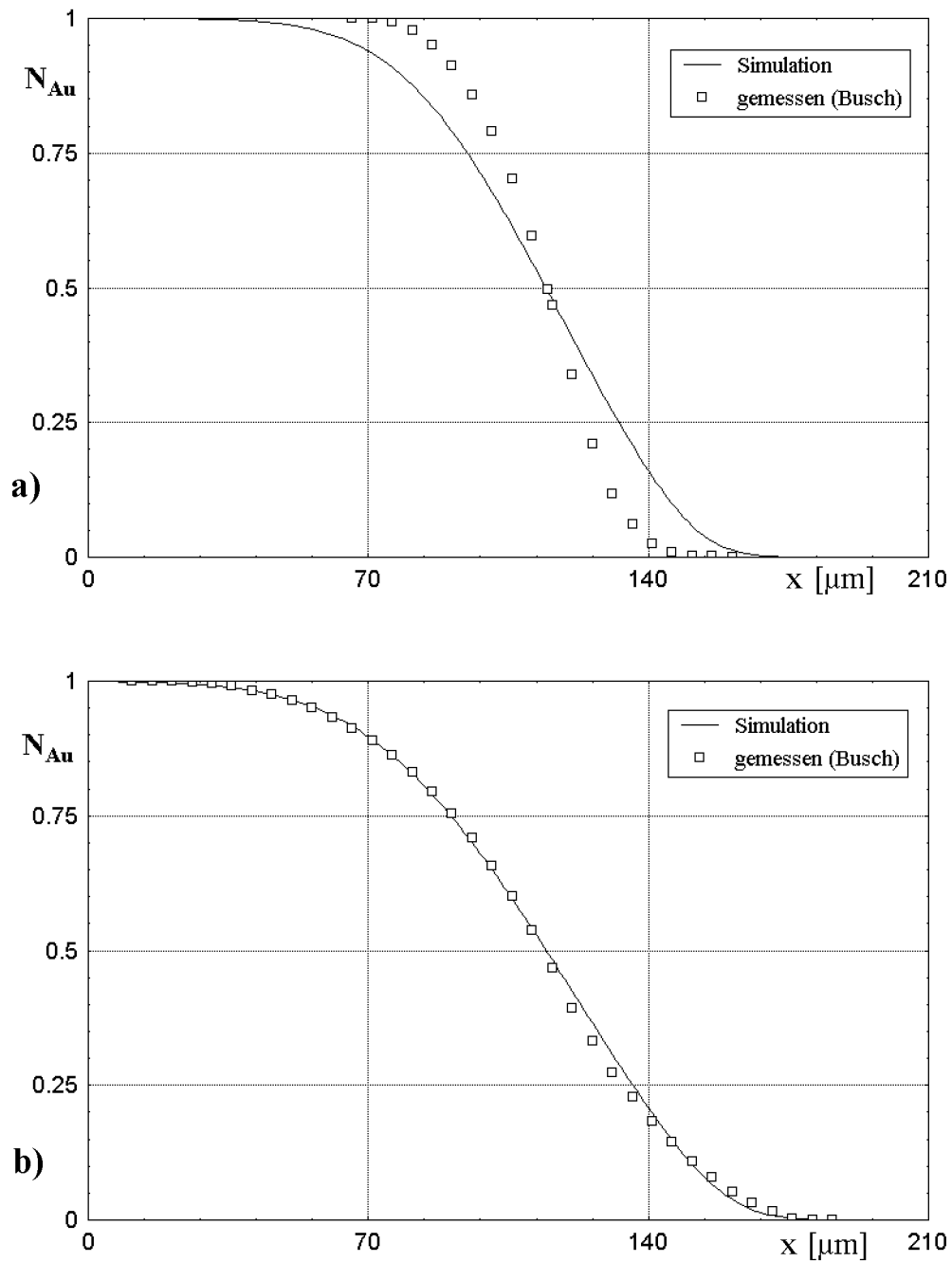


Bild 6.6 Vergleich von simulierten mit gemessenen Konzentrationsverteilungskurven: 1000 K, a) 100 Minuten, b) 400 Minuten Glühzeit.

Zum Vergleich wurden mit dem hier vorgestellten Simulationsverfahren Konzentrationsverteilungskurven mit gleichen Glühzeiten und -Temperaturen berechnet. Die Vorbedingungen, wie z.B. die Verschweißdauer und die Verschweißtemperatur, wurden, soweit sie bekannt waren, bei der Simulation berücksichtigt. Die Bilder 6.6-6.8 zeigen die simulierten Konzentrationsverteilungskurven mit den jeweils dazu passenden gemessenen Werten.

Bei 1000 K Glühtemperatur sind nach 100 Minuten Glühzeit die Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten Werten am größten (Bild 6.6a). Nach 400 Minuten Glühzeit liegen die entsprechenden Werte jedoch sehr dicht beieinander. Bei 1053 K Glühtemperatur (Bild 6.7) ist die Abweichung zwischen Simulation und Messung nach 100 Minuten zwar kleiner als bei den entsprechenden bei 1000 K gemessenen Werten, dafür ist jedoch bei dieser Temperatur die Übereinstimmung der einer Glühzeit von 400 Minuten entsprechenden Werte nicht so gut wie bei den entsprechenden Werten bei 1000 K. Eine Tendenz, ob die simulierten Werte immer ober- oder unterhalb der gemessenen Werte liegen, läßt sich nicht ausmachen. Bei diesen vier Beispielen liegen die simulierten Kurven mal etwas oberhalb oder mal etwas unterhalb der gemessenen Konzentrationswerte.

Die nach 50 bzw. 98 Stunden Glühung bei 1173 K gemessenen Konzentrationswerte stimmen sehr gut mit den simulierten Konzentrationsverteilungskurven überein (Bild 6.8a und b). Der von Seith und Kottmann gemessene Wert bei etwa 2000 μm (Bild 6.8b) wird von den Autoren selbst als unsicher bezeichnet, so daß man davon ausgehen kann, daß die simulierte Konzentrationsverteilungskurve den tatsächlichen Konzentrationsverlauf an dieser Stelle besser wiedergibt.

Der Vergleich der simulierten mit den gemessenen Konzentrationsverteilungskurven zeigt, daß die simulierten Konzentrationsverteilungskurven die nach dem Experiment gemessenen im allgemeinen sehr gut wiedergeben. Bei langen Glühzeiten ist die Übereinstimmung ohne Einschränkung als "sehr gut" zu bezeichnen, größere Abweichungen sind nur bei relativ kurzen Glühzeiten vorhanden. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich in den Unterschieden zwischen dem realen System (Experiment) und dem idealen System (Simulation) begründet. Als Beispiel sei hier genannt, daß bei der Simulation, die auch den

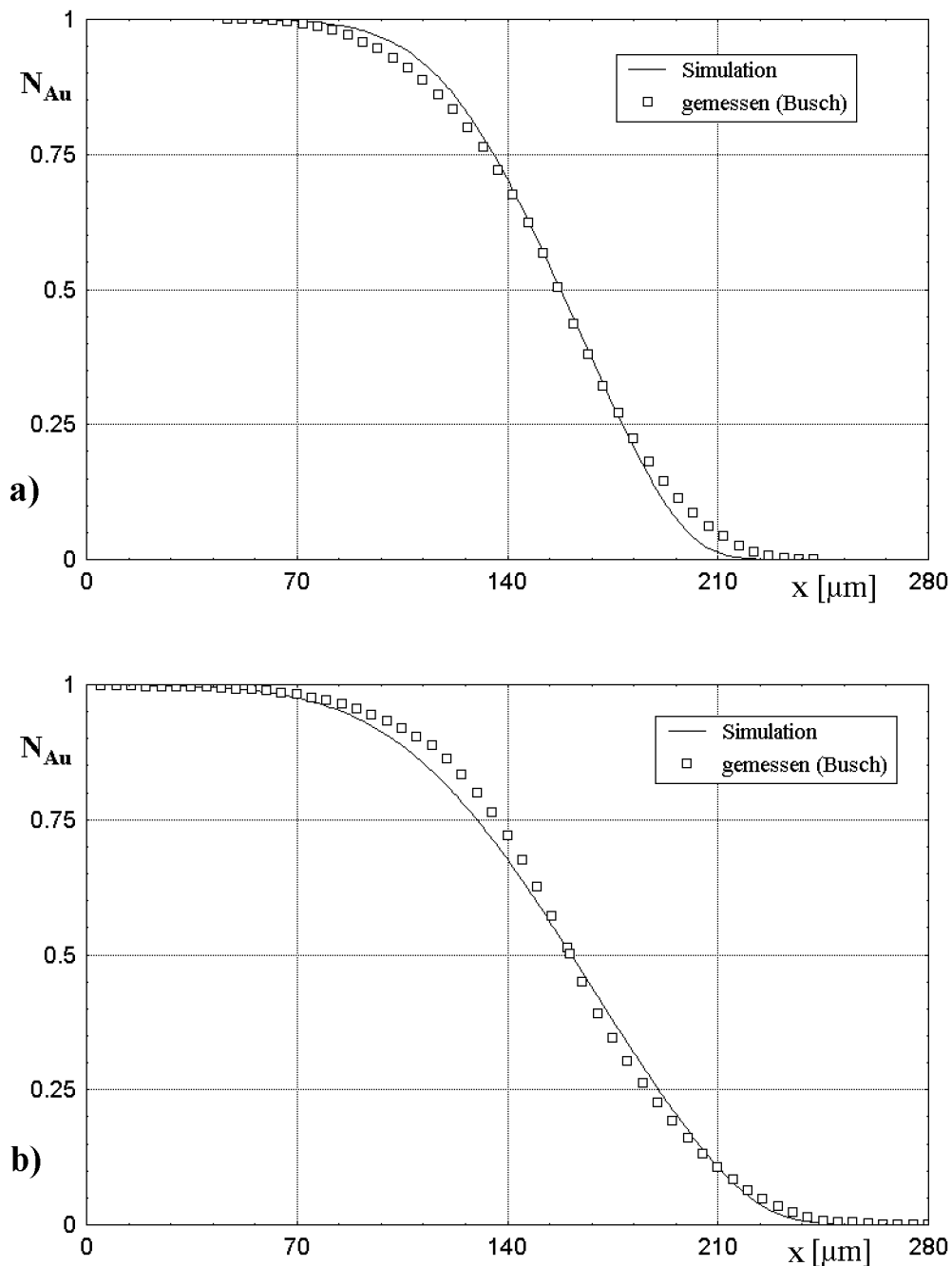


Bild 6.7 Vergleich von simulierten mit gemessenen Konzentrationsverteilungskurven: 1053 K, a) 100 Minuten, b) 400 Minuten Glühzeit.

Verschweißvorgang mitberechnet, die Diffusion sofort ungehindert über die volle Grenzfläche der beiden Probenhälften stattfinden kann, während sich bei der realen Probe auch bei sorgfältigster Präparation der zu verschweißenden Flächen der volle Kontakt der Grenzfläche erst nach einer gewissen Zeit beim Verschweißen einstellt. Deshalb bleiben speziell die für kürzere Glühzeiten simulierten Konzentrationsverteilungskurven mit einer Unsicherheit behaftet.

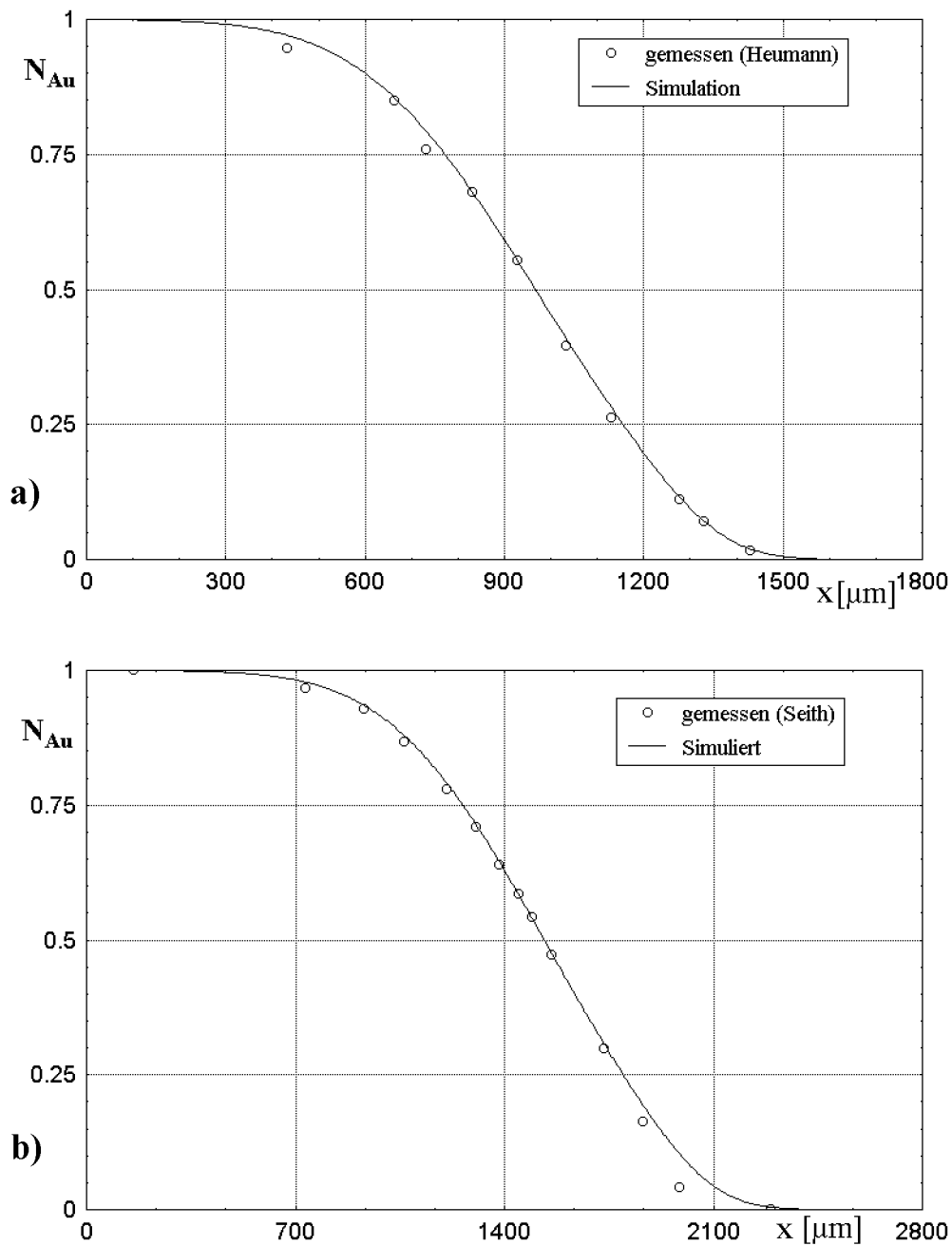


Bild 6.8 Vergleich von simulierten mit gemessenen Konzentrationsverteilungskurven: 1173 K, a) 50 Stunden, b) 98 Stunden Glühzeit.

Da die für die weiteren Betrachtungen simulierten Glühzeiten in der Regel von 100 bis 8100 Minuten (1.6 bis 135 Stunden) reichen, und eine Auswertung der simulierten Konzentrationsverteilungskurven über alle diese Zeiten erfolgt, kann man davon ausgehen, daß trotz der durch die Simulation verursachten Fehler das Simulationsverfahren Konzentrationswerte liefert, die ohne Einschränkung für die weiteren Betrachtungen und Berechnungen dieser Arbeit verwendet werden können.

7. Abschätzung von Oberflächenprofilen aus der Simulation

Mit dem in Kapitel 6 beschriebenen Simulationsverfahren wurden für eine Temperatur von 1081 K Konzentrationsverteilungskurven für alle in Kapitel 3.1 genannten Diffusionspaare simuliert. Zusätzlich wurde auch eine Konzentrationsverteilungskurve für die von Busch [34] bei der gleichen Temperatur untersuchte Kombination 100%Au-100%Ag erstellt. Im folgenden wird beschrieben, wie aus diesen Konzentrationsverteilungskurven Oberflächenprofile für einen Vergleich mit den experimentellen Daten abgeleitet werden. Die so gewonnenen Oberflächenprofile werden ausgewertet und die Unterschiede zwischen den experimentell und den aus der Simulation ermittelten Ergebnissen diskutiert.

7.1 Berechnung der Funktion ρ

Die Funktion $\rho(x, t)$ wird für eine bestimmte Zeit t ermittelt, indem man während der Simulation nach jedem Zeitschritt Δt die Divergenz des Gesamtteilchenstromes, $[div j_x]_{\tilde{x}, t}$, berechnet und die so erhaltenen Divergenzen aufsummiert. Die Integration nach Gleichung (59) wird also als Summation ausgeführt. Das Zeitintervall Δt zwischen den einzelnen Summationen beträgt jeweils eine Sekunde. Bei den Summationen ist zu beachten, daß das Koordinatensystem von \tilde{x} ein wanderndes ist. Da die Simulation der Konzentrationsverteilungskurven und somit auch die Bestimmung von ρ in einem ortsfesten Koordinatensystem mit der Koordinate x ausgeführt wird, und $\tilde{x} = 0$ durch die Position $x = x_K(t)$ der wandernden Kirkendallebene definiert ist, muß zu jeder Beobachtungszeit t überprüft werden, ob sich $x = x_K(t)$ gegenüber $x = x_K(t - 1)$ verändert hat. Gegebenenfalls müssen die Werte von $\rho(t)$ bezüglich x entsprechend verschoben werden.

Als Beispiel sind in Bild 7.1 drei auf diese Art nach verschiedenen Zeiten ermittelte ρ -Kurven der Diffusionspaarung 100%Au-100%Ag dargestellt. Die Kurve nach 45 Minuten Verschweißzeit entspricht dabei der Funktion $\rho(\tilde{x})$ vor Beginn der Diffusionsglühungen.

Die ρ -Kurven haben für alle Diffusionspaare verschiedener Zusammensetzung in etwa den gleichen Verlauf. Sie unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Höhe ihrer Extremwerte und hinsichtlich ihrer Ausbreitung in die positive bzw. negative \tilde{x} -Richtung. Diese Unter-

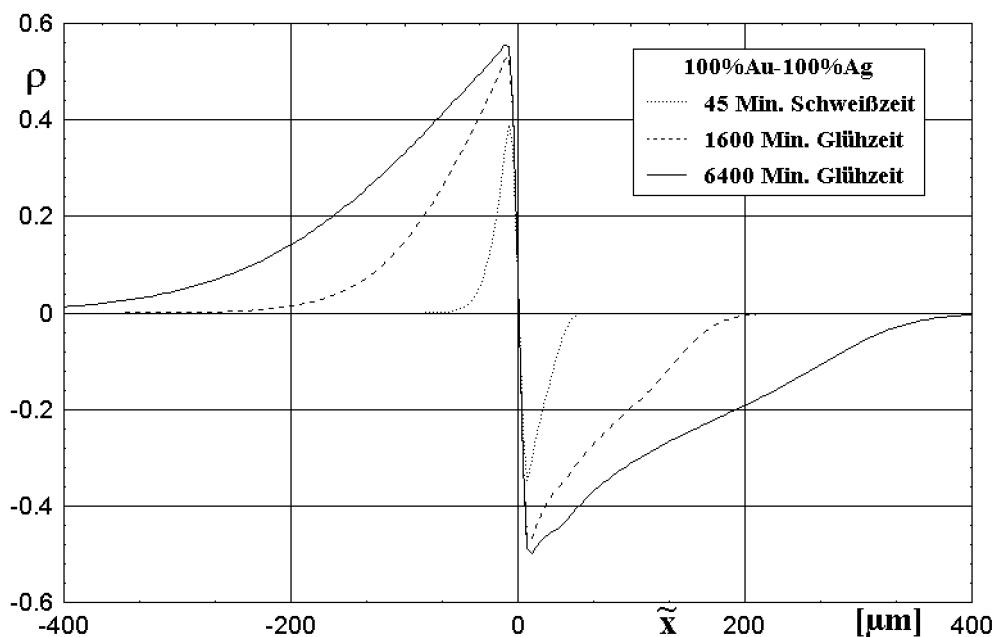


Bild 7.1 Die Funktion $\rho(\tilde{x}, t)$ des Diffusionspaares 100%Au-100%Ag für $T = 1081K$ nach drei verschiedenen Glühzeiten berechnet

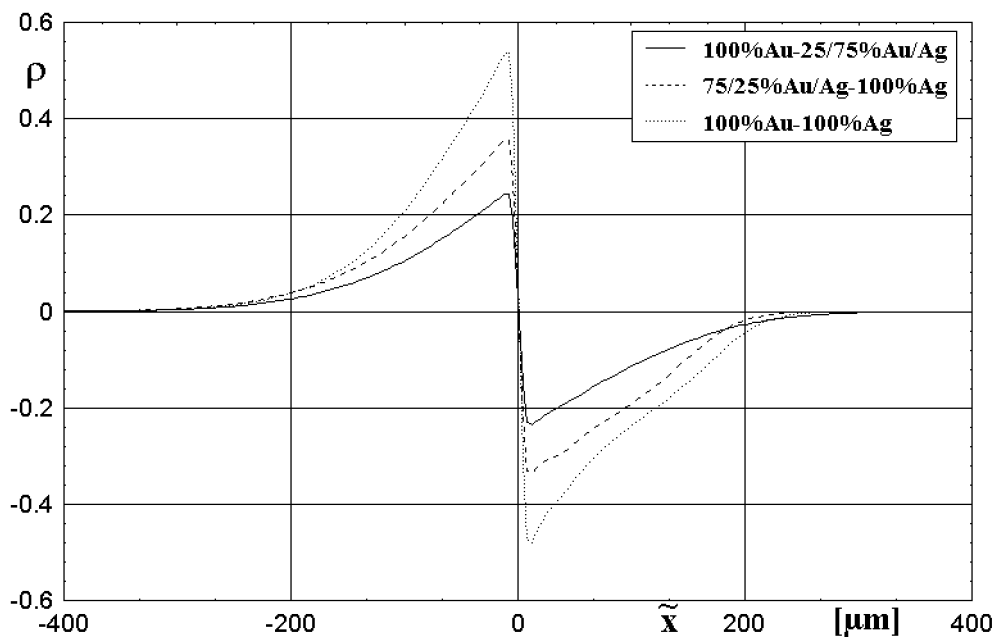


Bild 7.2a Die Funktionen $\rho(\tilde{x}, t)$ der Diffusionspaare mit einem ΔN_{Au} von 0.75 und 1 für $T = 1081K$ und 2500 Minuten Glühzeit

schiede sind in den Bildern 7.2a-c dargestellt. Die Bilder zeigen jeweils die ρ -Kurven von drei bzw. vier Diffusionspaaren nach einer Glühzeit von 2500 Minuten. Die Paarungen auf den einzelnen Bildern wurden jeweils entsprechend der Größe der zugehörigen ursprünglichen Konzentrationsstufen ΔN_{Au} zusammen auf einem Bild dargestellt. Dabei

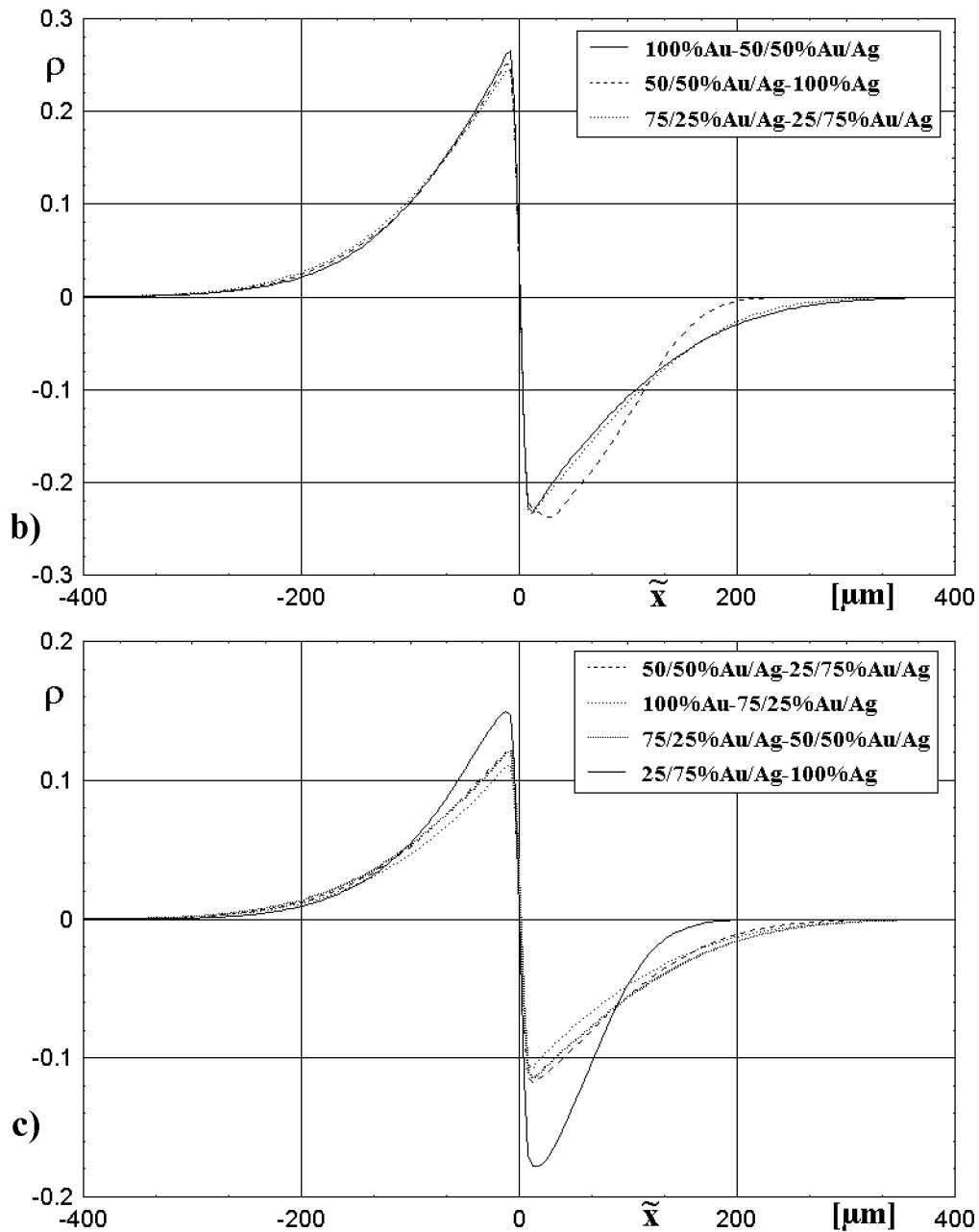


Bild 7.2b-c Die Funktionen $\rho(\tilde{x}, t)$ der Diffusionspaare mit einem ΔN_{Au} von 0.25, 0.5 für $T = 1081K$ und 2500 Minuten Glühzeit

ergeben sich für Bild 7.2a ρ -Werte zwischen -0.6 und $+0.6$ für die drei Diffusionspaarungen mit den größten anfänglichen Goldkonzentrationsunterschieden von $\Delta N_{Au} = 0.75$ und $\Delta N_{Au} = 1$. Auffällig ist die klare Staffelung der drei Kurven. Ihr Verlauf ist wesentlich klarer gegeneinander abgesetzt als bei den Kurven auf den zwei folgenden Bildern. Die Beträge der ρ -Werte der Paarung 100%Au-100%Ag mit $\Delta N_{Au} = 1$ sind dabei deutlich am größten, gefolgt von denen der Paarung 75/25%Au/Ag-100%Ag, während die ρ -Werte

von 100%Ag-25/75%Au/Ag am kleinsten ausfallen. Bild 7.2b zeigt die ρ -Kurven der drei Diffusionspaarungen mit $\Delta N_{Au} = 0.5$. Hier reichen die ρ Werte von -0.3 bis $+0.3$ und alle drei Kurven verlaufen relativ dicht nebeneinander. Die ρ -Kurven der vier Diffusionspaarungen mit $\Delta N_{Au} = 0.25$ sind in Bild 7.2c dargestellt. Ihre Werte reichen von -0.2 bis $+0.2$. Hier setzt sich der Verlauf der ρ -Kurve der Diffusionspaarung 25%Au75%Ag-100%Ag deutlich von denen der drei anderen Kombinationen ab.

7.2 Berechnung der Oberflächenprofile

Zur Bestimmung der Wulstquerschnittsfläche $A_b(t)$ muß in Gleichung (61) der nach Gleichung (96) erhaltene Ausdruck für $y_c(\tilde{x}, t)$ eingesetzt werden. Damit ergibt sich die Wulstquerschnittsfläche zu

$$A_b(t) = \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)_{crit} \int_{-\infty}^0 \left[\left(\frac{\partial \rho(\tilde{x}, t)}{\partial \tilde{x}} \right)_{\tilde{x}, t}^{-1} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \rho(\tilde{x}, t) \right) \rho(\tilde{x}, t) \right] d\tilde{x} . \quad (116)$$

Der Integrand in Gleichung (116) multipliziert mit dem Vorfaktor des Integrals repräsentiert dabei die Oberflächenprofilkurve. Um eine Beurteilung der Anwendbarkeit der Berechnung von $A_b(t)$ nach Gleichung (116) mit den simulierten Funktionen $\rho(\tilde{x}, t)$ vornehmen zu können, sind auf den Bildern 7.3 und 7.4 einige simulierte Oberflächenprofile zusammen mit den ihnen entsprechenden experimentell ermittelten Pendants dargestellt.

Die Bilder 7.3a-c zeigen jeweils das für eine anfängliche Konzentrationsstufe ΔN_{Au} von 0.25, 0.5, und 0.75 und 3600 Minuten Glühzeit experimentell ermittelte Profil, sowie das aus dem Integranden von Gleichung (116) errechnete Oberflächenprofil. y_c wurde nach Gleichung (96) mit der Annahme einer plastischen Verformung nach Überschreitung der reduzierten kritischen Schubspannung an der Oberfläche mit $(\frac{\sigma}{\mu})_{crit} = 0.06$ berechnet.

Die so berechneten Profilkurven liegen auf der Seite des Wulstes alle in etwa in der gleichen Größenordnung wie die aus dem Experiment ermittelten. Auf der Seite des Grabens sind die simulierten Profilkurven jedoch wesentlich deutlicher ausgeprägt als die experimentell ermittelten. Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, daß bei der Berechnung der Profilkurven aus den Simulationsdaten die Porenbildung nicht berücksichtigt wurde, und

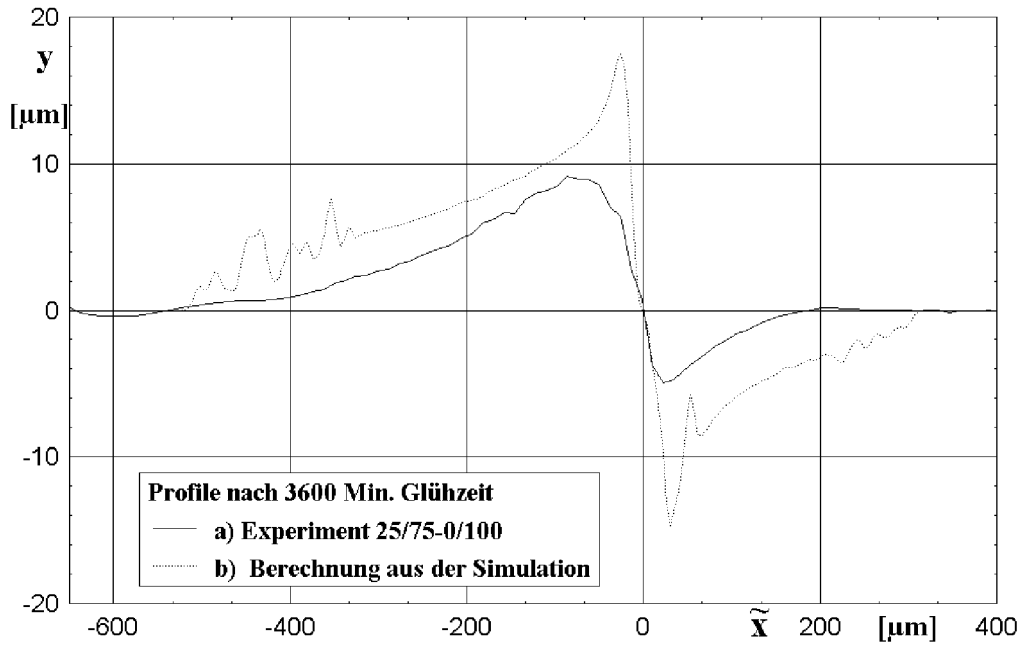


Bild 7.3a Die mit den simulierten Daten berechneten und die gemessenen Oberflächenprofilkurven für $\Delta N_{Au} = 0.25$, $T = 1081K$ und 3600 Minuten Glühzeit

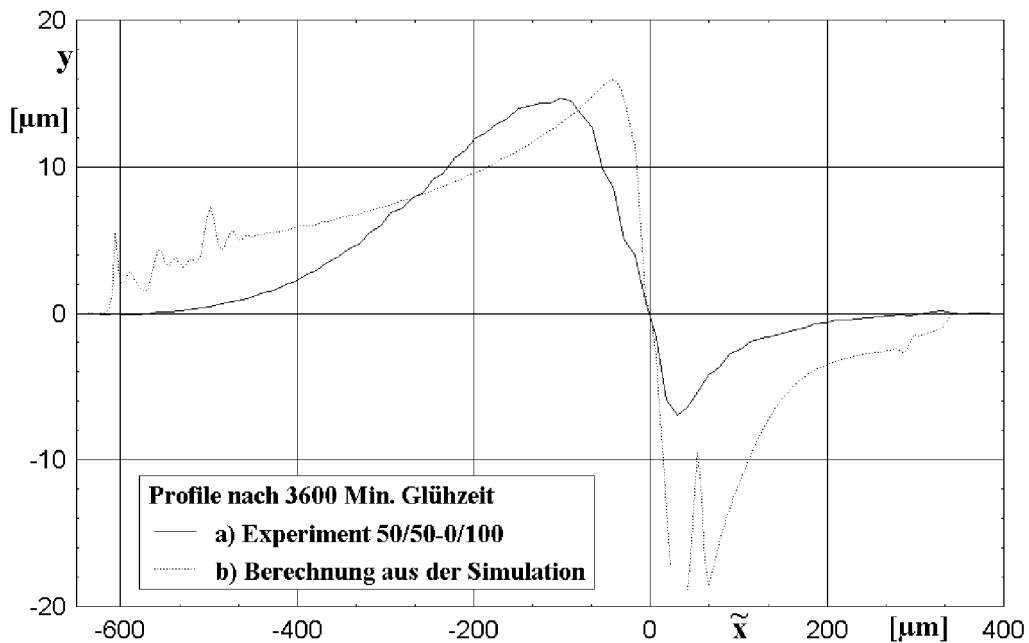


Bild 7.3b Die mit den simulierten Daten berechneten und die gemessenen Oberflächenprofilkurven für $\Delta N_{Au} = 0.5$, $T = 1081K$ und 3600 Minuten Glühzeit

somit die gesamte Querschnittsfläche, die auf eine eventuelle Porenbildung entfallen würde, nun zur berechneten Querschnittsfläche des Grabens beiträgt. Bei großen Abständen von der ursprünglichen Trennebene treten bei den simulierten Profilkurven starke Sprünge im Kurvenverlauf auf, die durch Stetigkeitsschwankungen von $\rho(\tilde{x}, t)$ in diesem Bereich

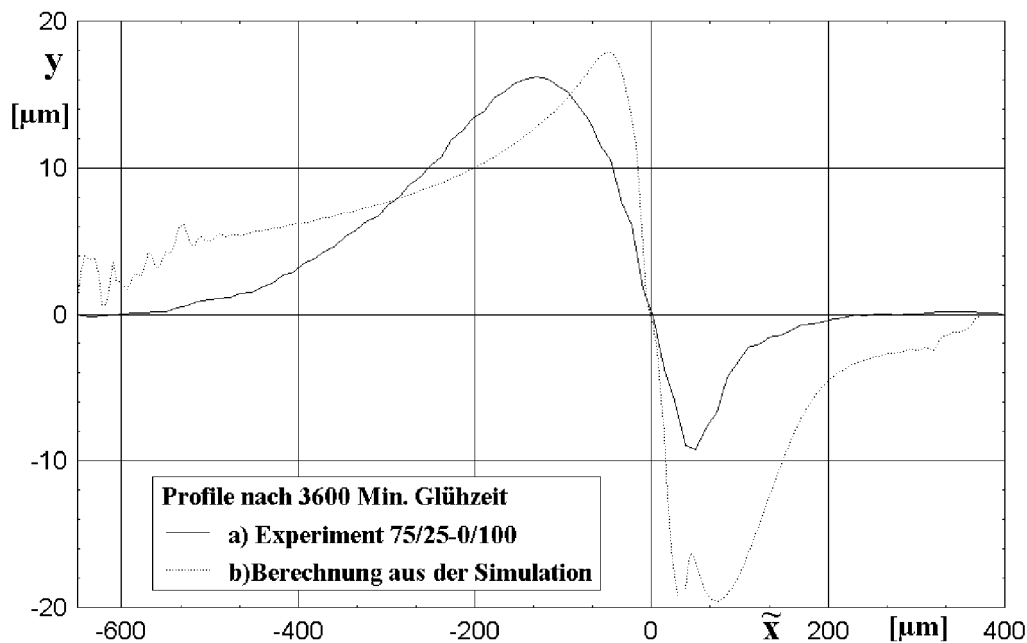


Bild 7.3c Die mit den simulierten Daten berechneten und die gemessenen Oberflächenprofilkurven für $\Delta N_{Au} = 1$, $T = 1081K$ und 3600 Minuten Glühzeit

verursacht werden. Der Verlauf der Profilkurve nach Gleichung (116) wird durch den Quotienten zweier für große positive oder große negative \tilde{x} gegen Null strebende Ausdrücke gegeben. Relativ kleine Abweichungen von einer "glatten" Funktion $\rho(\tilde{x}, t)$ in diesen Bereichen führen somit zwangsläufig zu extrem starken Schwankungen des Quotienten von ρ und von $\frac{\partial \rho}{\partial \tilde{x}}$.

Die Bilder 7.4a und b zeigen die aus den Simulationsdaten unter der Annahme plastischer Verformung berechneten bzw. die experimentell ermittelten Profilkurven der Diffusionspaarung 75%Au/25%Ag-100%Ag zu drei verschiedenen Glühzeiten. Auch hier fällt sofort auf, daß die Grabenfläche der experimentell ermittelten Kurven zu allen Zeiten wesentlich kleiner ist als die der aus der Simulation berechneten. Die Höhe des Wulstes ist bei den beiden kürzeren Zeiten für den berechneten und den experimentellen Fall ungefähr gleich, wohingegen bei der längsten Glühzeit die Höhe des berechneten Wulstes deutlich über der des gemessenen liegt. Aufgrund des Rauschens in den Randbereichen der berechneten Kurven ist es schwierig, Beginn und Ende der berechneten bzw. gemessenen Kurven sinnvoll miteinander zu vergleichen. Der Beginn des Wulstes ist hier zu den beiden kürzeren Zeiten bei den gemessenen und den aus der Simulation berechneten Profilen etwa an der

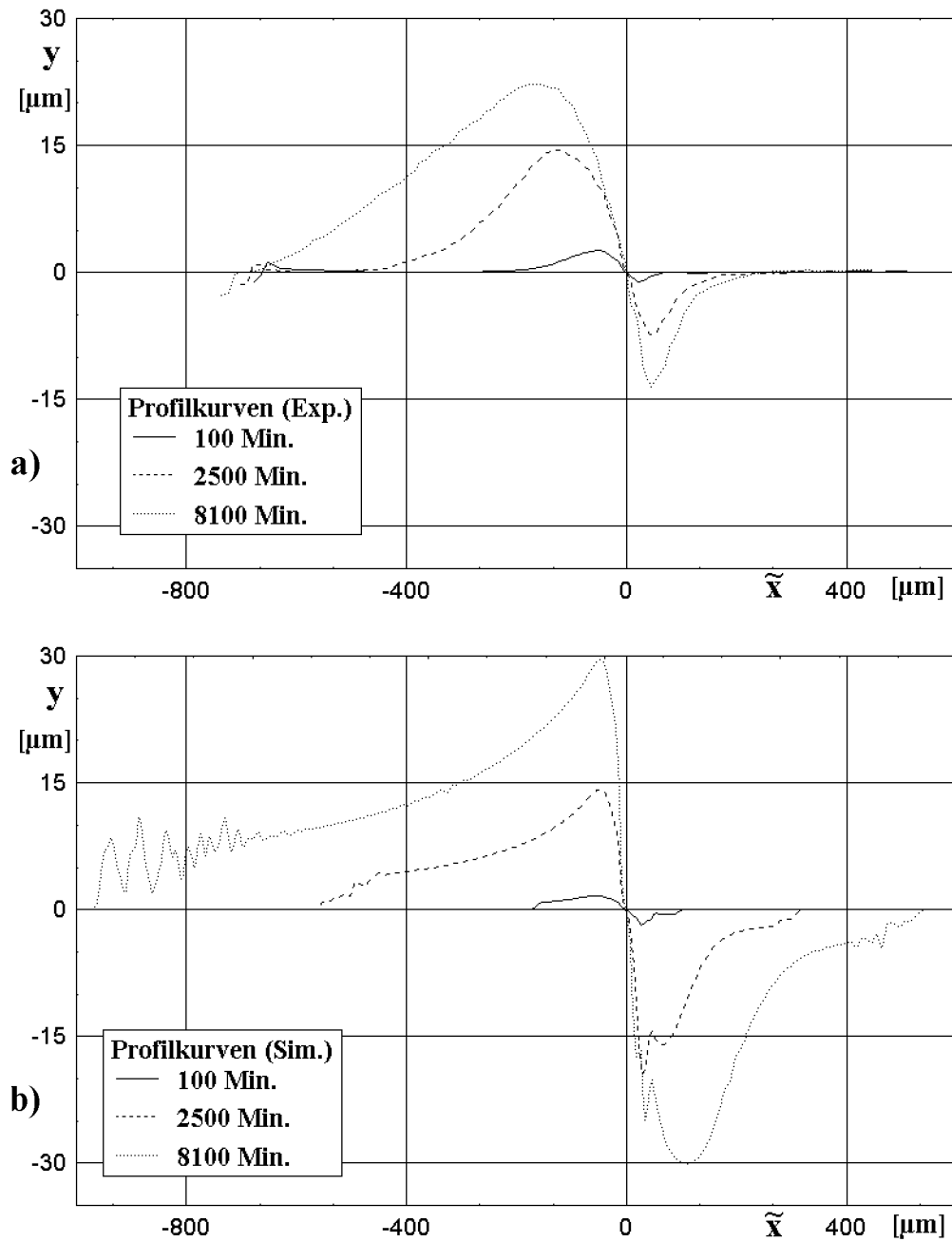


Bild 7.4a-b Die aus Simulationsdaten berechneten und die gemessenen Oberflächenprofilkurven der Diffusionspaarung 75%Au/25%Ag/0%Au/100%Ag nach 100, 2500, und 8100 Minuten Glühzeit für $T = 1081K$

gleichen \tilde{x} -Position. Bei der längeren Glühzeit beginnt der Wulst der berechneten Kurve etwa $200\mu m$ vor dem der gemessenen Kurve. Die Position des Grabenendes der berechneten Kurve stimmt nur bei der kürzesten Glühzeit mit der gemessenen in etwa überein. Bei den beiden längeren Zeiten liegen die Endpositionen der Gräben der aus der Simulation gewonnenen Profilkurven bei einem wesentlich größerem \tilde{x} als die der gemessenen.

7.3 Berechnung der Wachstumskoeffizienten

Um eine weitere Aussage über die Vergleichbarkeit der aus der Simulation berechneten mit den gemessenen Oberflächenprofilkurven machen zu können, ist es angebracht, den in Kapitel 3.2 (Gl.3) eingeführten Wachstumskoeffizienten der Wulstquerschnittsfläche, b_b , auch für die berechneten Profilkurven zu ermitteln. Ein Vergleich der aus dem Experiment ermittelten Wachstumskoeffizienten b_b^{exp} mit den aus der Simulation ermittelten, b_b^{sim} , läßt unabhängig von der Übereinstimmung des Verlaufs zwischen experimentell und aus der Simulation gewonnenen Oberflächenprofilkurven für beide Fälle eine Aussage über die Massenströme quer zur Diffusionsrichtung zu.

Zur Ermittlung der Wulstwachstumskoeffizienten muß die Integration nach Gleichung (116) nach jeder Beobachtungszeit t ausgeführt werden. Mit den so gewonnenen Werten von $A_b(t)$ führt man anschließend eine lineare Regression über die Beobachtungszeiten t durch. Der aus der linearen Regression ermittelte Steigungsfaktor der Regressionsgeraden entspricht dem Wulstwachstumskoeffizienten. Die für die Simulationen angenommenen Beobachtungszeiten der verschiedenen Diffusionspaarungen wurden analog zu den experimentellen Beobachtungszeiten zu $10^2, 20^2, 30^2, \dots, 90^2$ Minuten gewählt.

Die auf diese Weise aus der Simulation berechneten Wulstwachstumskoeffizienten b_b^{sim} sind in Tabelle 2 mit den aus dem Experiment bestimmten b_b^{exp} , und dem Quotienten b_b^{sim}/b_b^{exp} aufgelistet.

Acht der zehn Werte des Quotienten b_b^{sim}/b_b^{exp} liegen in einem Bereich zwischen 1.09 und 1.85. Für diese Fälle ergibt sich ein Mittelwert von 1.45, während er für alle zehn Fälle den Wert 1.99 hat. Bei diesen acht Diffusionspaarungen kann man davon ausgehen, daß die Abweichungen zwischen den aus dem Experiment und den aus der Simulation ermittelten Werten von b_b zum einen durch statistische und zufällige Fehler bei den Messungen und zum anderen durch systematische Fehler bei der Weiterverarbeitung der Simulationsdaten verursacht werden.

Lediglich bei den Fällen 9 (100%Au-75/25%Au/Ag) und 10 (100%Au-50/50%Au/Ag) sind

No	\bar{N}_{Au}	ΔN_{Au}	b_b^{sim} [$\mu m^2 min^{-1}$]	b_b^{exp} [$\mu m^2 min^{-1}$]	$\frac{b_b^{sim}}{b_b^{exp}}$
1	0.125	0.25	0.903	0.548	1.65
2	0.25	0.50	1.361	0.994	1.37
3	0.375	0.25	1.344	0.728	1.85
4	0.375	0.75	1.502	1.038	1.45
5	0.50	0.50	1.455	1.243	1.17
6	0.50	1.00	1.339	1.159	1.16
7	0.625	0.25	1.483	0.808	1.84
8	0.625	0.75	1.355	1.238	1.09
9	0.75	0.50	1.407	0.516	2.73
10	0.875	0.25	1.407	0.250	5.63

Tabelle 2: Die Wachstumskoeffizienten b_b der Wulstquerschnittsflächen bei 1081 K; b_b^{sim} aus der Simulation und b_b^{exp} aus den Messungen ermittelt.

die aus der Simulation berechneten Werte drei- bis sechsmal so groß wie die experimentell ermittelten. Diese Abweichung läßt sich nicht mehr allein mit einem durch die Berechnung aus der Simulation verursachten systematischen Fehler erklären. Da es sich bei den beiden Fällen um die Diffusionspaarungen mit den beiden größten Werten von \bar{N}_{Au} handelt, kann die starke Abweichung zwischen den experimentell und den rechnerisch ermittelten Wulstwachstumskoeffizienten dieser beiden Diffusionspaarungen darin begründet sein, daß unser Berechnungsmodell für hohe mittlere Goldkonzentrationen \bar{N}_{Au} zu große Werte für die aus den Simulationsdaten berechneten Wulstquerschnittsflächen, $A_b^{sim}(x, t)$, und somit auch für b_b^{sim} liefert. Als zweite Begründungsmöglichkeit kommt in Betracht, daß die Auswertung der experimentellen Ergebnisse für diese Diffusionsproben mit einem, im Vergleich zu den anderen Diffusionsproben, sehr großen Fehler behaftet ist. Die Faktoren b_b^{exp} der Fälle 9 und 10 besitzen die beiden niedrigsten Werte aller hier untersuchten Diffusionspaarungen. Das bedeutet, daß die Entwicklung des Wulstes dieser beiden Proben am schwächsten ausfällt, und somit der relative Fehler des Meßsystems bei der Abtastung der Oberflächenprofilkurven sehr stark ins Gewicht fällt. Da die experimentellen Daten aus nur jeweils einem an *einer* Probe durchgeführten Experiment stammen, läßt sich auch nicht

ganz ausschließen, daß die recht niedrigen Werte der ermittelten Steigungskoeffizienten auf Fehler im präparativen Bereich zurückzuführen sind.

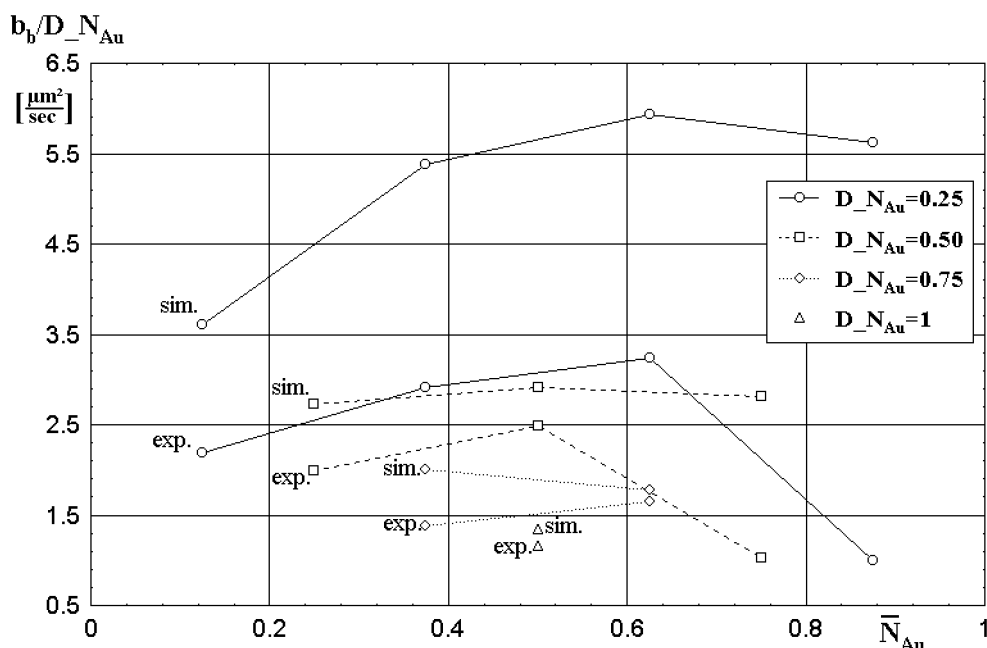


Bild 7.5 Die mit ΔN_{Au} normierten aus den Simulationsdaten und aus dem Experiment ermittelten Wachstumskoeffizienten der Wulstfläche aufgetragen gegen \bar{N}_{Au} ; ($D_{N_{Au}} = \Delta N_{Au}$)

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit der Werte aus Tabelle 2 erhält man, wenn man die Wulstwachstumskoeffizienten b_b^{sim} und b_b^{exp} hinsichtlich der zu den jeweiligen Diffusionspaarungen gehörenden anfänglichen Goldkonzentrationsstufen ΔN_{Au} normiert, und diese Werte über ihren entsprechenden mittleren Goldkonzentrationen \bar{N}_{Au} aufträgt. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, daß die Effekte in erster Näherung der anfänglichen Konzentrationsstufe ΔN_{Au} proportional sein sollten. Dadurch lassen sich die Werte von b_b^{sim} und b_b^{exp} in vier den anfänglichen Goldkonzentrationsstufen ΔN_{Au} zuzuordnende Gruppen unterscheiden. In Bild 7.5 sind die Werte der so ermittelten normierten Wulstwachstumskoeffizienten dargestellt. Die jeweils zu einem Wert von ΔN_{Au} gehörenden Werte von b_b^{sim} bzw. b_b^{exp} sind durch eine Linie verbunden. Es fällt auf, daß die Linien von b_b^{sim} und b_b^{exp} für $\Delta N_{Au} = 0.25$ am weitesten voneinander entfernt sind, während ihr Abstand für $\Delta N_{Au} = 0.5$ und $\Delta N_{Au} = 0.75$ in etwa vergleichbar ist. Verglichen mit dem mittleren Abstand, den diese drei Kurvenpaare jeweils zwischen ihren Werten haben, ist der Abstand der beiden Punkte für $\Delta N_{Au} = 1$ am geringsten. Das läßt den Schluß zu, daß

die Fehler bei der Berechnung der Profilkurven aus den Simulationsdaten für kleinere Werte von ΔN_{Au} größer sind als die bei der Berechnung für höhere Konzentrationsstufen ΔN_{Au} . Deutlich geht aus dem Verlauf der Kurven von b_b^{exp} für $\Delta N_{Au} = 0.25$ und $\Delta N_{Au} = 0.5$ auch die vergleichsweise sehr große Abweichung zwischen b_b^{exp} und b_b^{sim} der Fälle 9 und 10 aus Tabelle 2 hervor. Die entsprechenden Werte von b_b^{exp} verursachen in ihrem jeweiligen Kurvenverlauf einen deutlichen Knick nach unten. Wäre diese Abweichung nicht so groß, so hätten die drei aus der Simulation gewonnenen Teilkurven zumindest einen ihren aus dem Experiment ermittelten Pendanten sehr ähnlichen Verlauf.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der aus dem Experiment mit den aus der Simulation gewonnenen Daten macht deutlich, daß zwischen den Daten aus dem Experiment und denen aus der Simulationsrechnung noch Unterschiede bestehen, die nicht vernachlässigt werden dürfen. Die Simulation liefert nur Werte in der gleichen Größenordnung wie das Experiment. Im folgenden werden einige Faktoren erörtert, die einen Einfluß auf die Größe der aus der Simulation ermittelten Daten haben könnten.

Der Berechnung der Oberflächenprofile aus den Simulationsdaten, Bilder 7.3 und 7.4, wurde für $y_c(\tilde{x}, t)$ die Gleichung (96) zugrunde gelegt. Beispielhaft für alle hier untersuchten Diffusionspaarungen sind einige der so ermittelten Kurven von $y_c(\tilde{x}, t)$ in Bild 7.6 dargestellt.

Die Darstellung zeigt die kritische Tiefe $y_c(\tilde{x}, t)$ des Diffusionspaares 100%Au-100%Ag nach der Verschweißzeit und nach 1600 bzw. 6400 Minuten Glühzeit. Es ist zu beachten, daß die y_c -Achse einen logarithmischen Maßstab besitzt. Die Kurven von y_c der drei verschiedenen Zeiten durchlaufen jeweils im Bereich um $\tilde{x} = 0$ ein Minimum und steigen für negative und positive \tilde{x} erst in einem schmalen Bereich sehr steil und dann in einem breiteren Bereich weniger stark bis auf eine Größenordnung von etwa $10^6 \mu m$ bzw. $10^5 \mu m$ an. Da y_c den Abstand von der Probenoberfläche angibt, bei dem ein Wechsel von isotroper zu anisotroper Volumenänderung stattfindet, sollte somit bei einer entsprechend dicken Probe an diesen Positionen von \tilde{x} auch der Beginn von Wulst bzw. Graben beobachtet werden können.

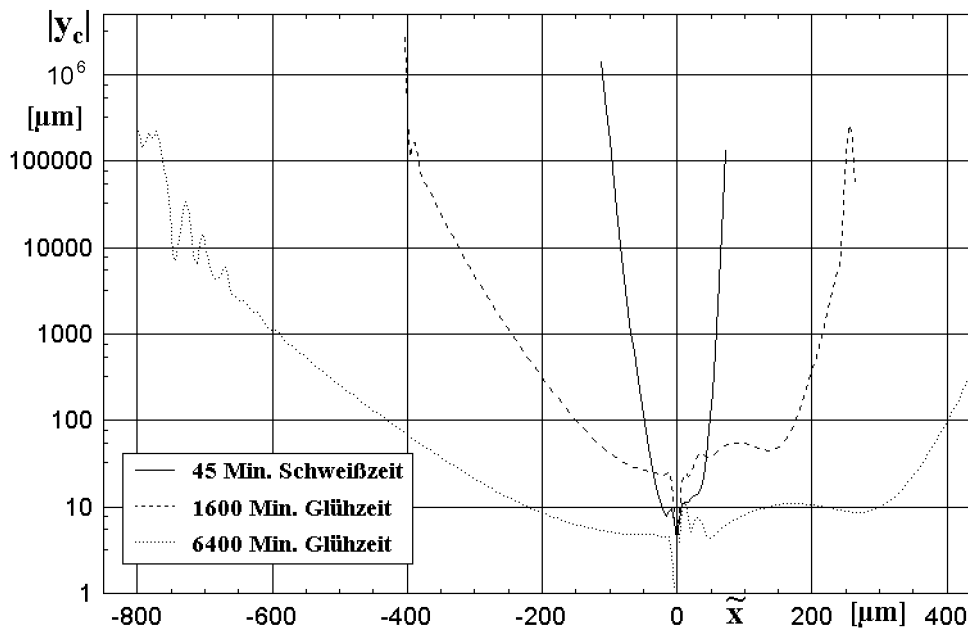


Bild 7.6 $y_c(\tilde{x}, t)$ der Kombination 100%Au-100%Ag bei einer Temperatur von 1081 K für drei verschiedene Glühzeiten

Dementsprechend müßte man nach genügend langen Glühzeiten bei "dicken" Proben den Beginn des Wulstes bzw. das Ende des Grabens an Positionen beobachten können, die weiter entfernt von $\tilde{x} = 0$ liegen als bei "dünnen" Proben. Bei diesen kann nämlich y_c nicht so groß werden, weil sein größtmöglicher Wert durch die Hälfte des Probendurchmessers gegeben ist, der schon an einer \tilde{x} -Position erreicht wird, die näher an $\tilde{x} = 0$ liegt als bei einer "dicken" Probe. Für die "dünnen" Proben erhält man an weiter von $\tilde{x} = 0$ entfernten Positionen für das Integral der gespeicherten Verzerrungsenergie nach Gleichung (84) nur noch Werte, die die kritische Schubspannung an der Probenoberfläche nicht mehr überschreiten, und somit keine plastische Oberflächenverformung verursachen können. Unterschiedliche Abstände von Wulstanfang bzw. Grabenende von der Position $\tilde{x} = 0$ für Proben unterschiedlicher Dicke entsprechen verschieden großen Wulstquerschnittsflächen zu gleichen Glühzeiten, und somit einer Abhängigkeit der Entwicklung des Wulst-Graben-Profiles von der Probendicke. Eine solche Abhängigkeit wurde bei den bisher ausgeführten Experimenten zur Wulst-Graben-Bildung an Diffusionsproben jedoch nicht beobachtet.

Aus diesen Ausführungen ergibt sich die Folgerung, daß der Maximalwert von y_c nicht größer sein kann als die Hälfte des Probendurchmessers. Der Maximalwert von y_c sollte sogar noch deutlich kleiner sein als die Hälfte des Probendurchmessers, was anhand der

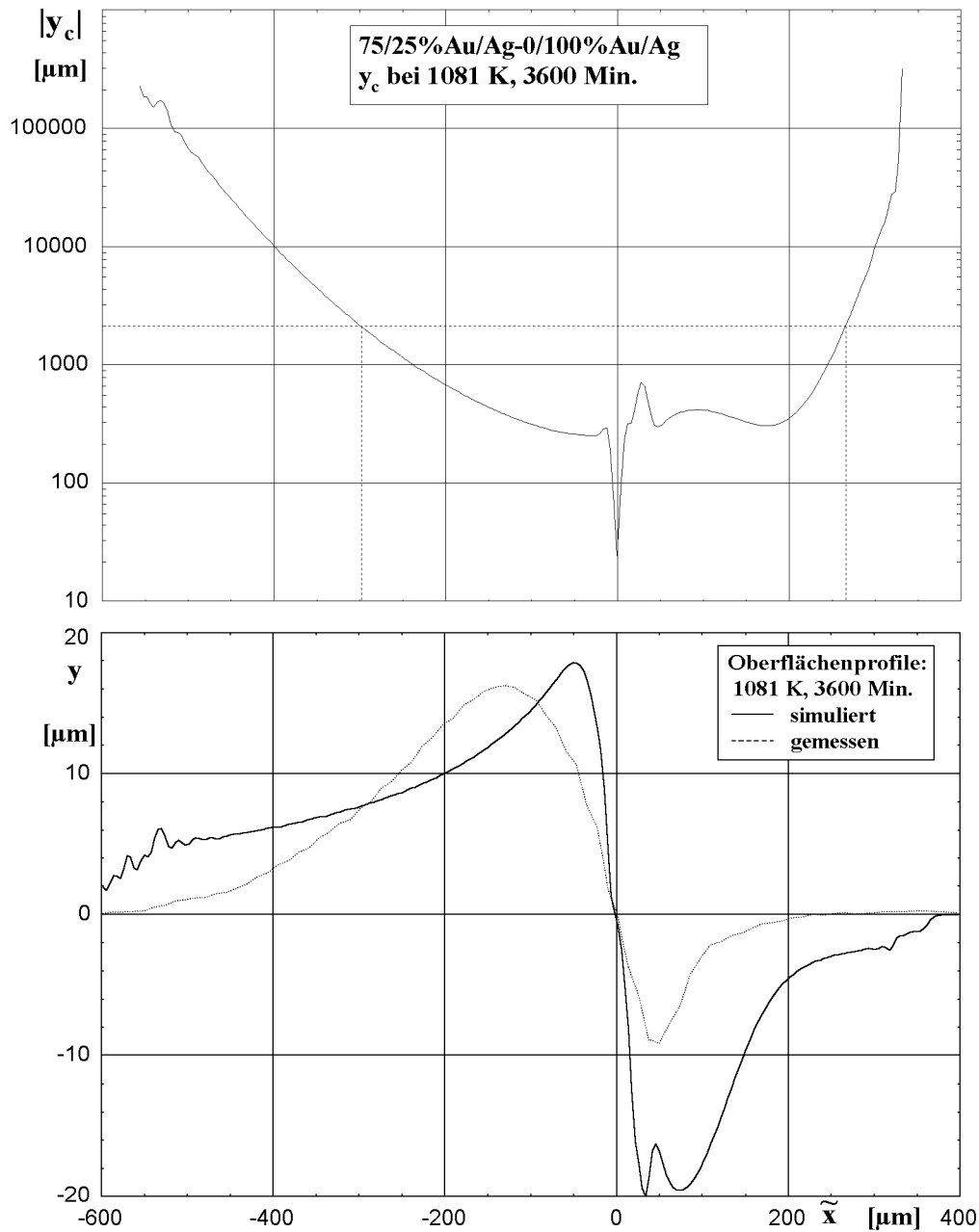


Bild 7.7 $y_c(\tilde{x}, t)$ der Kombination 75/25% Au/Ag-100% Ag bei einer Temperatur von 1081 K nach 3600 Minuten Glühzeit und die daraus errechnete Oberflächenprofilkurve mit ihrem experimentell ermittelten Pendant.

Darstellung auf Bild 7.7 klar wird. Sie zeigt die schon auf Bild 7.3c dargestellte aus den Simulationsdaten berechnete Oberflächenprofilkurve der Diffusionspaarung 75% Au/25% Ag-100% Ag zusammen mit dem entsprechenden aus dem Experiment gewonnenen Profil und direkt darüber den dieser Glühzeit und Temperatur zuzuordnenden Verlauf von y_c . In der Darstellung von y_c ist zusätzlich parallel zur \tilde{x} -Achse eine gestrichelte Hilfslinie an der Position $y_c = 1250 \mu\text{m}$ eingezeichnet, von der an ihren beiden Schnittpunkten mit der

Kurve von y_c das Lot auf die \tilde{x} -Achse gefällt ist. Diese Hilfslinie markiert die Probenmitte für die von uns zum Vergleich mit den Simulationsrechnungen herangezogenen experimentell ausgewerteten Diffusionsproben. Geht man davon aus, daß im idealen Fall der Probenpräparation die verschweißten 5 mm dicken Zylinderproben ohne Verluste längs ihrer Zylinderachse in zwei Hälften zerteilt werden, so sollten die entstehenden Halbzylinder einen Radius von höchstens $2500\mu m$ besitzen, und deshalb die Entfernung von der untersuchten Probenoberfläche bis zur Probenmitte höchstens $1250\mu m$ betragen.

Die Schnittpunkte der Lote mit der \tilde{x} -Achse markieren somit die Positionen, an denen frühestens der Wulst beginnen bzw. der Graben enden darf. Denkt man sich eine Verlängerung der Lote bis zu ihren Schnittpunkten mit der gemessenen bzw. der aus der Simulation errechneten Oberflächenprofilkurve, so wird ersichtlich, daß die Höhenwerte beider Profilkurven an den Schnittpunkten des Wulstanfanges deutlich größer als Null sind. Bei den Schnittpunkten des Grabenendes hat die gemessene Profilkurve die Null-Linie bereits erreicht, während das aus der Simulation ermittelte Profil sich noch unterhalb der Null-Linie befindet. Wenn die oben gegebene Interpretation für die Maximalwerte von y_c richtig ist, so muß man die Berechnung der Höhenwerte für die aus den Simulationsdaten ermittelte Profilkurve an diesen Stellen abbrechen, da hier die Grenzen für eine Probe mit einem Durchmesser von $2500\mu m$ erreicht sind. Man kann jedoch nicht erwarten, daß auch die aus den Simulationsdaten errechneten Profilkurven in diesem Bereich allmählich gegen Null laufen, vielmehr muß man davon ausgehen, daß sie an der Stelle des abrupten Abschneidens von y_c ebenso abrupt abgeschnitten werden und von einem endlichen Wert mit einem Sprung auf den Wert Null abfallen. Auf dem unteren Teil von Bild 7.7 ist für das hier gewählte Beispiel zu erkennen, daß für die aus den Simulationsdaten errechnete Oberflächenprofilkurve bei einer Begrenzung der Berechnung auf den Bereich zwischen den Schnittpositionen der Lotlinien mit der \tilde{x} -Achse genau das geschilderte Verhalten eintreten würde, da an diesen - eine sinnvolle Berechnung von y_c begrenzenden - Positionen die absolute Höhe bzw. Tiefe der Profilkurve deutlich über bzw. unter der Null-Linie liegt.

Dieser physikalisch unrealistische Verlauf der Profilkurve ist meines Erachtens auf das den Simulationsrechnungen zugrunde gelegte Modell der Kompensations- und Kontraktions-

prozesse zurückzuführen. Nach diesem Modell ist ein Metallkristall aus atomaren starren Kugeln zusammengesetzt, so daß jedes in einem vorgegebenen Kristallbereich eingebaute zusätzliche Atom zu einer Volumenvergrößerung dieses Bereiches um genau ein Atomvolumen führt. Tatsächlich ist jedoch zu erwarten, daß ein zusätzlich eingebautes Atom in seiner Umgebung lokal begrenzte Gitterverzerrungen erzeugt, die nach etwa zehn Atomabständen abklingen. Dieser Abstand ist in Anlehnung an die bekannten Verzerrungsfelder in der Umgebung von Stufenversetzungen grob abgeschätzt. Für einen Kristallbereich, der deutlich größer als der Verzerrungsbereich eines eingebauten Zusatzatoms ist, dürfte daher der Einbau eines einzelnen Atoms zu einer gegen Null gehenden Volumenvergrößerung führen. Erst wenn die Verzerrungsfelder mehrerer zusätzlich eingebauter Atome einander überlappen, ist eine an der Oberfläche sichtbare Volumenzunahme des Gesamtkristalls zu erwarten. Weiterhin ist anzunehmen, daß die den eingebauten Zusatzatomen entsprechenden Verzerrungs- und Spannungsfelder bei höherer Temperatur u.a. durch Nabarro-Herring-Kriechen abgebaut werden. Die letztendlich resultierenden longitudinalen und lateralen Volumenänderungen pro zusätzlich eingebautem Atom sollten daher von $\rho(\tilde{x}, t)$ abhängen. Dieser Abhängigkeit kann durch Einführung eines Korrekturfaktors β in Gleichung (116) Rechnung getragen werden. Der Faktor β ist so zu normieren, daß er für den maximalen Betrag von $\rho(\tilde{x}, t)$ gleich eins ist und für $\rho(\tilde{x}, t) \rightarrow 0$ gegen Null läuft. Die Multiplikation mit dem Korrekturfaktor β bedeutet *de facto* die Einführung einer effektiven kritischen Tiefe βy_c , aus der heraus die lateralen Volumenänderungen der Diffusionsprobe gespeist werden. Mit dem den angeführten Normierungsbedingungen und den angegebenen Proben- und Glühparametern entsprechenden Korrekturfaktor β wurden die einzelnen Werte der y_c -Kurve aus Bild 7.7 multipliziert. Die so gewonnene βy_c -Kurve ist zusammen mit der gemessenen und der aus den Simulationsdaten mit βy_c berechneten Oberflächenprofilkurve in Bild 7.8 dargestellt. Für die Darstellung von βy_c ist kein logarithmischer Maßstab mehr notwendig. βy_c besitzt wieder ein Minimum an der Stelle $\tilde{x} = 0$ und steigt dann jeweils für positive und negative Werte von \tilde{x} steil auf einen Extremwert an, wobei der Extremwert für positive Werte von \tilde{x} (Grabenseite) mit etwa $140\mu m$ etwas mehr als doppelt so groß ist wie der auf der negativen \tilde{x} -Seite mit etwa $60\mu m$. Für wachsende positive bzw. wachsende negative Werte von \tilde{x} fällt βy_c auf Werte von etwa $10\mu m$

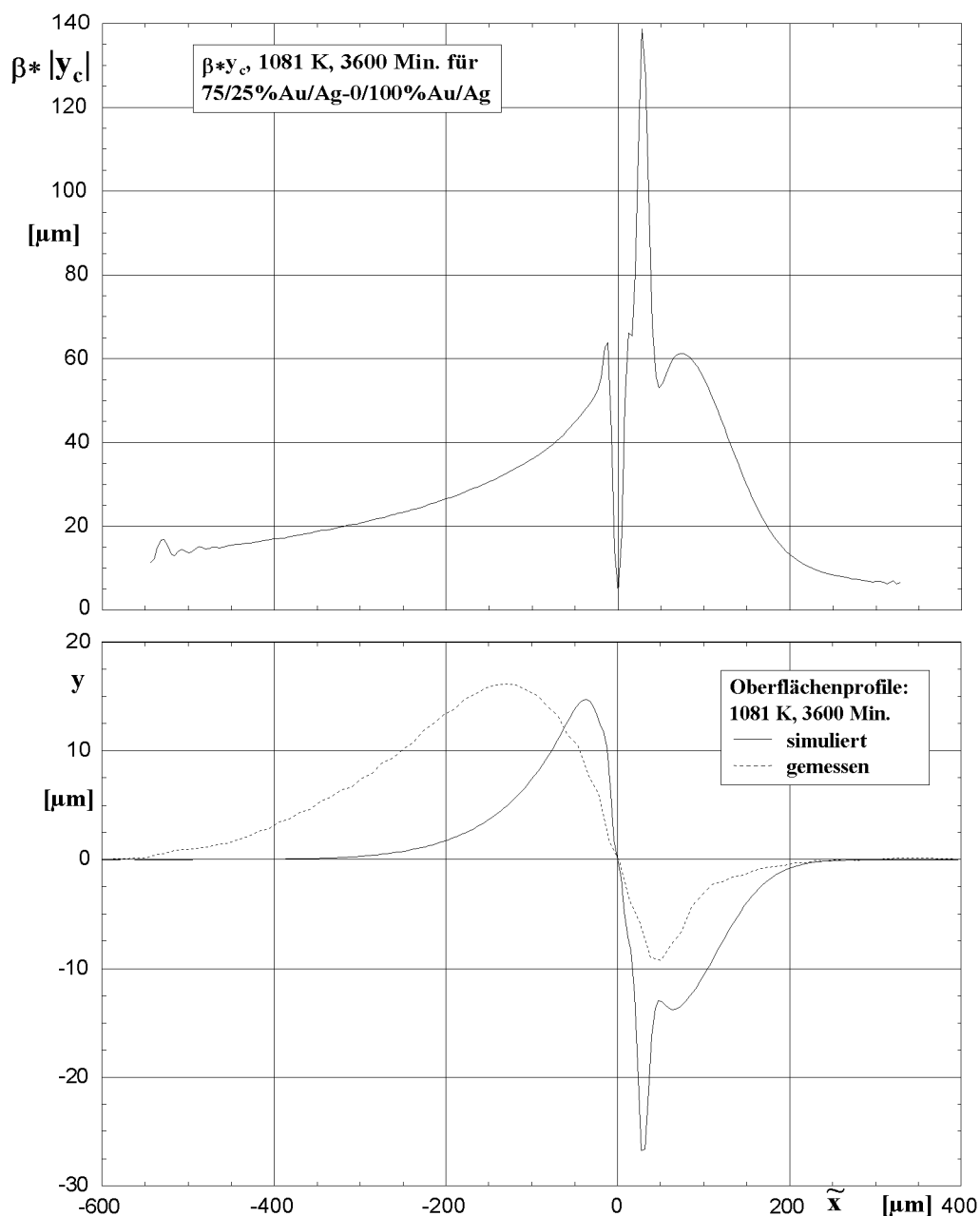


Bild 7.8 $\beta y_c(\tilde{x}, t)$ der Kombination 75/25% Au/Ag-100% Ag bei einer Temperatur von 1081 K nach 3600 Minuten Glühzeit und die daraus errechnete Oberflächenprofilkurve mit ihrem experimentell ermittelten Pendant.

ab.

Der Verlauf von βy_c erscheint auch plausibel, wenn man von der in Kapitel 5.2 gemachten Annahme abweicht, daß bei Erreichen der kritischen Tiefe y_c die Volumenänderungen sprunghaft von isotropem zu anisotropem Verhalten wechseln und oberhalb von y_c jedes einzelne Volumenelement der imaginären Säule von Volumenelementen unabhängig von seinem Abstand zu Probenoberfläche den gleichen Beitrag an Volumenänderung zur Gesamtvolumenänderung an der Probenoberfläche leistet. Dieses Verhalten ist nur möglich,

wenn sich zwei benachbarte Säulen von Volumenelementen in y -Richtung völlig reibungsfrei gegeneinander bewegen können. In der Realität kann man jedoch davon ausgehen, daß der Wechsel von isotropen zu anisotropen Volumenänderungen kontinuierlich mit zunehmender Tiefe stattfindet, da sich schon die Volumenelemente der nächsten Lage unterhalb der Oberfläche nicht genauso stark zur Oberfläche hin ausdehnen können wie noch die Volumenelemente der Lage direkt an der Oberfläche. Mit wachsender Entfernung muß somit der Beitrag jedes einzelnen Volumenelementes einer Säule zur Gesamtvolumenänderung an der Oberfläche kleiner und schließlich bei einer bestimmten Tiefe Null werden. Diese Tiefe ist nicht identisch mit der von uns definierten Tiefe y_c und sollte deutlich kleiner sein als diese. Eine solche Annahme bedeutet auch, daß man davon ausgehen kann, daß die in Kapitel 5.2 gemachte vereinfachende Annahme eines verschwindend kleinen Übergangsbereiches δ in dieser Form nicht richtig ist. Der Übergangsbereich δ dürfte vielmehr direkt unterhalb der Oberfläche beginnen und bis zur effektiven kritischen Tiefe βy_c reichen.

Der Verlauf von βy_c läßt sich mit dieser Annahme folgendermaßen interpretieren: In den Bereichen, in denen die Summe von $div j_x$, also $\rho(\tilde{x}, t)$, groß ist, erhalten wir große Werte von βy_c . Das entspricht in der Oberflächenprofilkurve den Bereichen mit der maximalen Höhe des Wulstes bzw. denen mit der maximalen Tiefe des Grabens. In diese Bereiche sind so viele zusätzliche Atome bzw. Leerstellen eingebaut worden, daß die Möglichkeiten der Kompensation durch lokale Gitterverzerrungen weit überschritten werden und somit auch die in größeren Tiefen verursachten Volumenänderungen so groß sind, daß sie noch einen Beitrag zur Veränderung der Oberflächenkontur leisten können. In den Bereichen, in denen $\rho(\tilde{x}, t)$ klein ist, erhalten wir kleine Werte von βy_c . Das sind in der Oberflächenprofilkurve die Bereiche des Nulldurchgangs und der auslaufenden Flanken des Wulstes und des Grabens in die zunehmend negative bzw. positive Richtung von \tilde{x} . Dort ist die Anzahl der zusätzlich eingebauten Atome bzw. Leerstellen relativ klein. Deshalb werden die Möglichkeiten der Kompensation durch lokale Gitterverzerrungen nicht so stark, bzw. für sehr kleine Zahlen von zusätzlichen Atomen/Leerstellen, überhaupt nicht mehr überschritten. Damit sind auch die Volumenänderungen der einzelnen Volumenelemente klein, und die Volumenelemente, deren Änderungen noch zur Änderung des Oberflächenprofils beitragen, dürfen sich nur in einer geringen Entfernung von der

Probenoberfläche befinden.

Die mit βy_c berechnete Oberflächenprofilkurve erreicht deutlich kleinere Werte als die mit y_c berechnete und sogar noch kleinere Werte als die gemessene. Wulstanfang und Grabenende lassen sich jetzt zwar eindeutig bestimmen, der Beginn des Wulstes des aus den Simulationsdaten berechneten Oberflächenprofils liegt jedoch wesentlich näher bei $\tilde{x} = 0$ als der der gemessenen Profilkurve. Seine Querschnittsfläche ist damit deutlich kleiner als die des Wulstes des gemessenen Profils. Das gewählte β hat somit einen positiven Einfluß auf die Form der Profilkurve, bewirkt jedoch für negative \tilde{x} einen zu starken Abfall derselben. Die Berechnung der Oberflächenprofilkurven könnte demnach mit einem β ausgeführt werden, dessen Verhalten über \tilde{x} in etwa dem Verlauf von $\rho(\tilde{x}, t)$ entspricht, jedoch sollte die Abhängigkeit von den Werten von $\rho(\tilde{x}, t)$ schwächer als in dem hier vorgestellten Beispiel gewählt werden.

Einen weiteren geringeren Einfluß auf die Form des berechneten Oberflächenprofils kann auch noch der Faktor $(\frac{\sigma}{\mu})$ haben. Er wurde für die Berechnungen für alle Konzentrationsbereiche konstant auf den Wert 0.06 gesetzt. $(\frac{\sigma}{\mu})$ sollte sich aber konzentrationsabhängig ändern und somit Einfluß auf die Bestimmung von y_c und die Berechnung der y -Werte eines Oberflächenprofils haben.

Aus der Diskussion geht hervor, daß der Bestimmung der kritischen Tiefe y_c eine zentrale Bedeutung zuzumessen ist. Der in dieser Arbeit vorgeschlagene Ansatz für die Bestimmung von y_c ist eine Kompromiß, der brauchbare Ergebnisse für die Berechnung der Oberflächenprofilkurven liefert, gleichzeitig aber auch mit einigen Widersprüchen behaftet ist. Um diese Widersprüche zu klären und eine bessere Annäherung der Daten aus Simulation und Experiment zu erreichen, sollten weitergehende Betrachtungen mit einem modifizierten Ansatz zur Bestimmung von y_c durchgeführt werden. Insbesondere sollte dabei die Fähigkeit eines Kristallgitters zur begrenzten lokalen Kompensation von Überschußatomen bzw. Überschüßleerstellen, die Abhängigkeit des Isotropiefaktors α von der Tiefe y und in geringerem Maße auch die Abhängigkeit der reduzierten kritischen Schubspannung $(\frac{\sigma}{\mu})_{crit}$ von der lokalen chemischen Zusammensetzung einer Diffusionsprobe Beachtung finden.

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Modell entwickelt, das die diffusionsbedingten Veränderungen der Oberflächentopographie in binären Diffusionssystemen mit Hilfe einer Kombination der Diffusionstheorie mit der linearen Elastizitätstheorie erklärt. Mit diesem Modell ist es bei Kenntnis der Konzentrationsverteilung nach einer bestimmten Glühzeit, der Glühtemperatur und der reduzierten kritischen Schubspannung $(\frac{\sigma}{\mu})_{crit}$ eines binären Diffusionssystems möglich, die zu erwartenden Änderungen der Oberflächenstruktur abzuschätzen.

Im Rahmen der theoretischen Vorüberlegungen wurde dabei gezeigt, daß die Massenströme quer zur Diffusionsrichtung bei kleinen Probenquerschnitten nicht vernachlässigt werden dürfen. Die 2. Darkensche Gleichung wurde für diese Fälle um einen Korrekturterm erweitert. Dieser Korrekturterm ist für meßtechnische Zwecke bedeutsam, da die Ermittlung der den einzelnen Komponenten eines Diffusionssystems zugehörigen Diffusionskoeffizienten üblicherweise durch eine kombinierte Anwendung der Darkenschen Gleichungen und einer Analyse von Konzentrationsverteilungskurven nach Matano erfolgt. Es wurde der Begriff der kritischen Tiefe y_c eingeführt, der die Oberflächenschicht einer Diffusionsprobe charakterisiert, deren innere Volumenänderungen zur Änderung des Oberflächenprofils einer Diffusionsprobe beitragen können. Anhand bekannter thermodynamischer Daten wurden für verschiedene Glühzeiten die Konzentrationsverteilungskurven von zehn Gold-Silber Diffusionsproben unterschiedlicher anfänglicher Legierungszusammensetzung mit Hilfe eines iterativen Simulationsverfahrens ermittelt. Die Überprüfung der so gewonnenen Konzentrationsverteilungen mit gemessenen Kurven ergab eine gute Übereinstimmung.

Mit diesen Konzentrationsverteilungskurven wurden mit dem vorgestellten Modell die Veränderungen der Oberflächentopographie der entsprechenden Gold-Silber-Diffusionsproben nach den verschiedenen Glühzeiten berechnet und daraus die sogenannten theoretischen Wachstumskoeffizienten der Wulstquerschnittsfläche, b_b^{sim} , ermittelt. Diese Wachstumskoeffizienten wurden mit den entsprechenden aus dem Experiment gewonnenen Wachstumskoeffizienten b_b^{exp} verglichen. Es ergab sich ein mittleres Verhältnis von b_b^{sim}/b_b^{exp} von 1.45.

Bei der Berechnung der Veränderung der Oberfläche aus den Simulationsdaten wurde deutlich, daß die kritische Tiefe y_c einen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse hat. Es konnte gezeigt werden, daß der Ansatz zur Ermittlung von y_c zu starke Vereinfachungen enthält und in diesem Bereich noch weitere Forschungsarbeit notwendig ist.

9. Anhang A

System	Wulst	Graben	Autor(en)	Ref.
Au-Ag	b	b	Fraenkel u. Houben	[12]
	g	b	Heumann u. Walter	[32]
	b	b	Johnson	[13]
	g	g	Ruth	[33]
	b	b	Seith u. Kottmann	[51]
Au-Ag Leg.	g	g	Busch u. Ruth	[15, 29]
	g	g	Busch	[34]
	g	g	Voigt u. Ruth	[30]
Cu-Zn	g	g	Balluffi u. Seigle	[52]
	g	b	Correa da Silva u. Mehl	[8]
	b	b	Heumann u. Kottmann	[53]
	g	g	Resnick u. Balluffi	[54]
Ni-Cu	b	b	van Loo	[55]
	g	g	Balluffi u. Seigle	[52]
	g	b	Barnes	[25, 56]
	g	g	Busch	[34]
	g	b	Geguzin et al.	[57]
Ni-Au	g	g	Heumann u. Grundhoff	[46]
	g	b	Heumann u. Arnhold	[58]
	g	g	Ruth u. Klatte	[59]
	b	b	Seith u. Kottmann	[51]
	g	g	Seith u. Ludwig	[60]
	b	b	Seith u. Kottmann	[51]
Pd-Ag	g	g	Wilsenack u. Ruth	[16]
	b	b	Seith u. Kottmann	[51]
Fe-Ni	b	b	Seith u. Kottmann	[51]
W-Nb	b	b	Gebhard u. Kirner	[61]
Cd-Mg	b	b	Schmatz et al.	[62]
Pt-Au	g	g	Bolk	[63]
Pd-Ni	b	b	Rehme	[64]
Pd-Ni/Fe	b	b	Rehme	[64]
Ti-Cr	b	b	Peart u. Tomlin	[65]
Zr-Cu	g	b	Hillmann u. Hoffmann	[66]

Tabelle A1: Systeme mit nachgewiesenen lateralen Masseströmen; b: beobachtet, g: gemessen.

10. Anhang B

Zwischenrechnung beim Übergang zu Gleichung (98).

Wir gehen aus von der Gleichung (59)

$$\rho(\tilde{x}, t) = - \int_0^t \Omega(c_A) [div j_x]_{\tilde{x}, t} dt \quad (1)$$

mit

$$j_x = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} . \quad (2)$$

Nimmt man $\Omega(c_A)$ und $(D_A - D_B)$ als hinreichend konstant an, so ergibt sich

$$\rho(\tilde{x}, t) = - \Omega(c_A) \cdot (D_A - D_B) \int_0^t \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right)_{\tilde{x}, t} dt . \quad (3)$$

Für ein hinreichend konstantes

$$\tilde{D} = N_A \cdot D_B + N_B \cdot D_A \quad (4)$$

ist nach Boltzmann

$$c_A(x, t) \cong \frac{c_A^{-\infty} + c_A^{+\infty}}{2} - \frac{c_A^{-\infty} - c_A^{+\infty}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \quad (5)$$

mit

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x^2}{2\sqrt{\tilde{D}t}}} e^{-\xi^2} d\xi . \quad (5a)$$

Einsetzen von (5a) in (5) und zweimaliges Ableiten von c_A nach x ergibt:

$$\left(\frac{\partial^2 c_A(x, t)}{\partial x^2} \right)_{\tilde{x}, t} = \frac{c_A^{-\infty} - c_A^{+\infty}}{4\sqrt{\pi}\tilde{D}^{\frac{3}{2}}} \cdot t^{-\frac{3}{2}} \cdot \tilde{x} \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{4\tilde{D}t}} \quad (6)$$

Die Integration von (6) ist auszuführen:

$$\int_0^t \left(\frac{\partial^2 c_A(x, t)}{\partial x^2} \right)_{\tilde{x}, t} dt = \frac{c_A^{-\infty} - c_A^{+\infty}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\tilde{x}}{\tilde{D}^{\frac{3}{2}}} \cdot \int_0^t t^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{4\tilde{D}t}} dt \quad (7)$$

Da aber

$$\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{erf} \left[\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right] = - \frac{1}{2\sqrt{\pi\tilde{D}}} \cdot \tilde{x} \cdot t^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{4\tilde{D}t}}$$

erhält man

$$\int_0^t t^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\tilde{x}^2}{4\tilde{D}t}} dt = - \frac{2\sqrt{\pi\tilde{D}}}{\tilde{x}} \operatorname{erf} \left[\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right] + a' \quad (8)$$

mit der Integrationskonstanten a' . Dieser Ausdruck wird eingesetzt in (7) und man erhält

$$\begin{aligned} \int_0^t \left(\frac{\partial^2 c_A(x, t)}{\partial x^2} \right)_{\tilde{x}, t} dt &= \frac{c_A^{-\infty} - c_A^{+\infty}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\tilde{x}}{\tilde{D}^{\frac{3}{2}}} \left[a' - \frac{2\sqrt{\pi\tilde{D}}}{\tilde{x}} \operatorname{erf} \left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] \\ &= \frac{c_A^{-\infty} - c_A^{+\infty}}{2\tilde{D}} \left[\bar{a} - \operatorname{erf} \left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

mit der neuen Konstanten \bar{a} , die über die zu erfüllenden Randbedingungen zu bestimmen ist. Setzt man (9) in (3) ein, so erhält man

$$\rho(\tilde{x}, t) \cong \frac{N_A^{-\infty} - N_A^{+\infty}}{2} \cdot \frac{D_B - D_A}{\tilde{D}} \left[\bar{a} - \operatorname{erf} \left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] . \quad (10)$$

Da für $\tilde{x} \rightarrow \infty$ die Gaußsche Fehlerfunktion gegen 1 und $\rho(\tilde{x}, t)$ gegen Null gehen muß, ist $\bar{a} = 1$ und somit

$$\rho(\tilde{x}, t) \cong \frac{N_A^{-\infty} - N_A^{+\infty}}{2} \cdot \frac{D_B - D_A}{\tilde{D}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] . \quad (11)$$

11. Literaturverzeichnis

- [1] Frenkel, J.: Z. Physik **26** 117 (1924)
- [2] Frenkel, J.: Z. Physik **35** 652 (1926)
- [3] Wagner, C. und Schottky, W.: Z. phys. Chem. B **11** 163 (1930)
- [4] Huntington, H.B. und Seitz, F.: Phys. Rev. **61** 315 (1942)
- [5] Kirkendall, E.O.: Trans. A.I.M.E. **147** 104 (1942)
- [6] Smigelskas, A.D.; Kirkendall, E.O.: Trans. A.I.M.E. **171** 130 (1947)
- [7] Darken, L.S.: Trans. A.I.M.E. **175** 184 (1948)
- [8] Correa da Silva, L.C.; Mehl, R.F.: Trans. A.I.M.E. **191** 155 (1951)
- [9] Bardeen, J. und Herring, C.: Diffusion in Alloys and the Kirkendall Effect, In "Imperfections in Nearly Perfect Crystals", 261-288, Eds. W. Shockley et al., John Wiley Inc. 1952
- [10] Manning, J.R.: Phys. Rev. **124** 470 (1961)
- [11] Manning, J.R.: Acta Met. **15** 817 (1967)
- [12] Fraenkel, W. und Houben, H.: Z. anorg. und allg. Chem. **116** 1 (1921)
- [13] Johnson, W.A.: Trans. A.I.M.E. **147** 331 (1942)
- [14] Ruth, V. und Klatte, J.: Proc. of Internat. Conf. "DIMETA-88", Balatonfüred, Hungary, Materials Science Forum; Eds. Kedves and Beke
- [15] Busch, R. und Ruth, V.: Acta Metall. Mater. **39** 1535 (1991)
- [16] Wilsenack, F. und Ruth, V.: Beitrag zur Hauptversammlung der DGM, Friedrichshafen, 1993
- [17] Kern, A.; Kahlen, O. und Ruth, V.: Defect and Diffusion Forum Vols. 143-147 (1997)
- [18] Seitz, F.: Acta Cryst. **3** 355 (1950)
- [19] Balluffi, R.W. und Alexander, B.H.: J. Appl. Phys. **23** 953 (1952)
- [20] Balluffi, R.W. und Alexander, B.H.: J. Appl. Phys. **23** 1237 (1952)
- [21] Balluffi, R.W.: J. Appl. Phys. **23** 1407 (1952)

- [22] Balluffi, R.W. und Seigle, L.L.: Acta Metall. **5** 449 (1957)
- [23] Brinkman.: Acta Metall. **3** 140 (1955)
- [24] Smith, C.S.: Trans. A.I.M.E. **171** 136 (1947)
- [25] Barnes, R.S.: Proc. Phys. Soc. London **B65** 512 (1952)
- [26] Doo, V.Y. und Balluffi, R.W.: Acta Metall. **6** 428 (1958)
- [27] Schlipf, J., Acta Metall. **21** 435 (1973)
- [28] Stephenson, G.B., Acta Metall. **36** 2663 (1988)
- [29] Busch, R. und Ruth, V.: Z. Metallkunde **80** 238 (1989)
- [30] Voigt, R. und Ruth, V.: J. Phys.: Condens. Matter **7** 2655 (1995)
- [31] Voigt, R. und Ruth, V.: Scr. Met. et Mat. **31** 847 (1994)
- [32] Heumann, Th. und Walter, G.: Z. Metallkunde **48** 151 (1957)
- [33] Ruth, V.: Z. phys. Chem. N.F. **20** 313 (1959)
- [34] Busch, R.: Diffusionsbedingte Veränderung der Oberflächentopographie beim Kirkendalleffekt, Dissertation, Universität Oldenburg (1989)
- [35] Matano, C.: J. Phys. Japan **8** 109 (1933)
- [36] Darken, L.S.: Trans. A.I.M.E. **150** 157 (1942)
- [37] Barnes, R.S. und Mazey, D.J.: Acta Metall. **6** 1 (1958)
- [38] Geguzin, Y.E. und Boiko, Y.I.: Soviet Physics - Solid State **9** 1074 (1967)
- [39] Voigt, R. und Ruth, V.: Defect and Diffusion Forum Vols. 143-147 483 (1997)
- [40] Ruth, V.: Trans A.I.M.E. **227** 778 (1963)
- [41] Huntington, H.B. und Grone, A.R.: J. Phys. Chem. Solids **20** 76 (1961)
- [42] Penney, R.V.: J. Phys. Chem. Solids **25** 225 (1964)
- [43] Ruth, V. und Voigt, R.: Scr. Mater. **39** 631 (1998)
- [44] Frost, H.J. und Ashby, M.F.: *Deformation Mechanism Maps*, S.25, Pergamon, Oxford (1982)
- [45] Sachs, G. und Weerts, J.: Z. Phys. **62** 473 (1930)

- [46] Heumann, Th. und Grundhoff, K.J.: Z. Metallkunde **63** 173 (1972)
- [47] Frerichs, F. und Ruth, V.: Defect and Diffusion Forum Vols. 143-147 495 (1997)
- [48] Morral, J.E; Yoon-Ho Son und Thompson, M.S. Acta Met. **36** 1971 (1988)
- [49] Mallard, W.C.; Gardner, A.B.; Bass, R.F. und Slifkin, L.M.: Phys. Rev. **129** 617 (1963)
- [50] Hultgren, R.; Orr, R.L.; Anderson, P.D. und Kelley, K.K.: in *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, S.339 John Wiley & Sons, New York (1963)
- [51] Seith, W. und Kottmann, A.: Z. angew. Chem. **64** 379 (1952)
- [52] Balluffi, R.W. und Seigle, L.L.: J. Appl. Phys. **25** 607 (1954)
- [53] Heumann, Th. und Kottmann, A.: Z. Metallkunde **44** 139 (1953)
- [54] Resnick, R. und Balluffi, R.W.: Trans. A.I.M.E. **203** 1004 (1955)
- [55] Van Loo, F.J.J.: Sc. Sintering **11** 9 (1979)
- [56] Barnes, R.S. in "Defects in Crystalline Solids", Proceedings of the Bristol Conference, pp.359, London (1955)
- [57] Geguzin, Y.Y.; Pao, N.Ch.; Paritskaya, L.N.: Phys. Met. Met. **30** 790 (1970)
- [58] Heumann, Th. und Arnold, V.: Forschungsber. NRW Nr. **2877** (1979)
- [59] Ruth, V. und Klatter, J.: Proc. of Internat. Conf. "DIMETA-82", Diffusion in Defect Monograph Series No. 7, pp.556, Eds. Kedves und Beke, Trans. Tech. Pub., Aedermansdorf, Schweiz (1983)
- [60] Seith, W. und Ludwig, R.: Z. Metallkunde **45** 401 (1954)
- [61] Gebhardt, E. und Kirner, K.: Z. Metallkunde **54** 437 (1963)
- [62] Schmatz, D.J.; Domian, H.A.; Aaronson, H.I.: Trans. A.I.M.E. **236** 543 (1966)
- [63] Bolz, A.: Acta Met. **9** 632 (1961)
- [64] Rehme, H.: Z. Metallkunde **56** 84 (1965)
- [65] Peart, R.F. und Tomlin, D.H.: J. Phys. Chem.Sol. **23** 1169 (1962)
- [66] Hillmann, G. und Hoffmann, W.: Z. Metallkunde **56** 279 (1965)

Lebenslauf**Persönliche Daten**

Name	Reimar Voigt
Adresse	Auguststr. 62, 26121 Oldenburg
Geburt	07.08.1960 in Gummersbach
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern u. Geschwister	Karl-Heinz Voigt und Marianne Voigt, geb. Brungs; drei Brüder

Schulbesuch

1967 - 12/1980	Dezember 1980 Abitur am Gymnasium an der Max-Planck-Straße in Delmenhorst
----------------	---

vor dem Studium

1/1981 - 4/1982	Zivildienst beim Rettungsdienst des DRK in 27798 Hude
5/1982 - 7/1982	Tätigkeit als angelernter Schlosser bei der Landmaschinenfabrik "Amazonenwerke" in Hude
11/1982 - 7/1983	Tätigkeit als Praktikant in der Station der Deutschen Seemannsmission in Douala, Kamerun

Studium

10/1983 - 02/1992	Studium der Physik an der Universität Oldenburg; Am 26.02.1992 Diplomprüfung
-------------------	--

nach dem Studium

4/1992 - 7/1993	Diverse kurzfristige Aushilfsjobs, Lehraufträge, Werkverträge und Zeiten der Arbeitslosigkeit
8/1993 - 8/1997	Angestellt als Wissenschaftlicher Mitarbeiter in einem DFG-Projekt der AG Metallphysik der Universität Oldenburg bei Prof. Dr. Volker Ruth
9/1997 - 10/1998	Arbeitslos
seit - 11/1998	Angestellt bei STN-Atlas Elektronik in Bremen

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den 24.06.1998