

Verbesserung des Meß- und Auswerteverfahrens zur Bestimmung der gemeinsamen und partiellen Diffusionskoeffizienten am Beispiel von Kupfer-Gold-Legierungen

Th. Heumann und Th. Rottwinkel

Institut für Metallforschung der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster

(Z. Naturforsch. 30 a, 1282–1289 [1975]; eingegangen am 13. August 1975)

An Improved Method for Measuring and Analysing Chemical and Intrinsic Diffusion Coefficients Applied to Copper-Gold Alloys

A method is described which enables the determination of the chemical diffusion coefficients \tilde{D} in a binary system as well as the intrinsic diffusion coefficients of both components with sufficient accuracy. The difference in concentration between the diffusion couples should not exceed 5 at%. Numerous diffusion profiles at different annealing times are taken by electron microprobe analysis from each specimen before calculating \tilde{D} according to a method proposed by Sauer and Freise². Combining the results for different pairs of specimens with overlapping concentration range mean values of \tilde{D} are obtained in the total concentration range under consideration. An analytical expression for \tilde{D} is given, which is used to determine the diffusion profile for a special diffusion couple according to the method of Wagner⁴. By this one obtains the total diffusion profile including the flat ends which cannot be accurately determined by electron microprobe analysis. The determination of the intrinsic diffusion coefficients according to van Loo⁵ is based on these calculated profiles with additional knowledge of the position of the welding interface. This method has been applied to diffusion measurements in Cu-Au alloys. The following relation for \tilde{D} has been found in the concentration range between 0 and 32 at% Au at 911 °C

$$\tilde{D}(N)_{911^\circ\text{C}}^{\text{CuAu}} = 3,71 \cdot 10^{-10} + 5,04 \cdot 10^{-9} N + 1,76 \cdot 10^{-10} N^2 + 1,01 \cdot 10^{-11} N^3 [\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}].$$

N = mole fraction of Au.

Einleitung

Um das Diffusionsverhalten binärer Legierungsmischkristalle vom Substitutionstyp vollkommen zu beschreiben, benötigt man für jede Konzentration fünf verschiedene Diffusionskoeffizienten – kurz DK – den gemeinsamen DK \tilde{D} , die partiellen Größen D_A und D_B sowie D_A^* und D_B^* , die aus Tracerexperimenten erhalten werden. A und B seien die Legierungskomponenten. Während die Tracer-DK heute, etwa mit der Methode der dünnen Schicht, auf einige Prozent genau gemessen werden können, läßt die Meßgenauigkeit bei der Bestimmung der gemeinsamen DK und vor allem der partiellen DK noch sehr zu wünschen übrig. Eine höhere Genauigkeit ist aber zu fordern, wenn man die Theorie von Manning¹, die eine Verknüpfung der Tracer-DK D_i^* mit den übrigen Koeffizienten herstellt, prüfen will.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Meßgenauigkeit bei Untersuchungen im chemischen Konzentrationsgefälle zu erhöhen. Als Beispiel sind Kupfer-Gold-Legierungen im Bereich von 0 bis 32,1 At-% Au gewählt worden. Die Mes-

sungen beschränkten sich zunächst auf eine Temperatur von 911 °C.

Erste Voraussetzungen, die zur Erhöhung der Meßgenauigkeit erfüllt sein müssen, sind a) ausreichende Temperaturkonstanz, b) einwandfreie Konzentrations-Weg-Kurven, c) exakte Festlegung der Schweißebene, d) Berücksichtigung sich ändernder Mol-Volumina innerhalb der Diffusionszone und e) reine Ausgangssubstanzen.

Experimentelle Hinweise

Für die Herstellung der Kupfer- und der Kupfer-Gold-Proben wurden Kupfer- und Goldstangen mit einem Durchmesser von 5 bzw. 6 mm und einem Reinheitsgrad von nominell 99,999% verwendet.

Als Reinkupfer-Probe konnte ein nach dem Bridgman-Verfahren gezogener Einkristall verwendet werden. Die Legierungen mit 5, 10, 15, 20 und 32,1 At-% Au wurden in evakuierten Quarzampullen in einem horizontal gestellten Tammann-Ofen unter ständigem Schütteln der Schmelze zwecks Homogenisieren hergestellt und nach der Erstarrung mittels eines HF-Generators erneut aufgeschmolzen und zur Erzielung eines groben Kornes langsam



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

abgekühlt. Längeres Glühen unter Vakuum sorgte für eine weitere Kornvergrößerung und für den Abbau innerer Spannungen. Vor dem Verschweißen mußten die Proben einer Homogenitätskontrolle mit Hilfe der Mikrosonde unterzogen werden. Die Diffusionsproben wurden in einer „Sandwich“-Anordnung (Abb. 1) bei 700 °C unter leichtem Druck

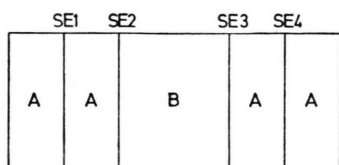


Abb. 1. Probenzusammensetzung, schematisch;
SE = Schweißebenen.

verschweißt, nachdem bei einigen Proben in die einzelnen Schweißebenen Aluminiumoxidwhisker von 2–3 µm Durchmesser eingebracht waren. In der Probenanordnung stellt B stets die Au-reichere Legierung dar. Die anschließende Glühung der Proben über 4, 16, 36 und 64 Stunden mit einer Aufheizkorrektur von 10–15 Minuten erfolgte bei der mittleren Versuchstemperatur von 911 °C mit einer Abweichung von maximal ±1 °C. Nach den einzelnen Glühzeiten wurden von den Proben jeweils mindestens zwei Konzentrations-Weg-Profile, bestehend aus 30–60 Meßpunkten, mit der Elektronenmikrosonde (ARL) aufgenommen und die Markierungswanderung an gleichen Stellen gemessen. Dadurch ergaben sich für jede Probe mindestens acht Profile, die unterschiedlichen Glühzeiten entsprechen.

Auswertemethode

Aus der Vielzahl von Profilen wird eine ausgeglichene Konzentrations-Weg-Kurve ermittelt, die als Basis für die weitere Rechnung gilt. Zu diesem Zweck werden zunächst die Au-Zählraten der einzelnen Profile in normierte Molenbrüche

$$y = (N - N_b) / (N_a - N_b) \quad \text{mit}$$

N_a = Molenbruch der goldreichen, N_b = der der goldarmen Ausgangsprobe und N = der am Orte x umgewandelt. Trägt man die normierten Konzentrationen gegen die Weg-Zeit-Koordinate x/\sqrt{t} auf (t = Glühzeit), so sollten bei ungestörtem Diffusionsablauf alle Profile zur Deckung kommen. Der Ausgleich der Konzentrations-Weg-Zeit-Kurven mittels Polynomen würde solche fünften oder sechsten Grades

erfordern. Dabei zeigt sich, daß diese Ausgleichspolynome den Kurvenverlauf im oberen und unteren Konzentrationsbereich schlecht wiedergeben. Eine solche Ausgleichsmethode ist nicht brauchbar, da es für die Berechnung der partiellen DK und der Matano-Ebenen gerade auf den Kurvenverlauf in diesen Bereichen ankommt.

Einen besseren Ausgleich ermöglichen die Berechnung der Fehlerfunktionswerte für die einzelnen normierten Konzentrations-Weg-Zeit-Kurven und die Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz. Diese Auftragung hat den Vorteil, daß sich nun Polynome niedrigeren Grades verwenden lassen. Es zeigt sich, daß der mittlere Konzentrationsbereich gut durch ein Polynom 2. oder 3. Grades, die beiden Endbereiche durch Geraden ausgeglichen werden können (Hall-Methode).

Der Gültigkeitsbereich des Polynoms wird dort begrenzt, wo seine erste Ableitung mit der Geradensteigung identisch ist. Vom zugehörigen x/\sqrt{t} -Wert ist das Polynom durch die Geradengleichung zu ersetzen. Die Umrechnung der ausgeglichenen Fehlerfunktionswerte liefert eine brauchbare ausgeglichene Konzentrations-Weg-Zeit-Kurve, die zur Berechnung der gemeinsamen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Gleichung von Sauer und Freise² bzw. Wagner³ benutzt werden kann. In ihr sind konzentrationsabhängige Molvolumina berücksichtigt.

Da in dieser Gleichung nur dx vorkommt, besteht für die Berechnung von \tilde{D} keine Notwendigkeit, den Ort der Matano-Ebene zu bestimmen. Er läßt sich aber nach Sauer und Freise² berechnen. Legt man den Koordinatenursprung $x=0$ in die Schweißebene, so gibt der berechnete Ort der Matano-Ebene direkt die Wanderung der Schweiß- oder Kirkendall-Ebene an. Der Betrag der Wanderung sollte mit der direkt gemessenen Schweißnahtverschiebung übereinstimmen.

Das geschilderte Auswerteverfahren liefert in der Regel zuverlässige gemeinsame DK im mittleren Konzentrationsbereich der jeweiligen Partnerproben. Die Ermittlung der DK im Bereich der Ausgangskonzentrationen, d. h. im flach verlaufenden Kurven-Anfangs- und -Endteil der Konzentrationsprofile, bleibt jedoch fehlerhaft, dadurch bedingt, daß entweder die verwendeten Geraden bei der Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz nicht die richtigen Steigungen aufweisen oder aber die Verwendung von Geraden streng genommen nicht zulässig

ist. Will man nun aus den Profilen auch die partiellen DK D_A und D_B sowie den Abstand zwischen Matano-Ebene und Schweißebene berechnen, kommt es ganz besonders auf den Verlauf der Konzentrations-Weg-Kurve in diesen Randbereichen an. Eine analytische Bestimmung der Konzentrationen (Mikrosonde) mit der zu fordernden Genauigkeit ist in diesen Randzonen kaum zu realisieren. Folgender Weg bietet sich an, um dennoch zuverlässige partielle DK zu erhalten. Die Konzentrationsunterschiede der Diffusionspartner werden möglichst klein gehalten, im vorliegenden Fall in der Regel 5 At.%. Man erhält damit für jede Probe im mittleren Konzentrationsbereich brauchbare gemeinsame Diffusionskoeffizienten. In Abb. 2 sind solche DK für drei angrenzende Konzentrationsintervalle schematisch dargestellt. Für den insgesamt überstrichenen Konzentrationsbereich läßt sich sodann leicht ein Ausgleichspolynom finden, mit welchem die DK in den kritischen Randzonen berechnet werden können. Punktierter Kurvenverlauf in Abbildung 2. Ein besseres Verfahren wäre, die Partnerkombinationen so zu wählen, daß sich deren Konzentrationsintervalle überlappen.

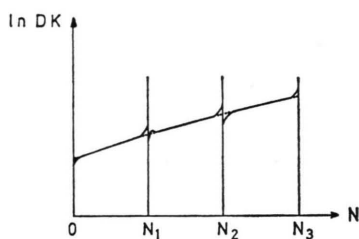


Abb. 2. Gemeinsame DK in Abhängigkeit von N , schematisch.

Der nächste Schritt besteht darin, aus den gemittelten DK gemäß dem Ausgleichspolynom für den Konzentrationsbereich einer einzelnen Probenkombination nach der Methode von Wagner⁴ erneut eine Konzentrations-Weg-Kurve zu berechnen, die nunmehr auch den Verlauf in den kritischen Randbereichen, die durch die Mikrosondenmessungen nicht oder nur mangelhaft erfaßt werden, recht genau festlegt. Dieses Verfahren gilt streng genommen nur, wenn $\ln \tilde{D}$ proportional der Konzentration ist. Auch im Falle einer davon abweichenden Konzentrationsabhängigkeit ist es noch zulässig, für kleine Konzentrationsunterschiede einer Diffusionsprobe sogar sehr gut verwendbar.

Die berechnete Kurve wird nun durch Parallelverschiebung mit der Meßkurve zur Deckung gebracht. Auf diese Weise wird für sie die korrekte x/\sqrt{t} -Koordinate festgelegt. Aus dieser berechneten Kurve lassen sich schließlich nach von Loo⁵ die partiellen Diffusionskoeffizienten, die Lage der Matano-Ebene und damit wiederum die Kirkendall-Verschiebung sehr genau bestimmen. Abbildung 3 zeigt die Güte dieses Verfahrens. Die aus der Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz erhaltene Ausgleichskurve der Meßwerte und die berechnete Konzentrations-Weg-Zeit-Kurve decken sich vollständig. Letztere ist bis in die Randzonen hinein gezogen, die der direkten Messung nicht mehr zugänglich sind. Die Schwierigkeit, das Konzentrations-Weg-Profil einer Probe in den kritischen Randbereichen zu erfassen, dürfte damit behoben sein.

Bezüglich der Rechnung wird wie folgt verfahren: In einem ersten Computerprogramm werden folgende Größen eingelesen: Impulsraten der Mikrosonde, entsprechende x/\sqrt{t} -Werte und die Gitterkonstanten zur Berechnung der Molvolumina. Unter Zugrundelegung einer ausgeglichenen normierten c - x -Kurve liefert der Computer die gemeinsamen DK. Anschließend wird für diese DK ein Ausgleichspolynom bestimmt.

In einem zweiten Rechenprogramm wird aus den gemittelten gemeinsamen DK eine neue Konzentrations-Weg-Kurve berechnet. Diese neu gewonnene c - x -Kurve wird zusammen mit dem gemessenen Profil mittels eines Plotprogramms gezeichnet. Im Meßbereich müssen beide Profile zur Deckung kommen. Abbildung 3 stellt einen solchen Plot dar.

Ergebnisse

Die mit der Mikrosonde unter der Randbedingung des zweifach unendlichen Halbraumes erhaltenen Konzentrations-Weg-Zeit-Kurven sind nach dem oben geschilderten Verfahren ausgewertet worden. Die Ausgangskonzentrationen der Probenpaare 0, I, II, III, IV betrugen 0–5, 5–10, 10–15, 15–20 bzw. 20–32,1 At.-% Au. Die erhaltenen Werte für die DK \tilde{D} sind in Abb. 4 aufgetragen. Bei den Proben 0, I, II und IV streuen die Diffusionskoeffizienten weniger als 1%. Größere Abweichungen (bis zu 8%) von der Ausgleichskurve treten in den oberen und unteren Randbereichen aller Proben aus den vorher angesprochenen Gründen auf; bei der Probe III liegen die Diffusionskoeffizienten insgesamt um 5% zu tief.

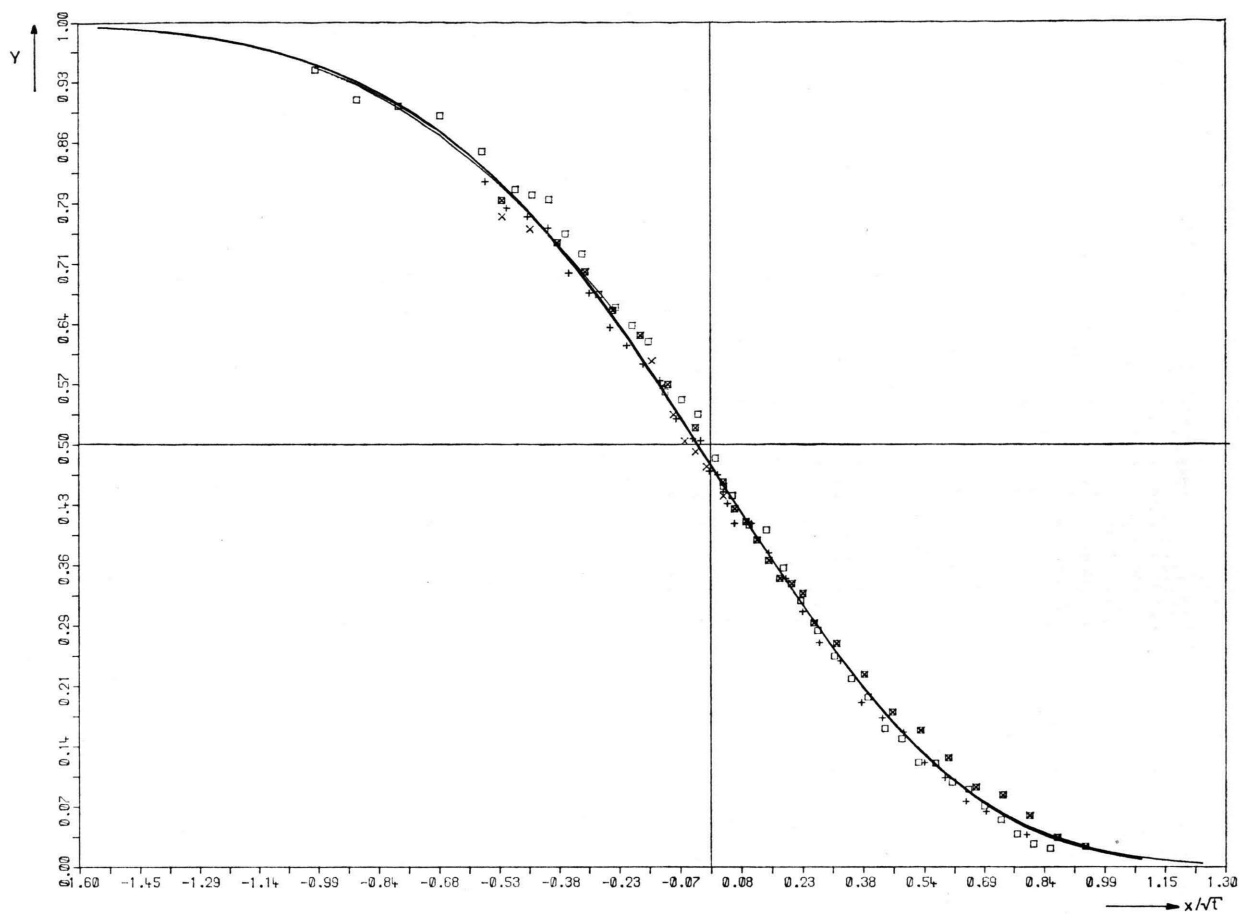


Abb. 3. Gemittelte und berechnete Eindringkurven der Probe II (10–15 At-% Au); aufgetragen ist die normierte Konzentration Y gegen x/\sqrt{t} . Die Meßpunkte sind miteingezeichnet.

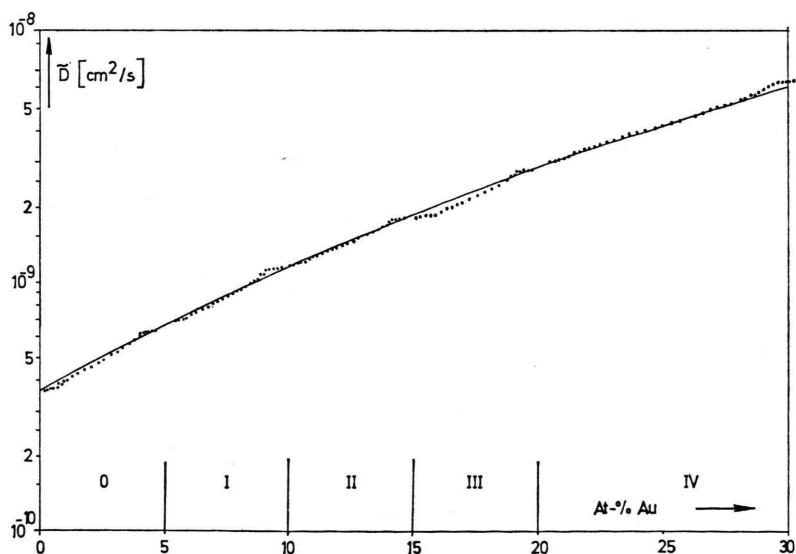


Abb. 4. Gemeinsamer DK nach der verallgemeinerten Boltzmann-Matano-Methode berechnet; Glühtemperatur 911 °C; halb-logarithmische Darstellung.

Für die Ausgleichskurve gilt folgender arithmetischer Ausdruck:

$$\tilde{D}(N)_{911^\circ\text{C}}^{\text{CuAu}} = 3,71 \cdot 10^{-10} + 5,04 \cdot 10^{-9} N + 1,76 \cdot 10^{-10} N^2 + 1,01 \cdot 10^{-11} N^3 \quad (1)$$

· [cm² sec⁻¹]

mit N = Goldkonzentration (Molenbruch). Mit Hilfe dieses Polynoms wurden für die fünf Probenpaare die \tilde{D} -Werte berechnet und mit diesen, wie oben vermerkt, neue Konzentrations-Weg-Kurven konstruiert, die als Grundlage für die Berechnung der partiellen DK für die Schweißebene nach van Loo⁵ dienen. Die Lage der Schweißebene muß bekannt sein.

In der Regel läßt sich diese Ebene durch Einbringen inerte Markierungen in die Trennebene der beiden Partnerproben mikroskopisch sichtbar machen. Dabei muß gewährleistet sein, daß die Markierungen während der Diffusionsglühung in der Schweißebene liegen bleiben und mit ihr verschoben werden.

Die von uns als Markierungen verwendeten Al₂O₃-Whisker waren nach der Verschweißung der Proben und auch nach der Diffusionsglühung deutlich sichtbar. Längeres Glühen erzeugte Löcher, die jedoch ausschließlich im Bereich der Markierungen auftraten. Die Wanderung der Markierungen ließ sich gut mit einem Meßmikroskop bestimmen. In Abb. 5 ist als Beispiel die Wanderung in der 0–5 At-% Au-Probe in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Das parabolische Zeitgesetz wird gut erfüllt. Ordnet man jedoch dem Ort der Markierungen die Schweißebene zu, dann liefert die Auswertung partielle DK, die als unrealistisch angesehen

werden müssen. Eine genauere Untersuchung ergab, daß die Markierungen nicht die Schweißebene kennzeichnen. Die echte Schweißebene kann durch eine passende Ätzung sichtbar gemacht werden und dokumentiert sich als eine Art Korngrenze.

Abbildung 6 zeigt ein Schlibbild der Probe 0 (0–5 At-% Au) nach 64 Stunden Glühzeit bei 911 °C.

Am oberen Rand der dunklen Zone ist die Lochreihe zu erkennen, in der sich die Markierungen befinden. Diese sind vor allem nach kurzen Glühzeiten gut erkennbar.

Oberhalb der Lochreihe liegt die echte Schweißebene. Sie ist gegen den Diffusionsstrom der Cu-Atome gewandert. Demnach ist Kupfer die schnellere Komponente.

Abbildung 6 verdeutlicht, daß die Markierungen (Lochreihe) schneller gewandert sind als die Schweißebene. Eine solche Diskrepanz hat bereits Dallwitz⁶ im System Silber-Gold festgestellt. Hering und Wever⁷ beobachteten bei Elektro- und Thermo-transportuntersuchungen in Nickel eine unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Markierungen. Badia und Vignes⁸ fanden bei Untersuchungen des Kirkendall-Effekts in Eisen-Nickel-Paaren unter Druck und ohne Druck, daß die Markierungswanderung um so größer ist, je stärker die Porösität ist. Das legt die Vermutung nahe, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Porenbildung und Markierungswanderung besteht.

Unsere Kupfer-Gold-Proben ohne Markierungen weisen vor und nach einer längeren Glühung bei 911 °C keine Lochbildung auf, während Proben der gleichen Zusammensetzung mit Markierungen be-

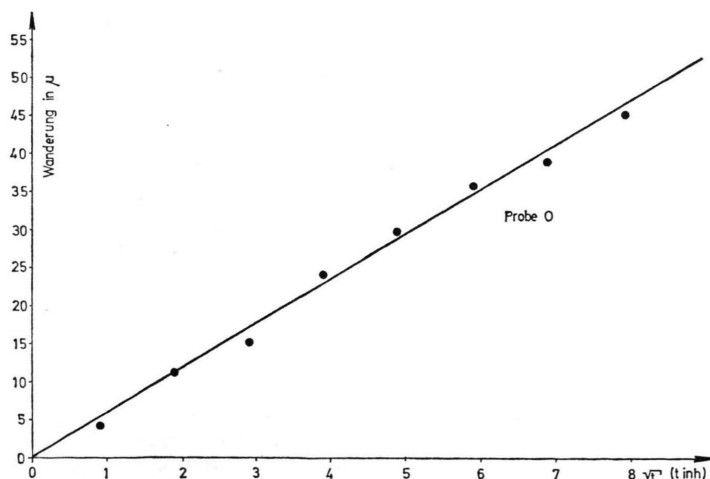
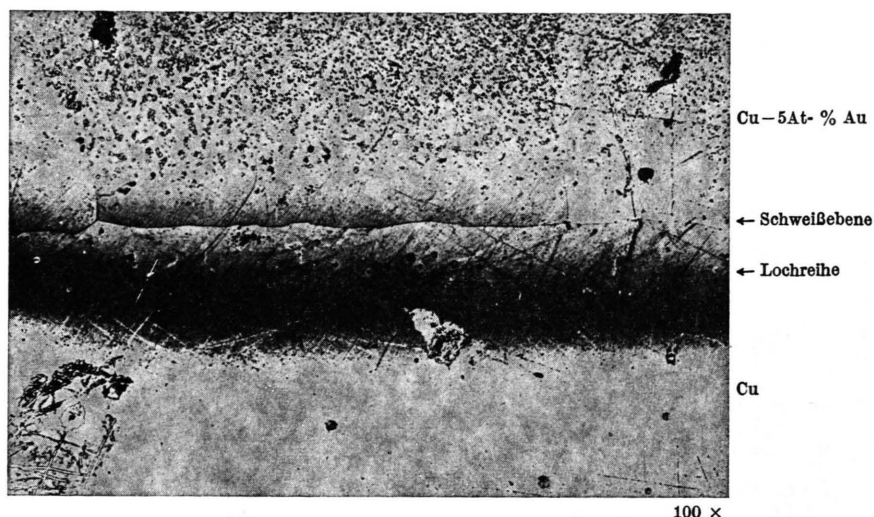


Abb. 5. Markierungswanderung (Whisker) in der Probe 0 (0–5 At.% Au) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Glühzeit in h bei 911 °C.

Abb. 6. Schliffbild der Probe 0 (0–5 At.-% Au) mit der Schweißebene und Lochreihe nach 64 h Glühzeit bei 911 °C.



reits nach kurzen Glühzeiten eine kettenförmige Anordnung von kleinsten Löchern bilden, in welchen die Markierungen wiederzufinden sind.

Die in die Schweißebene eingebauten Markierungen dienen vermutlich als Lochkeimbildner für Leerstellen. Die schneller als die Schweißebene wandernde Lochzone schleppt dann die Markierungen mit. Dieser Effekt tritt offenbar immer dann auf, wenn sich ohne Markierungen keine Lochkeime bilden. Cu-Au-Legierungen sind offensichtlich durch ein solches Verhalten gekennzeichnet.

Bei großen Markierungen, etwa 20 μm Durchmesser, beobachtet man in der Regel den umgekehrten Effekt. Die Markierungen wandern langsamer als die wahre Schweißebene, da sie vorzugsweise in den Anfangsstadien ein Diffusionshindernis darstellen.

Für alle Versuchsproben 0 bis IV ist die durch Ätzen sichtbar gemachte Grenze als Schweißebene angesehen und deren Verschiebung mit einem Meßmikroskop ermittelt worden. Für eine Glühzeit von 64 Stunden sind die Wanderungsbeträge in Tab. 1 eingetragen. Der Schwankungsbereich ist dadurch bedingt, daß die Schweißebene etwas wellig verläuft, siehe Abbildung 6. Die aus den neu konstruierten Konzentrations-Weg-Kurven erhaltenen Abstände zwischen Matano-Ebene und Schweißebene sind ebenfalls in Tab. 1 wiedergegeben. Die zu fordernde Übereinstimmung ist befriedigend. Die Mittelwerte der direkt gemessenen Verschiebung decken sich nahezu vollständig mit den berechneten. In früheren Untersuchungen treten meist erhebliche Diskrepanzen auf, die wohl in erster Linie darauf zurückzuführen sind, daß die zugrunde gelegten

Tab. 1. Berechnete und experimentell ermittelte Verschiebungen der Schweißebenen nach 64 h Glühzeit bei 911 °C.

N_{Au}	Wanderung experimentell [μm]	Wanderung berechnet [μm]	Probe
0,0244	11–15	12,73	0
0,0741	16–20	17,67	I
0,1239	22–26	23,74	II
0,1740	25–29	26,5	III
0,2564	60–71	67,8	IV

Eindringkurven in den Randbereichen einen mit großen Fehlern behafteten Verlauf aufweisen.

Bemerkenswert ist, daß die hier untersuchten Kupfer-Gold-Legierungen selbst in den kleinen Konzentrationsintervallen einen erstaunlich großen Wanderungsbetrag zeigen, woraus geschlossen werden muß, daß die Beweglichkeit der beiden Partner recht unterschiedlich ist. Das bestätigt die Berechnung der partiellen DK nach van Loo⁵ für die jeweilige Schweißnahtkonzentration. Die Ergebnisse bringt Tabelle 2.

Der große Unterschied der partiellen DK äußert sich auch darin, daß alle Proben nach der Glühung eine ungewöhnlich starke Einschnürung aufweisen,

Tab. 2. Partielle DK für die jeweilige Schweißnahtkonzentration nach van Loo berechnet; Glühtemperatur 911 °C.

N_{Au}	D_{Cu} [cm^2/sec]	D_{Au} [cm^2/sec]	Probe
0,0244	$1,93 \cdot 10^{-9}$	$4,49 \cdot 10^{-10}$	0
0,0741	$3,44 \cdot 10^{-9}$	$5,87 \cdot 10^{-10}$	I
0,1239	$5,72 \cdot 10^{-9}$	$5,77 \cdot 10^{-10}$	II
0,1740	$8,09 \cdot 10^{-9}$	$5,28 \cdot 10^{-10}$	III
0,2564	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$4,73 \cdot 10^{-10}$	IV

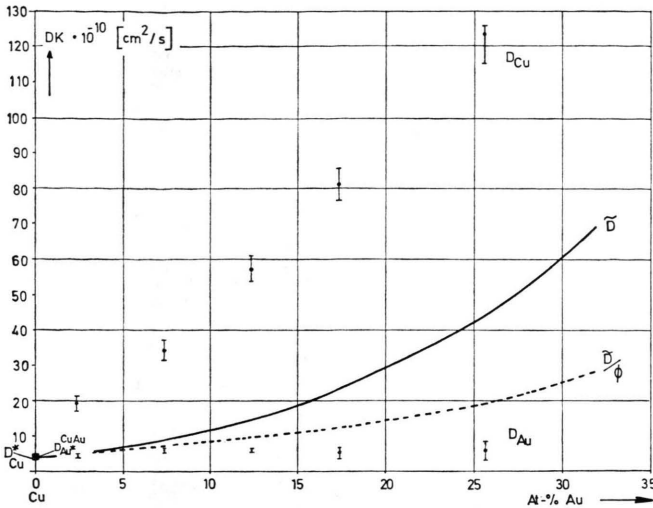


Abb. 7. Partielle DK D_{Cu} und D_{Au} und gemeinsame DK \tilde{D} in Abhängigkeit von der Konzentration.

die ja als großes Maß für die Differenz $D_{\text{A}} - D_{\text{B}}$ angesehen werden kann.

In Abb. 7 sind die partiellen DK D_{Cu} und D_{Au} zusammen mit den gemeinsamen DK in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. D_{Cu} steigt mit wachsender Au-Konzentration in erstaunlich hohem Maße an, während D_{Au} nahezu unverändert bleibt. Die angegebenen Fehlerbalken entsprechen der Welligkeit der Schweißnaht. Das Verhältnis $D_{\text{Cu}} : D_{\text{Au}}$ beträgt 4,3 bei 2,44 At-% Au und 26 bei 25,6 At-% Au. Zu bemerken ist, daß die Darken-Gleichung hier wie folgt zu schreiben ist.

$$\tilde{D} = D_{\text{Au}} C_{\text{Cu}} \bar{V}_{\text{Cu}} + D_{\text{Cu}} C_{\text{Au}} \bar{V}_{\text{Au}}, \quad (2)$$

C_i = Mole pro cm^3 und \bar{V}_i = partielle Molvolumina. Überraschend ist, daß der Anstieg des gemeinsamen DK \tilde{D} , der in der Nähe von 60 At-% Au seinen Maximalwert erreicht^{8,9}, wohl in erster Linie auf das Verhalten der Cu-Atome zurückzuführen ist. Die Vermutung liegt nahe, daß ein Zusammenhang mit der Tatsache besteht, daß die Legierungsreihe geordnete Phasen bei tieferer Temperatur aufweist. Gleiches Verhalten wird auch für die Mischkristallreihe Fe-Pt oberhalb des Existenzbereiches der geordneten Phasen gefunden. Das Maximum der \tilde{D} -Werte wird nahezu ausschließlich vom partiellen DK D_{Fe} ($D_{\text{Fe}} > D_{\text{Pt}}$) verursacht¹⁰. Diese Sachverhalte bedürfen noch einer näheren Überprüfung.

In Abb. 8 ist die Differenz der partiellen DK, dividiert durch den thermodynamischen Faktor ϕ , gegen die Au-Konzentration dargestellt. Der thermodynamische Faktor ist der Literatur entnommen¹¹. Mit einem Ausgleichspolynom dritten Grades lassen sich die Werte befriedigend darstellen. Für $N_{\text{Au}} = 0$

erhält man daraus den Grenzwert $D_{\text{Cu}} - D_{\text{Au}} = 9,33 \pm 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ mit $\phi = 1$. Bei unendlicher Verdünnung gilt $D_{\text{Au}} = D_{\text{Au}}^* = \tilde{D}(0)$. Gemäß Abb. 4 bzw. dem Polynom Gl. (1) gilt $\tilde{D}(0) = 3,71 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aus Tracerexperimenten erhaltenen DK D_{Au}^* von Barreau und Brunel¹². Aus den Meßergebnissen läßt sich somit der DK D_{Cu} für das Matrixmetall bei unendlicher Verdünnung gewinnen. Es ist bisher nicht gelungen, diesen chemischen DK für ein Grundmetall bei unendlicher Verdünnung in einem Legierungssystem zu bestimmen. Der hier erhaltene Wert für $D_{\text{Cu}} = 13 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ist allerdings noch mit einem großen Fehler behaftet.

Dieser DK spielt eine wichtige Rolle, da mit ihm die Größe $L_{\text{AB}}/L_{\text{BB}}$ berechnet werden kann, die eine Funktion der Platzwechselfrequenzen ist^{13,14}.

Es gilt:

$$\left(\frac{L_{\text{AB}}}{L_{\text{BB}}} \right)_{N_{\text{B}} \rightarrow 0} = \frac{D_{\text{A}}^*}{D_{\text{B}}^*} \left[\frac{1}{f_0} - \frac{D_{\text{A}}}{D_{\text{A}}^*} \right]_{N_{\text{B}} \rightarrow 0} \quad (3)$$

$$= \frac{-2 + 3 \frac{w_3}{w_1} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{w_0}{w_4} - 1 \right) (7 - 7F) \right]}{1 + \frac{1}{2} F \frac{w_3}{w_1}}$$

Die L_{ik} bedeuten die Matrixelemente, mit welchen gemäß der Theorie irreversibler Prozesse die Teilchenstromdichten j_i darzustellen sind.

$$j_i = \partial \sum_k L_{ik} (\partial \mu_k / \partial x) \quad (4)$$

(μ = chemisches Potential). Die Platzwechselfrequenzen w_i entsprechen der heute in der Literatur

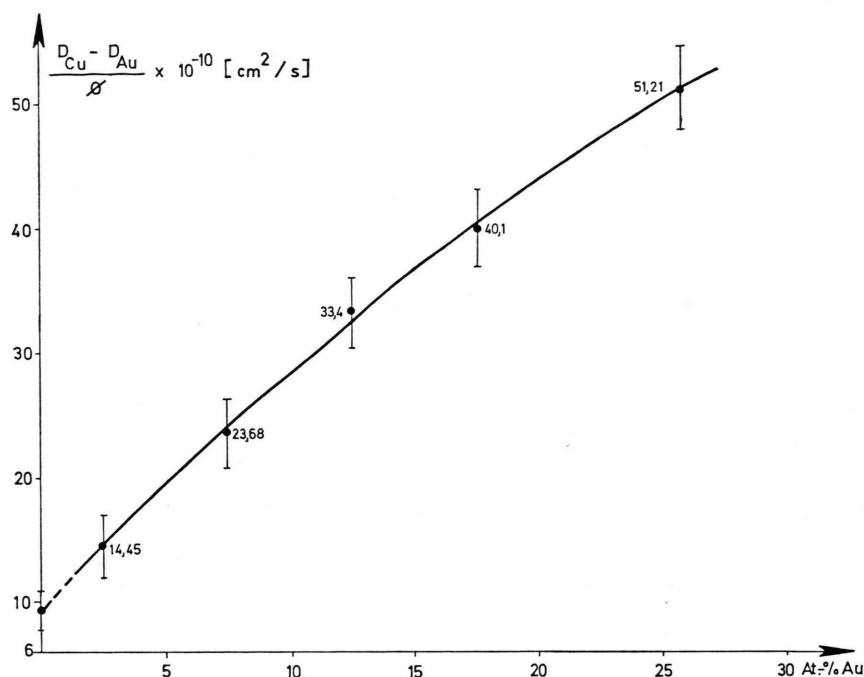


Abb. 8. Differenz der partiellen DK dividiert durch den thermodynamischen Faktor in Abhängigkeit von der Schweißnahtkonzentration.

üblichen Bezeichnung. f_0 ist der Korrelationsfaktor des reinen Matrixmetalls.

Da im Falle der Cu-Au-Legierungen die Änderung des Molvolumens V_m nicht vernachlässigt werden darf [siehe Gl. (2)], ist Gl. (4) durch Gl. (5) zu ersetzen

$$\frac{L_{AB}}{L_{BB}} = \frac{D_A^*}{D_B^*} \left(\frac{1}{f_0} - \frac{D_A}{D_A^*} \right) \left(1 + \frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dN_B} \right). \quad (5)$$

Mit dem der Literatur¹⁵ entnommenen Wert für $D_{Cu}^* = D_A^*$ und den aus den Gitterkonstanten¹⁶ errechneten Molvolumina V_m ergibt sich $L_{AB}/L_{BB} = -3,28$. Der Betrag unterschreitet den möglichen Grenzwert von -2 . Der Grund dürfte darin liegen, daß der Wert für D_{Cu} bei 2,44 At-% Au zu hoch liegt. Die zur Zeit laufende Meßreihe bei 860 °C deutet das an. Mit Sicherheit läßt sich sagen, daß L_{AB}/L_{BB} negativ ist.

Durch Einsatz einer leistungsfähigen Mikrosonde dürfte es gelingen, das geschilderte Meßverfahren so weit zu verbessern, daß zuverlässige L_{AB}/L_{BB} -Werte erhalten werden, die zusammen mit der Größe

$$\alpha = \frac{D_B^*(0)}{D_A^*(0)} \quad \text{und dem Anstiegssfaktor } b \text{ gemäß}$$

$D_A^* = D_A^*(0) \cdot (1 + b N_B)$ die Möglichkeit bieten, den Korrelationsfaktor f_B und damit schließlich die Platzwechselfrequenzverhältnisse w_0/w_4 , w_3/w_2 und w_2/w_1 nach Manning¹⁷ zu ermitteln. Diese Verhältnisse zu kennen, ist ein großes Anliegen der modernen Diffusionsforschung.

Wir danken Herrn Dr. K. Dreyer für die wertvolle Hilfe bei der Erstellung des Computerprogramms. Unser Dank gilt auch der DFG und dem Fonds Chemie für finanzielle Unterstützung.

¹ J. R. Manning, Acta Met. **15**, 817 [1967].

² F. Sauer u. V. Freise, Z. Elektrochem. **66**, 353 [1962].

³ C. Wagner, Acta Met. **17**, 99 [1969].

⁴ C. Wagner, J. Metals **4**, 91 [1952].

⁵ F. J. J. van Loo, Acta Met. **18**, 1107 [1970].

⁶ M. J. Dallwitz, Acta Met. **20**, 1229 [1972].

⁷ H. Hering, H. Wever, Z. Phys. Chem. N. F. **53**, 310 [1967].

⁸ M. Badia et A. Vignes, Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg., LXVI Nr. 12 (1969).

⁹ C. E. Birchenall, Atom Movements, A. S. M., Cleveland, **1951**, 122.

¹⁰ Diplomarbeit G. Zeglin, 1971.

¹¹ R. R. Hultgren et al., Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, 1970.

¹² G. Barreau, G. Brunes et al., C. R. Acad. Sci. Paris **270** c, 516 [1970].

¹³ R. E. Howard u. A. B. Lidiard, Reports on Progress in Physics **27**, 161 [1964].

¹⁴ J. R. Manning, Phys. Rev. **139**, A 126 [1965].

¹⁵ S. J. Rothman and N. L. Peterson, Phys. Stat. Sol. **35**, 305 [1969].

¹⁶ W. B. Pearson, A. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press **1**, 411, 570 [1958].

¹⁷ J. R. Manning, Phys. Rev. **139**, A 2027 [1965].