

Bestimmung partieller Diffusionskoeffizienten in binären Legierungen vom Substitutionstyp mit Hilfe dünner Scheibenpaare

Th. Heumann

Institut für Metallforschung der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster/W. (W.-Germany)

(Z. Naturforsch. 32a, 54–56 [1977]; eingegangen am 10. September 1976)

*Determination of the Intrinsic Diffusion-coefficients of Binary Solid Solution
Alloys with the Aid of Thin Plates*

A new method for determining intrinsic diffusion-coefficients in binary solid solutions of the substitutional type is described. For this, thin plates are used having such a thickness that during annealing the specimen becomes nearly homogeneous. From the shift of the original interface one obtains the ratio of the intrinsic diffusion-coefficients for the concentration in the Kirkendall interface.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Reinmetallen und homogenen Legierungen lassen sich heute mit radioaktiven Isotopen mit befriedigender Genauigkeit messen. Leider trifft das nicht für die im chemischen Konzentrationsgefälle zu messenden partiellen Diffusionskoeffizienten D_i zu, die dazu benötigt werden, die für höher konzentrierte Legierungsmischkristalle entwickelte Theorie von Manning¹ zu überprüfen. Darüber hinaus besteht der dringende Wunsch, auch für verdünnte Mischkristalle die partiellen Diffusionskoeffizienten zu kennen, deren Werte eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung erlauben. Gerade in diesen Konzentrationsbereichen gestaltet sich die Messung nach den bisher üblichen Verfahren als besonders schwierig.

Vor kurzem ist über ein Verfahren zur Bestimmung der D_i berichtet worden², das auf der Konfiguration der unendlichen Halbräume basiert und Konzentrationskurven zugrunde legt, die aus gemessenen gemeinsamen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} berechnet werden. Hier soll nun eine Methode geschildert werden, die dünne Scheibchen verwendet. Die Proben sollen nach Möglichkeit so lange der Diffusionsglühung unterworfen werden, bis eine praktisch homogene Verteilung der Partner vorliegt. Auf diese Weise erhält man die maximal mögliche Verschiebung der Schweißnaht und damit eine gesteigerte Meßgenauigkeit. Die Schweißnahtwanderung kann dabei durch den Kirkendall-Effekt und durch eine während der Diffusion gegebenenfalls auftretende Volumenänderung verursacht sein.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Th. Heumann, Institut für Metallforschung der Universität Münster, Steinfurterstraße 107, D-4400 Münster.

Für die Methode wird vorausgesetzt, daß der Probenquerschnitt konstant bleibt, Randeffekte nicht stören, die Schweißnaht der verschweißten Scheibchen vor und nach der Glühbehandlung mikroskopisch deutlich sichtbar und vermeßbar ist und der Konzentrationsunterschied der Partnerproben nicht zu groß ist. Er sollte nach Möglichkeit 5 At% nicht überschreiten.

Die für die Auswertung erforderlichen Gleichungen lassen sich leicht anhand der Abb. 1 ableiten. Abbildung 1 a zeigt die Ausgangsbedingungen. Im linken Probenscheibchen der Dicke d^- betrage die Ausgangskonzentration der Komponente A in Mol/L pro cm³ c_A^- , im rechten Scheibchen mit der Dicke d^+ c_A^+ (durchgezogene Kurve). Für die Konzentration B gelte entsprechend c_B^- und c_B^+ (gestrichelte Kurve).

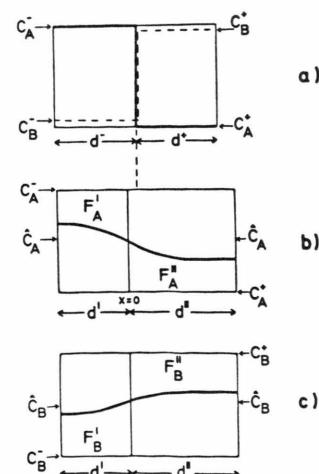


Abb. 1. Konzentrationsprofile einer Diffusionsprobe mit endlichen Halbräumen (Scheibchen) vor a) und nach der Glühung b), c); schematisch.



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 digitized 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.

chelte Kurve). Nach einer genügend langen Glühzeit sind Konzentrationsverteilungen für A und B zu erwarten, wie sie in Abb. 1 b und 1 c dargestellt sind. Am linken und rechten Probenende verlaufen die Kurven horizontal. Im Falle völliger Homogenisierung würde sich je eine Horizontale bei \hat{c}_A bzw. \hat{c}_B ergeben.

Gemäß Abb. 1 b und 1 c werde zunächst der allgemeine Fall betrachtet, bei welchem in Diffusionsrichtung eine Längenänderung der Gesamtprobe auftritt. Im Beispiel der Abb. 1 b und 1 c ist eine Verlängerung angenommen. Weiterhin möge das Metall A gegenüber dem Metall B eine höhere Beweglichkeit besitzen. Demgemäß ist die Schweißebene gegen den Strom der A-Atome nach links verschoben. Der Abstand der Schweißebene ($x = 0$) vom linken Probenrand betrage nach der Glühung d' vom rechten Probenrand d'' .

Sind die Konzentrationsprofile experimentell festgelegt, dann lassen sich die Molmengen m_A und m_B angeben, die während der Glühzeit über die wandernde Schweißebene pro cm^2 transportiert worden sind. Dazu werden die Größen der in Abb. 1 b und 1 c mit $F'_{A,B}$ und $F''_{A,B}$ bezeichneten Flächen benötigt.

Anhand der Abb. 1 sind folgende Beziehungen leicht abzuleiten:

$$m_A = c_A^+ d'' + F''_A - c_A^+ \cdot d^+ = c_A^- \cdot d^- - [c_A^- d' - F'_A], \quad (1 \text{ a})$$

$$m_B = c_B^- d' + F'_B - c_B^- \cdot d^- = c_B^+ \cdot d^+ - [c_B^+ \cdot d'' - F''_B]. \quad (1 \text{ b})$$

Nun kann angenommen werden, daß innerhalb der für die Anwendung der Scheibchenmethode vorausgesetzten kleinen Konzentrationsintervalle das Molvolumen der Legierungsmischkristalle wenn nicht konstant, so doch von der Konzentration linear abhängig ist. Dann bleibt das Gesamtvolumen des Scheibenpaars unverändert:

$$d^- + d^+ = d' + d''$$

und die Schweißnahtverschiebung beträgt

$$d^- - d' = d'' - d^+ = \delta. \quad (2)$$

Die aus Gl. (1 a, b) und (2) berechnete Verschiebung

$$\delta = \frac{F''_A - F'_A}{c_A^- - c_A^+} = \frac{F''_B - F'_B}{c_B^+ - c_B^-} \quad (3)$$

muß mit der direkt gemessenen übereinstimmen.

Aus (1 a, b) folgt weiterhin

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{F'_A + c_A^- \delta}{F'_B - c_B^- \delta} = \frac{F''_A + c_A^+ \delta}{F''_B - c_B^+ \delta}. \quad (4)$$

Sind insbesondere die Scheibchenproben bis zur Homogenisierung geglättet worden, so wird

$$\begin{aligned} \frac{m_A}{m_B} &= \frac{(c_A - \hat{c}_A) (d^- - \delta) + c_A^- \cdot \delta}{(\hat{c}_B - c_B^-) (d^- - \delta) - c_B^- \cdot \delta} \\ &= \frac{(\hat{c}_A - c_A^+) (d^+ + \delta) + c_A^+ \cdot \delta}{(c_B^+ - \hat{c}_B) (d^+ + \delta) - c_B^+ \cdot \delta} \end{aligned} \quad (5)$$

mit

$$\hat{c}_{A,B} = \frac{c_{A,B}^- d^- + c_{A,B}^+ d^+}{d' + d''}.$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{\partial c_B}{\partial x} = \frac{dc}{dc_A} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (6)$$

mit $c = c_A + c_B$ und $dc/dc_A = (\partial c/\partial c_A)_{P,T}$ gilt nach dem 1. Fick'schen Gesetz

$$m_A/m_B = - \int_0^t D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} dt / \int_0^t D_B \left(\frac{dc}{dc_A} - 1 \right) \frac{\partial c_A}{\partial x} dt, \quad (t = \text{Zeit}) \quad (7)$$

wo die Integranden an der Schweißnaht zu nehmen sind. Wenn die beiden Scheibchen annähernd gleich dick sind und wenig verschiedene Ausgangskonzentrationen haben, dann werden die Änderungen von D_A , D_B und dc/dc_A an der Schweißnaht während des Diffusionsvorganges vernachlässigbar sein, und (7) vereinfacht sich zu

$$D_A/D_B = (1 - dc/dc_A) m_A/m_B. \quad (8)$$

m_A/m_B ist mit Hilfe von (4) bzw. (5) zu ermitteln.

Die geschilderte Scheibchenmethode liefert das Verhältnis der D_i . Über die Darken-Gleichung in ihrer modifizierten Form

$$\tilde{D} = c_A \cdot \bar{V}_A \cdot D_B + c_B \cdot \bar{V}_B \cdot D_A \quad (9)$$

erhält man die Einzelwerte. \bar{V}_A und \bar{V}_B bedeuten die partiellen Molvolumina. Zur Auswertung nach Gl. (9) muß \tilde{D} für die Schweißnahtkonzentration bekannt sein, die mit $d^- \cong d^+$ praktisch identisch mit \hat{c}_A bzw. \hat{c}_B ist. \tilde{D} läßt sich relativ leicht aus Versuchen mit zweifach unendlichen Halbräumen ermitteln.

Das Verfahren hat sich bei Messungen an kupferreichen Mischkristallen mit Au und Ni als recht brauchbar erwiesen. Man könnte jedoch einwenden,

daß man im Fall zweifach unendlicher Halbräume bei gleichen Glühzeiten größere Schweißnahtverschiebungen δ und damit höhere Meßgenauigkeiten als nach der Scheibchenmethode erhält. Unter Umständen müßte man dann aber ungewöhnlich lange Teilproben verwenden, um die Bedingungen des zweifach unendlichen Halbraumes einzuhalten, und die Schweißnahtverschiebung müßte aus der Differenz zweier großer Meßstrecken gewonnen werden. Schließlich ist zu beachten, daß dann zur Bestimmung der D_i die Konzentrationsprofile auch in den Endbereichen der flach verlaufenden Kurven möglichst genau gemessen werden müssen². Die Scheibchenmethode bietet den Vorteil, daß im Falle der Homogenisierung keine Profilkurve benötigt wird, im andern Fall eine solche mit Hilfe einer Mikrosonde zwar aufgenommen werden muß, man aber weiß, daß sie an den Scheibchenenden horizontal verläuft. Schließlich hat sich gezeigt, daß bei zweifach unendlichen Halbräumen die Festlegung der Schweißebene durch Ätzen oft durch das Auftreten von Ätzgrenzen im Diffusionsbereich erschwert wird. In den

homogenen oder nahezu homogenen Scheibchenproben entfällt diese Schwierigkeit. Geht es darum, nur $D_A(0)$ bei unendlicher Verdünnung von B zu gewinnen, so genügt es, nach der Scheibchenmethode bei möglichst vielen, kleinen Konzentrationen das Verhältnis $D_A : D_B$ zu bestimmen, indem die Ausgangskonzentrationen c_A^- und c_A^+ sowie die Scheibchendicken d^- und d^+ passend gewählt werden. Eine Extrapolation auf $c_B = 0$ ergibt dann

$$D_A(0) : D_B(0) = D_A(0) : D_B^*(0).$$

$D_B^*(0)$ ist der mit einem radioaktiven Tracer von B exakt bestimmbarer D_i für unendliche Verdünnung. $D_A(0)$ kann sich beträchtlich vom Selbstdiffusionskoeffizienten $D_A^*(0)$ unterscheiden. Das Verhältnis $D_A(0) : D_A^*(0)$ macht es möglich, weitere Informationen über die Platzwechselraten w_i ($i = 0$ bis 4) zu erhalten. Für die experimentelle Ausführung empfiehlt es sich, nicht zwei sondern vier und mehr Scheibchen in Sandwich-Anordnung zu verwenden, mit welcher die Schweißnahtwanderung genauer vermessen werden kann.

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

² Th. Heumann u. Th. Rottwinkel, Z. Naturforsch. 30 a, 1282 [1975].