

DIFFUSION IN FESTKÖRPERN

Betreuer: R. Schwarzer

1. Grundlagen

Unter Diffusion versteht man den makroskopischen Materialtransport in festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen infolge der Wärmebewegung der Atome. Der Materialfluss j , d.h. die Anzahl der Atome, die pro Zeiteinheit die Fläche A in einem Konzentrationsgradienten $\partial c/\partial x$ durchwandern, wird phänomenologisch durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

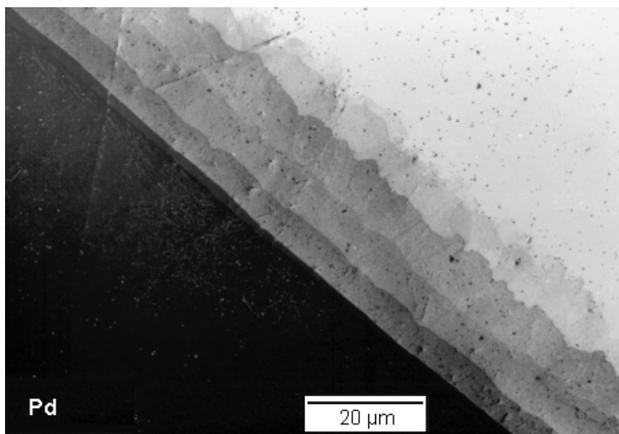
$$J = 1/A \cdot dN/dt = - D \cdot \partial c/\partial x$$

Die Proportionalitätskonstante D heißt *Diffusionskoeffizient (DK)* und hat die Einheit cm^2/sec . Das Minuszeichen gibt an, daß die Diffusion aus Bereichen hoher Konzentration in Bereiche niedriger Konzentration erfolgt.

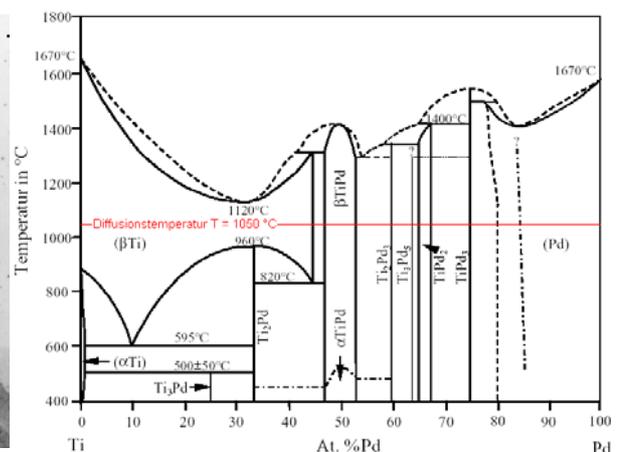
Diese einfache Form des Diffusionsgesetzes trifft häufig zu. In Legierungen ist streng genommen jedoch nicht der Konzentrationsgradient, sondern der *Gradient der freien Enthalpie G* bzw. der Aktivität a die treibende Kraft.

Selbstdiffusionskoeffizienten beziehen sich auf die Wanderung von Atomen in reinen Metallen oder in homogenen Legierungen ohne Konzentrationsunterschiede.

Im Schliffbild einer abgeschreckten Probe sind entlang dem Diffusionsweg nacheinander alle Phasen angeordnet, die in dem untersuchten System bei der Diffusionstemperatur auftreten. Das Schliffbild gibt also die Isothermenlinie T_{Diff} des Phasendiagramms wieder.

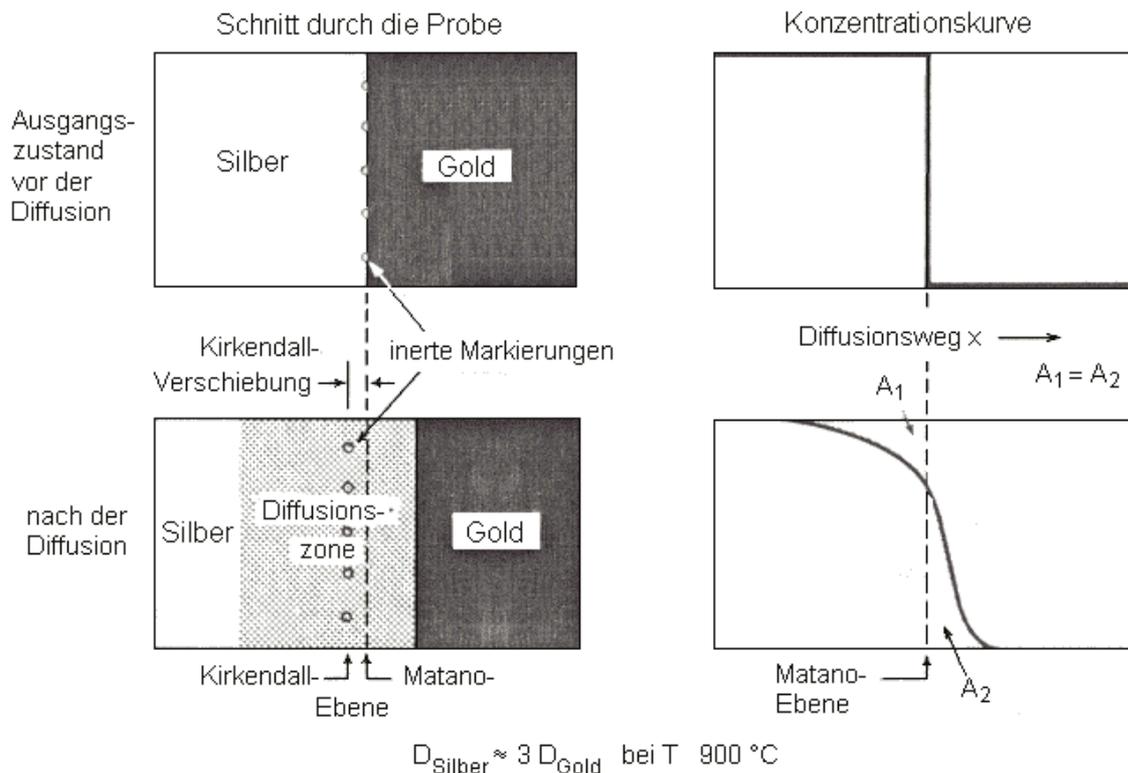


Photoemissionsbild der Diffusionszone in einer Pd-Ti Probe ($T_{\text{diff}} = 1050 \text{ °C}$).



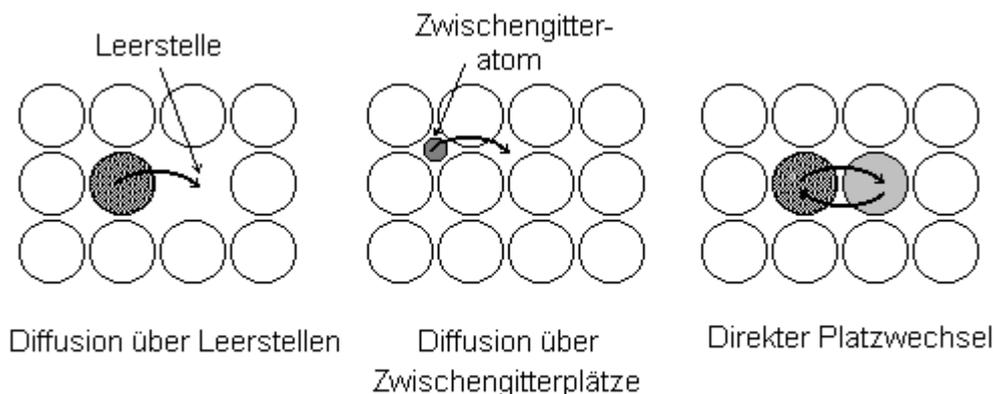
Das Phasendiagramm des binären Systems Pd-Ti nach H. Okamoto: J. Phase Equilibria 14(1993)128-129

In Legierungen mit Konzentrationsunterschieden wird für jede Atomsorte ein eigener *partieller (chemischer) Diffusionskoeffizient* angegeben. Da diese sich für verschiedene Atomsorten in der Regel unterscheiden, werden bei der Diffusion über ein Konzentrationsgefälle unterschiedlich viele Atome und damit unterschiedlich viel Material jeder Sorte transportiert. Kennzeichnet man eine Konzentrationsstufe durch inerte Markierungen, so zeigt sich, dass die markierte Ebene sich relativ zu den äußeren Abmessungen der Probe mit der *langsamer diffundierenden* Atomsorte verschiebt.



Kirkendall-Effekt und Konzentrationskurve bei der Diffusion in einer Silber-Gold-Probe

Dieser nach Kirkendall benannte Effekt bestätigt, daß die *Diffusion in Festkörpern durch Wanderung über Leerstellen und Zwischengitterplätze*, jedoch nicht durch direkte Platzwechselmechanismen erfolgt. Der *Kirkendall-Effekt* ist beim Hochtemperatureinsatz von Werkstoffen mit Phasengrenzen (z.B. Schweißnähte, Sintern) zu berücksichtigen, da sich bei stark unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten und nach längeren Diffusionszeiten Löcher bzw. Wülste in der Nähe der ursprünglichen Konzentrationsstufe ausbilden können.



Diffusionsmechanismen in Kristallen

Grenzflächen (Korngrenzen, Phasengrenzen, Oberflächen) stellen Störungen des idealen Kristallbaus dar mit verminderter Bindungsenergie. Daher ist die Diffusion über Korn- und Phasengrenzen, aber insbesondere über Oberflächen erheblich (typisch um 1 bis 2 Größenordnungen) stärker als die Diffusion durch das Volumen der Kristallite:

$$D_{\text{Oberfläche}} > D_{\text{PhasenG}} > D_{\text{KornG}} > D_{\text{Volumen}} .$$

Der Flächenanteil von Korn- und Phasengrenzen an der Querschnittsfläche eines Festkörpers ist jedoch – bis auf extrem feinkörniges Material – verschwindend klein. Daher wirkt sich die Korngröße praktisch nicht auf den gemessenen Diffusionskoeffizienten aus. Eine wichtige Ausnahme bilden nanokristalline Werkstoffe. Ferner ist für den Korrosionsschutz die (schnellere) Diffusion über Korngrenzen, die unter die Oberfläche führen, besonders kritisch.

In der *Konzentrationskurve* wird die Konzentration linear über dem Diffusionsweg aufgetragen. Die Fläche in der Probe, in der sich die partiellen Materialflüsse zu Null aufsummieren, heißt *Matano-Ebene*. Sie ist so in die Konzentrationskurve zu legen, dass die Segmente A_1 und A_2 gleich groß sind. Nimmt man als Näherung für den Nullpunkt auf der Wegachse den Ort der Matano-Ebene, so kann in den meisten Anwendungen der Diffusionsvorgang mit einem *gemeinsamen* ("chemischen") *Diffusionskoeffizienten* D ausreichend genau beschrieben werden:

$$D = D_1 \cdot x_1 + D_2 \cdot x_2 .$$

D_1 und D_2 sind die partiellen Diffusionskoeffizienten, x_1 und x_2 die Molenbrüche der beiden beteiligten Atomsorten.

Man kann nur schwer den Materialfluss J bei konstantem Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$ messen, um daraus den DK als Proportionalitätskonstante experimentell zu bestimmen. Sehr viel einfacher läßt sich der Verlauf der Konzentration längs des Diffusionsweges nach einer bestimmten Diffusionszeit oder der zeitliche Verlauf der Konzentration an einer bestimmten Stelle während des Versuchs erfassen.

Für die Auswertung wird daher das 1. in das 2. *Ficksche Gesetz* umgeformt. Wegen $\partial c / \partial t = - \partial j / \partial x$ erhält man

$$\partial c / \partial t = \partial / \partial x [D \cdot \partial c / \partial x] .$$

Unter der Voraussetzung, daß der DK nicht von der Konzentration abhängt – was streng genommen nur für die Selbstdiffusion zutrifft –, erhält man mit den Randbedingungen

$$t = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} c = c_1 \quad \text{für alle } x > 0 \\ c = c_2 \quad \text{für alle } x < 0 \end{array} \right.$$

("zweifach unendliche Halbräume"; im Experiment realisiert durch zwei sich berührende, große, homogene Probenklötze der Konzentration c_1 und c_2) als Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für die Konzentration nach der Diffusionszeit t im Abstand x von der ursprünglichen Konzentrationsstufe

$$c(x, t) = c_1 + 0,5 \cdot (c_2 - c_1) \cdot (1 - \Psi(x / 2 \cdot (D \cdot t)^{1/2})) .$$

Dabei ist $\Psi(x / 2 \cdot \sqrt{D \cdot t})$ das Gaußsche Fehlerintegral (engl. "error function"). Es kann in Tabellenwerken nachgeschlagen werden.

Der Diffusionskoeffizient hängt ab von:

- der Temperatur: $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, wobei D_0 der „Frequenzfaktor“ und Q die Aktivierungsenergie [in eV oder kJ] ist. Die Einheit von D und D_0 ist cm^2/s .
- der Verformung. D wächst mit der Verformung, da die Zahl der Leerstellen zunimmt.
- der Kristallstruktur. Beispiel: In α -Fe sind Selbst- und partielle DK etwa 200 mal größer als in γ -Fe.
- der Kristallorientierung (Anisotropie der Volumendiffusion; nur in nichtkubischen Metallen).
Allgemein ist der Diffusionskoeffizient ein Tensor 2. Stufe. Er verknüpft im 1. Fickschen Gesetz die zwei Vektorgrößen \mathbf{J} und $\partial c/\partial x$.
- der Art der Korngrenze (Missorientierung Δg ; Σ Charakter der Korngrenze).
- der Diffusionsrichtung in der Korngrenze (Anisotropie der KG-Diffusion).
- Die Abhängigkeit von der Korngröße und von Verunreinigungen ist meist gering, die Abhängigkeit von der Konzentration ist für technische Anwendungen nicht besonders gravierend (unter Faktor 2 - 5).

2. Experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Die Größe von DK kann in Einzelfällen bereits metallographisch aus der mittleren Eindringtiefe oder aus Konzentrationswerten durch Auswertung von Zustandsdiagrammen abgeschätzt werden, wenn sich im Schliffbild Bereiche unterschiedlicher Konzentration in ihrer Farbe oder nach einem Ätzangriff anhand des Reliefs identifizieren lassen (z.B. Diffusion von Zn/Cu; Aufkohlung).

Die mittlere Eindringtiefe x_E wird häufig als anschaulicher Schätzwert genommen:

$$x_E \approx 2 \cdot (D \cdot t)^{1/2}.$$

Allgemein anwendbar ist die Bestimmung des DK aus dem Konzentrationsverlauf längs des Diffusionsweges. Als Messgrößen kommen grundsätzlich alle Effekte in Frage, die quantitativ von der Konzentration abhängen. Eine für die Praxis meist ausreichende Näherung liefert die Matanokonstruktion, insbesondere wenn sich die partiellen Diffusionskoeffizienten nicht zu stark unterscheiden und die Konzentrationskurve dann einen symmetrischen Verlauf zeigt.

Zuverlässige Ergebnisse erhält man durch Simulationsrechnungen, indem man die partiellen Diffusionskoeffizienten so lange variiert, bis die berechnete Konzentrationskurve möglichst wenig von der experimentellen abweicht.

Die für die Auswertung benötigte *Konzentrationskurve* kann nach erfolgter Diffusion mit verschiedenen Verfahren ermittelt werden:

- Schichtweises Abtrennen von Spänen senkrecht zum Diffusionsweg mit anschließender (nass-)chemischer Analyse.
- Radioaktive Isotope als Indikatoren („Tracer“) ersetzen die chemische Analyse. Die Probe kann schichtweise abgedreht und die Konzentration aus der Aktivität der Späne bestimmt werden.
- Für β - und γ -Strahler kann die Probe auch längs des Diffusionsweges auf Röntgenfilm gelegt und die Konzentration aus der Filmschwärzung bestimmt werden.
- Radioaktive Indikatoren eignen sich besonders gut für die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten.
- Messung der Mikrohärte, der elektrischen Leitfähigkeit oder anderer Größen, die quantitativ von der Konzentration der Elemente abhängen.

Eine erhebliche Verbesserung der Ortsauflösung auf ca. 1 μm lässt sich mit mikroanalytischen Verfahren erreichen. Damit lassen sich auch sehr schmale Diffusionszonen auswerten.

- *Elektronenstrahl-Mikroanalyse* entlang dem Diffusionsweg als Standardverfahren. Aus der Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung, die durch eine fein gebündelte Elektronensonde in der Probe angeregt wird, wird auf die örtlichen Konzentrationen der Elemente geschlossen. Geeignet für alle Elemente mit $Z > 6$ (*Mikrosonde* mit Kristallspektrometer, *WDS*) bzw. $Z > 11$ (Rasterelektronenmikroskop mit EDS).
- *Sekundärionen-Mikroanalyse* (SIMA, Ionenrasterelektronenmikroskop). Ein primärer, fokussierter Ionenstrahl zerstäubt Probenmaterial. Ein Teil der freigesetzten Probenatome ist ionisiert und kann daher massenspektrometrisch im Sekundärspektrum nachgewiesen werden. Grundsätzlich für alle Elemente geeignet, Wasserstoff ist aber schwierig zu analysieren, weil das Spektrometer hoch stabilisiert sein muss. Die Umrechnung der Peakintensitäten auf Konzentrationen ist quantitativ nur bedingt möglich. Hauptvorteil: Durch Bestimmung der *Isotopenkonzentrationen* können Selbstdiffusionskoeffizienten ermittelt werden.
- Elektronenverlust-Spektroskopie (*EELS*) im TEM mit besonders hoher Ortsauflösung und Empfindlichkeit oder Auger-Elektronenspektroskopie (*AES-Rasterelektronenmikroskop*) mit besonders hoher Oberflächenempfindlichkeit.

3. Vorzubereitende Stichwörter

Die Diffusion ist für Wärmebehandlungen und das Verhalten von Werkstoffen bei erhöhten Temperaturen wesentlich /1-3/.

Folgende Stichwörter sind vorzubereiten:

- Aufbau und Funktion des REM, der Mikrosonde /1/
- Röntgenspektrum, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) /1/
- Diffusionsglühung /2/
- Aufkohlung und Entkohlung /2/
- Ausscheidungshärtung /2/
- Kalt- und Warmaushärtung von AlCu /2/
- Block- und Kristall-(=Korn-)Seigerung
- Kriechen /2/
- diffusionsgesteuerte und bainitische Umwandlung /2/
- Dotierung von Halbleitern durch Diffusion
- Oberflächenreaktionen und Korrosion /2/

4. Literatur

- /1/ H.J. Hunger: Ausgewählte Untersuchungsverfahren der Metallkunde, Kap. 7, S. 175-196, Springer-Verlag Wien-New York, 1983,
- /2/ H.J. Bargel und G. Schulze: Werkstoffkunde. VDI-Verlag 1994
- /3/ H. Borchers: Metallkunde III, Kap.2 "Diffusionsuntersuchungen", S. 41-58, Sammlung Göschen Bd. 6434, de Gruyter 1972
- /4/ A.D. Le Claire: Diffusion of Metals in Metals. Progress in Metal Physics 1(1949)306-379 und 4(1953)265-332

5. Aufgaben

- Mittels EDS-Mikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop werden einige Konzentrationswerte als Funktion des Abstandes von der Kontaktfläche einer AlZn-Al-Probe gemessen. Die Proben wurden 96 Stunden bei 500 °C geglüht. Die Anfangskonzentrationen c_1 und c_2 werden im Praktikum angegeben.
 - Zeichnen Sie die Konzentrationskurve und konstruieren Sie die Matano-Ebene ein, die für die weitere Auswertung den Nullpunkt des Diffusionsweges festlegt.
 - Bestimmen Sie den DK und schätzen Sie den Fehler ab.
 - Vergleich mit Literaturwerten.
- Ein Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,15 % soll aufgekühlt werden. Der wirksame Kohlenstoffgehalt des gasförmigen Aufkohlungsmittels beträgt 2%, $T = 950$ °C.
 - Wie verändert sich die Oberflächenkonzentration mit der Zeit unter der Annahme, daß das Ficksche Gesetz gilt streng?
 - Konzentrationskurven mit 3 Zeiten als Parameter skizzieren;
 - Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit skizzieren.
- Was versteht man unter "Bergauf-Diffusion"?
Geben Sie Beispiele aus der Technik an.
 - Erklären Sie anschaulich die Richtung, in der sich die inerten Markierungen beim Kirkendalleffekt verschieben.

Anleitung zur Auswertung der Konzentrationskurven (Konstruktion der Matanoebene)

- Zeichnen Sie die Konzentrationskurve, indem Sie die gemessenen Konzentrationen c von Aluminium oder Zink linear über dem Abstand der Messorte x^* zu einem willkürlich gewählten Bezugspunkt (z.B. zurr ursprünglichen Kontaktfläche) auftragen. Tragen Sie um die Messpunkte sinnvolle Fehlerschranken für die Konzentrationen und die Abstände ein (z.B. $\Delta c = \pm 5\%$ und $\Delta x = \pm 2 \mu\text{m}$; begründen Sie die gewählte Größe der Fehlerschranken).
Legen Sie eine glatte, „s-förmige“ Ausgleichskurve nahe durch die Mitten der rechteckigen Fehler“flächen“, sowie für die Fehlerabschätzung eine obere und eine untere Hüllkurve durch die Extremlagen der Fehlerbalken.
- Leben Sie eine Parallele zur Konzentrationsachse so durch die Ausgleichskurve, dass die beiden Teilflächen A_1 und A_2 gleich groß sind. Die Flächen können Sie z.B. durch Auflegen eines transparenten Millimeterpapiers und Auszählen der Quadrate recht einfach abschätzen. Die Parallele markiert die „Matanoebene“.
Der Schnittpunkt der Parallelen mit der Wegachse legt für die weitere Auswertung den Nullpunkt x_0 für den Diffusionsweg x fest.
- Tragen Sie die gemessenen Werte der Konzentrationen c_{exp} und die zugehörigen, auf x_0 bezogenen Diffusionswege x in die nachfolgende Tabelle ein.
Berechnen Sie für den mittleren Bereich Ihrer Konzentrationskurve $2 \cdot (c_{\text{exp}} - c_1) / (c_2 - c_1)$ durch Einsetzen von c_1 und c_2 .
- Lesen Sie die entsprechenden Abszissenwerte $x / (2 \cdot (Dt)^{1/2})$ von der Graphik des Gaußschen Fehlerintegrals $(1 - \Psi(x / (2 \cdot (Dt)^{1/2}))$ ab.
Daraus errechnet man den DK durch Einsetzen des Diffusionsweges x und der Diffusionszeit t .
- Dies wiederholen Sie für etwa 3 Punkte nahe an der Matanoeben für die beiden Hüllkurven. Sie erhalten so eine obere und untere Schranke für den Mittelwert von DK.

$$\frac{c - c_1}{2c_2 - c_1}$$

