



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik

**Diffusion in Metallen unter dem Einfluß
von hohen mechanischen Spannungen
und Beschleunigungen**

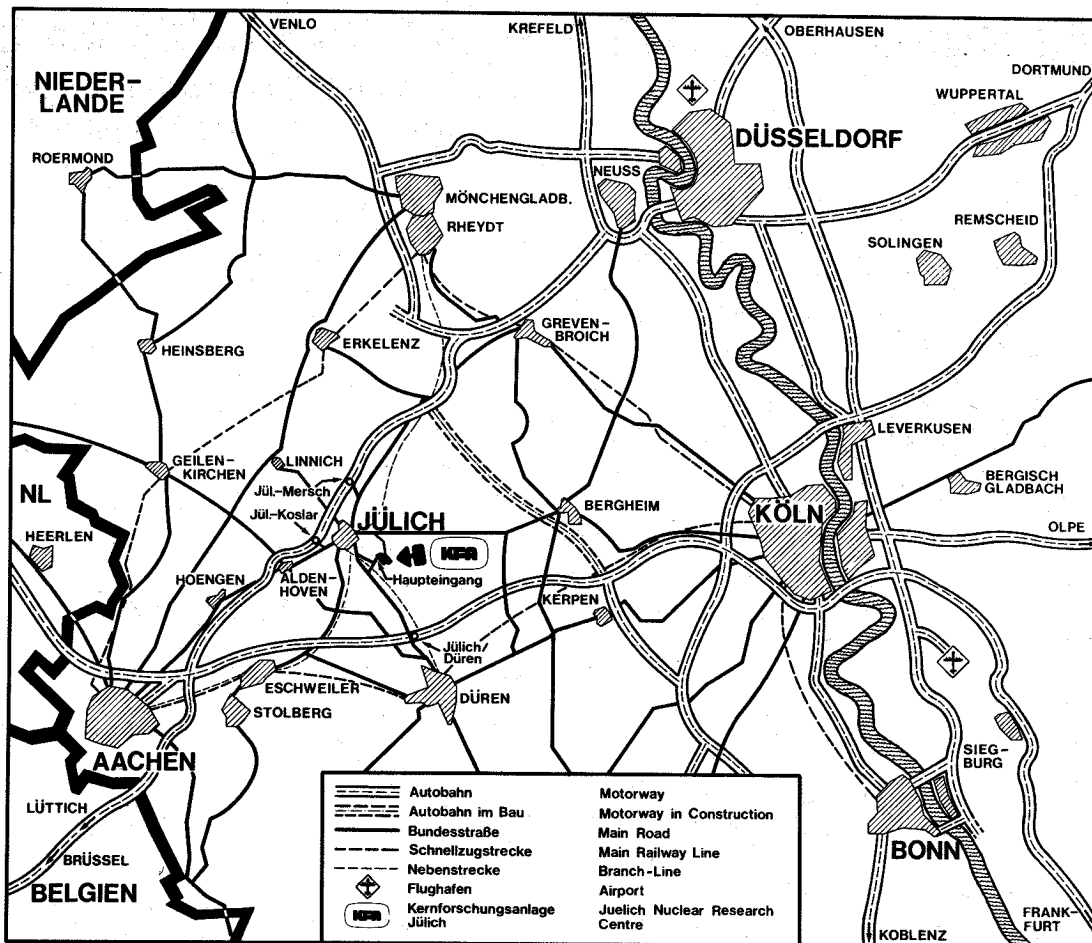
von

A. Weller

Jül - 1913

Mai 1984

ISSN 0366 - 0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1913

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül - 1913

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: (0 24 61) 610 · Telex: 8 33 556 kf d

**Diffusion in Metallen unter dem Einfluß
von hohen mechanischen Spannungen
und Beschleunigungen**

von

A. Weller

Abstract

Theoretical calculations show that the diffusion of substitutional atoms in metals should be enhanced by mechanical stress. High mechanical stresses can be produced by fast rotation of the sample. The influence of centrifugal forces on a single diffusive jump can in most cases be neglected, since they are very small compared with inner-atomic forces. In a long ranging diffusion, however, these effects can lead to a significant change of the concentration distribution.

In order to investigate the influence of mechanical stress and centrifugal forces on diffusion an apparatus was constructed in which ferromagnetic samples with a diameter of 15...20 mm can be magnetically suspended in high vacuum. The cylindrical samples are rotated about the axis of symmetry and they can be heated by radiation up to 850 K. The maximum frequency of rotation is determined only by the strength of the material. For the precise determination of the sample temperature a new method based on the radiative interaction of the sample with its environment was developed.

Measurements of the diffusion coefficient were carried out using iron cylinders covered with a thin layer of aluminium. The evaluation of the diffusion profile as determined by AES showed that the influence of mechanical stress was too small to be detected by the experimental arrangement used. High centrifugal fields can be used as a tool for studying fast diffusion. For this purpose, preliminary experiments concerning the feasibility of the method were carried through.

Zusammenfassung

Im theoretischen Teil der Arbeit wird gezeigt, daß für die Diffusion von substitutionellen Fremdatomen eine Erhöhung der Diffusionskonstante bei mechanischen Spannungen zu erwarten ist. Dies läßt sich mit thermodynamischen Rechnungen aus der Druckabhängigkeit der Leerstellendichte herleiten, wenn man die Spannung als negativen (hydrostatischen) Druck interpretiert. Bei plastischer Verformung des Werkstoffs werden zusätzliche Leerstellen erzeugt. Ihr Einfluß auf die Diffusion, der den Rechnungen von Brown zufolge in erster Linie nur vom Verformungsgrad abhängt, kann im allgemeinen vernachlässigt werden, wenn die Diffusionslänge größer als 100 \AA ist.

Die Erzeugung der mechanischen Spannungen erfolgt durch Rotation von zylindrischen Probekörpern um ihre eigene Achse. Die analytische Berechnung der dabei auftretenden Spannungsverteilung ist nur für wenige Körper (Scheibe, Kugel) möglich. Ausgehend von diesen einfachen Formen wird der Spannungsverlauf in einem Zylinder, insbesondere im Bereich des plastischen Fließens diskutiert. Es wird gezeigt, daß in diesem Fall Spannungsspitzen, die im Zentrum des Zylinders auftreten, abgeflacht werden. Die dazu ausgeführten Versuche zeigen, daß die Proben deswegen bis über die Fließgrenze hinaus belastet werden können, ohne sofort zu platzen. Die bei der Rotation entstehenden Zentrifugalkräfte sind, verglichen mit inneratomaren Kräften, um viele Größenordnungen kleiner, sodaß ihr Einfluß auf den einzelnen Diffusionsprung sehr gering ist. Bei weitreichender Diffusion in einem Zentrifugalpotential können sich diese geringen Effekte zu größeren Konzentrationsverschiebungen aufsummieren.

Im experimentellen Teil der Arbeit wird eine Apparatur beschrieben, in der Proben mit einem Durchmesser von 15...20 mm im Vakuum magnetisch gelagert und in stabile Rotation um ihre Figurenachse versetzt werden können. Die Drehzahl der Probe wird mit einem induktiven Pick-up System gemessen. Infolge der berührungslosen und damit praktisch reibungsfreien Lagerung ist die maximale Drehzahl der Proben nur durch ihre Festigkeit begrenzt. Die größte bisher erreichte Umfangsgeschwindigkeit betrug 820 m/sec und wurde mit einer Stahlkugel von 19 mm Durchmesser bei einer Drehzahl von 13 800 Hz erzielt ($T = 300 \text{ K}$). Die Proben können durch die fokussierte Strahlung einer Glühlampe bis zu Temperaturen von 850 K aufgeheizt werden. Aus umfangreichen Experimenten zur thermischen Wechselwirkung der Probe mit ihrer Umgebung wurde eine Methode zur genauen Temperaturmessung entwickelt.

Die Messung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der inneren Spannung der Probe wurde an Reineisenzylindern durchgeführt, deren Stirnseiten mit einer dünnen Schicht Aluminium bzw. Silizium bedeckt waren. Beide Elemente bilden mit Eisen Mischkristalle bis zu Konzentrationen von etwa 10 % und besitzen eine relativ geringe Aktivierungsenergie. Die Untersuchung der Diffusionsprofile der Aluminiumproben ergab, daß der Einfluß der mechanischen Spannung auf die Diffusion selbst bei der maximalen, durch die Probenfestigkeit gegebenen Spannung zu gering ist, um ihn mit der erreichten Meßgenauigkeit nachweisen zu können. Das Hauptproblem liegt dabei in der geringen Nachweiswahrscheinlichkeit der für die Analyse verwendeten Augerelektrospektroskopie. Eine höhere Nachweiswahrscheinlichkeit kann mit SIMS erzielt werden. Testmessungen an mit Silizium beschichteten Zylindern zeigen die Verwendbarkeit der Methode.

Die Diffusion im Zentrifugalfeld eignet sich, um die schnelle Diffusion von edlen Metallen in Blei und Zinn zu untersuchen. Hierzu wurden Experimente zur Haftfestigkeit solcher Schichten durchgeführt und die in Frage kommenden Analyseverfahren erprobt. Die durch hochenergetische Protonen induzierte Röntgenfluoreszenzstrahlung ermöglicht eine orts aufgelöste, zerstörungsfreie Konzentrationsbestimmung und erwies sich deshalb als am besten geeignet für diese Art von Experimenten. Bei diesen Messungen wurde beobachtet, daß durch eine aufgedampfte Sn(Cu) Schicht die Bruchfestigkeit des als Träger verwendeten Stahls erheblich herabgesetzt wurde. Bei Temperaturen von 470 K bildeten sich bis zu 0.3 mm tiefe Risse in den bedampften Stirnseiten entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen. An der Oberfläche der Risse konnte mit AES eine hohe Sn-Konzentration nachgewiesen werden. Als Ursache für die Entstehung der Risse wird ein Zusammenwirken von Spannungsrißkorrosion und Oberflächendiffusion vermutet.

In der abschließenden Diskussion werden weitere Experimente unter verbesserten Versuchsbedingungen vorgeschlagen, die eine quantitative Aussage über den Einfluß von mechanischen Spannungen auf die Diffusion erlauben sollten.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	3
2. Theoretische Beschreibung der Diffusion in Metallen	6
2.1 Grundgleichungen der Diffusion	7
2.2 Diffusionsmechanismen	10
2.3 Diffusion unter dem Einfluß äußerer Kräfte	12
2.4 Diffusion bei plastischer Verformung	16
2.5 Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten	18
3. Materialfestigkeit und Probenform	21
3.1 Spannungszustände in einfachen Körpern	22
3.2 Verhalten eines rotierenden Körpers bei plastischem Fließen	26
3.3 Energiebetrachtungen bei rotierenden Körpern	30
4. Experimenteller Aufbau	35
4.1 Magnetische Lagerung der Probe	36
4.2 Mechanischer Aufbau der Apparatur	44
5. Temperaturmessung an frei rotierenden Körpern	48
5.1 Beziehung zwischen Frequenzänderung und Temperaturänderung	50
5.2 Thermische Wechselwirkung der Probe mit der Umgebung	51
5.3 Experimentelle Bestimmung der Zeitkonstanten λ des Strahlungsaustausches	55

6.	Diffusionsmessungen	64
6.1	Einfluß von mechanischen Spannungen auf die Diffusion	67
6.2	Diffusion im Zentrifugalpotential	75
6.3	Änderung der Festigkeit durch Oberflächenschichten (Korngrenzendiffusion, Spannungskorrosion)	86
7.	Diskussion	92
8.	Literaturverzeichnis	95
9.	Anhang	97
	Schaltpläne der gesamten Elektronik	

1. Einleitung

Die Bedeutung der Festkörperdiffusion für viele physikalische Vorgänge sowohl im Bereich der Grundlagenforschung als auch in der praktischen Anwendung ist unumstritten. Die Diffusion wird z.B. bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen oder zur gezielten Veränderung der Festigkeit und Härte von Metallegierungen technisch genutzt. Häufig ist die Diffusion auch die Ursache für das Versagen von Bauteilen, oft erst nach langer Zeit (z.B. die Elektromigration in integrierten Schaltkreisen und die durch Korngrenzensegregation hervorgerufene Brüchigkeit von Metallen). Die meisten dieser Prozesse lassen sich qualitativ durch einfache theoretische Überlegungen unter der Annahme idealisierter Zustände sehr gut erklären. Doch gibt es auch Phänomene, von denen hier nur die schnelle Diffusion erwähnt werden soll, bei denen die experimentellen Ergebnisse wesentlich von den Voraussagen der einfachen theoretischen Modelle abweichen. Es ist deswegen sinnvoll, auch in den Fällen, in denen diese Abschätzungen keine bzw. nur geringe Effekte ergeben, eine direkte experimentelle Bestätigung zu versuchen.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß die in einer Probe maximal zulässige Spannung durch Diffusionsvorgänge entscheidend verändert werden kann. Deswegen ist es auch wichtig zu wissen, ob umgekehrt bei hohen Spannungen die Diffusion sich ändert. Problematisch für die experimentelle Bestimmung ist dabei, daß hohe mechanische Spannungen nur bei niedrigen Temperaturen aufrecht erhalten werden können, einfach meßbare Diffusionswege aber erst bei relativ hohen Temperaturen auftreten.

Bei der Durchführung der Experimente wurde versucht, weitgehend auf die spezifischen Erfahrungen des Instituts zurückzugreifen. Aus diesem Grunde wurde, abweichend von den sonst üblichen Verfahren, die Spannung in der Probe durch Rotation um die eigene Achse erzeugt. Diese Methode konnte nur angewandt werden, weil auf die Technik der magnetischen Lagerung von Körpern zurückgegriffen werden konnte. Diese Methode erlaubte es, eine kompakte Apparatur, in der UHV Bedingungen erreicht werden, zu entwerfen und zu bauen (Kap. 4). Dadurch ist es im Prinzip möglich, das ganze Potential der in der Oberflächenphysik üblichen Analyseverfahren (z.B. Augerspektroskopie, SIMS) zur Untersuchung der Diffusionsprofile zu verwenden.

Die bei der Rotation auftretende Spannungsverteilung läßt sich im elastischen Bereich mit ausreichender Genauigkeit berechnen und auch beim Einsetzen der plastischen Verformung läßt sich das Verhalten der Proben gut abschätzen, so daß ein relativ sicheres Experimentieren auch in diesem zunächst kritisch erscheinenden Bereich möglich ist (Kap. 3). Das Problem der Temperaturmessung an rotierenden Proben konnte durch eine neuartige Methode, die auf der weitgehend reibungsfreien magnetischen Lagerung beruht, zufriedenstellend gelöst werden (Kap. 5). Auf dieser Grundlage ist es auch möglich, das Überschreiten der Fließgrenze und bei bestimmten Voraussetzungen auch den Grad der plastischen Verformung sehr genau zu bestimmen.

Aufgrund theoretischer Überlegungen (Kap. 2) wurden die experimentellen Bedingungen durch die Probenpräparation so gewählt, daß eine eindeutige Trennung der Einflüsse von mechanischen Spannungen auf die Diffusion und der bei rotierenden Systemen immer vorhandenen Zentrifugalkräfte erreicht wird. Im ersten Fall wird die Diffusion von auf die Stirnseite von Eisen-

zylindern aufgedampften Fremdatomen in das Grundmaterial bei verschiedenen Drehzahlen untersucht (Kap. 6). Im Fall der Diffusion in einem Zentrifugalfeld kann man nur bei langreichweitiger Diffusion, die sich auf die gesamte Probe erstreckt, meßbare Konzentrationsverschiebungen erwarten, da die dabei wirksamen Kräfte sehr gering sind. Versuche dieser Art sind vor allem interessant im Hinblick auf die Klärung des Phänomens der schnellen Diffusion. Um bei diesen Messungen eine Beeinträchtigung durch mechanische Spannungen zu vermeiden, wird die zu untersuchende Materialkombination als dünne Schicht auf die Stirnseite eines hochbelastbaren Stahlzylinders, der nur als Substrat dient, aufgebracht. Auf diese Weise lassen sich sehr hohe Zentrifugalpotentiale erzeugen.

2. Theoretische Beschreibung der Diffusion in Metallen

Bei der Diffusion handelt es sich um ein Transportphänomen. Es findet ein Massentransport statt, der bei der Festkörperdiffusion durch thermisch aktivierte Platzwechselfvorgänge im Kristallgitter hervorgerufen wird. Diese finden immer statt, wenn nur die Temperatur und damit die Energie der Atome genügend hoch ist. Diese atomaren Platzwechselfvorgänge sind aber, von Sonderfällen abgesehen, nicht meßbar. Im allgemeinen Sprachgebrauch versteht man daher oft unter Diffusion einen makroskopischen Diffusionsstrom, der jedoch an das Vorhandensein eines Gradienten des chemischen Potentials gebunden ist. Meistens ist dies ein Konzentrationsgradient, es kann aber auch z.B. ein Temperaturgradient sein.

Die Diffusion in Metallen ist in vielen Veröffentlichungen eingehend beschrieben /1-3/. Deswegen sollen hier nur die Grundlagen kurz zusammengefaßt dargestellt werden, um daran anschließend die Mechanismen zu diskutieren, wie mechanische Spannungen und Beschleunigungen die Diffusion beeinflussen können. Da auch die Methoden zur Untersuchung der Diffusion sehr verschiedenartig sind, wird hier nur das Prinzip der Methode beschrieben, die zur Analyse der untersuchten Proben (Kap. 6) verwendet wurde.

2.1 Grundgleichungen der Diffusion

Für den makroskopischen Teilchenstrom (Diffusionsstromdichte \vec{j}) in einem isotropen Medium kann man rein formal die folgende Beziehung benutzen,

$$\vec{j} = nB\vec{F} \quad (2.1)$$

wobei n die Teilchendichte und B die Beweglichkeit der Atome ist. Die treibende Kraft \vec{F} läßt sich schreiben als Gradient des chemischen Potentials μ , für das in einer idealen Lösung gilt

$$\mu = \mu_0(p,T) + kT \ln n/n_0 \quad (2.2)$$

Man erhält damit für den Diffusionsstrom

$$\vec{j} = - nB \text{ grad } \mu$$

Mit der Diffusionskonstanten $D = kTB$ (Einstein-Relation) erhält man:

$$\vec{j} = - D \text{ grad } n \quad \text{1. Ficksches Gesetz} \quad (2.3)$$

Mit der Kontinuitätsgleichung, die die Massenerhaltung beschreibt, erhält man für den zeitlichen Verlauf der Diffusion:

$$\text{div } \vec{j} + \partial/\partial t n = 0 \quad (2.4)$$

$$\partial/\partial t n = \text{div} (D \text{ grad } n) \quad (2.5)$$

Wenn die Diffusionskonstante unabhängig von der Konzentration ist, was bei kleinen Konzentrationen der Fall ist, kann man schreiben

$$\frac{\partial}{\partial t} n = D \Delta n \qquad \text{2. Ficksches Gesetz} \qquad (2.6)$$

Weitere Aussagen über die Diffusionskonstante lassen sich gewinnen, wenn man die atomaren Elementarprozesse bei der Diffusion betrachtet. Abstrakt gesehen kann man die Diffusion eines Fremdatoms im Metallgitter als die Bewegung eines Massenpunktes in einem periodischen Potential beschreiben (Abbildung 2.1). Dieses Bild ist zwar eine starke Vereinfachung, doch gibt es die wesentlichen Gesetzmäßigkeiten sehr gut wieder.

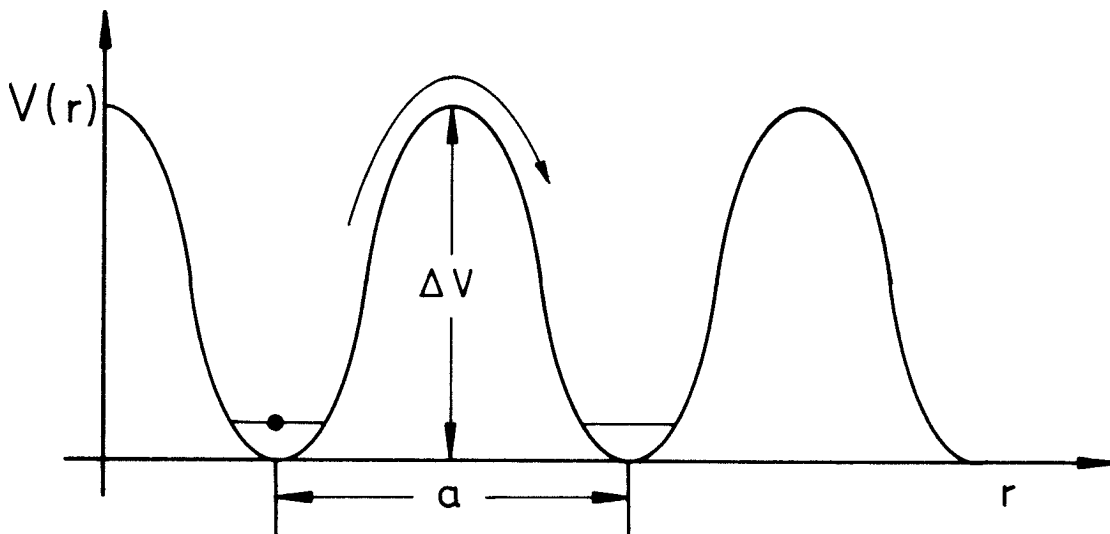


Abb. 2.1 Bewegung eines Fremdatoms im periodischen Gitterpotential.
(a = Gitterkonstante).

Die klassische Ratentheorie geht davon aus, daß das Teilchen thermische Schwingungen um seine Ruhelage ausführt, wobei seine mittlere kinetische Energie wesentlich kleiner als die Potentialdifferenz ΔV ist. Die Übergangsrate wird deswegen klein gegenüber typischen Schwingungsfrequenzen sein. Es ist deswegen sinnvoll anzunehmen, daß die einzelnen Sprünge zwischen den Gleichgewichtsplätzen nicht miteinander korreliert sind. Man kann sich also darauf beschränken, den Einzelsprung zwischen zwei Potentialminima zu diskutieren.

Bei der Ableitung der Übergangsrate geht man von der Annahme einer thermischen Gleichgewichtsbesetzung der möglichen Energiewerte aus, die durch die Boltzmannstatistik gegeben ist. Man erhält so für die Übergangsrate Γ ,

$$\Gamma = \nu e^{-\Delta V/kT} \quad (2.7)$$

wobei ν die Frequenz der harmonischen Schwingungen des Teilchens im Potentialminimum (Versuchsfrequenz) ist. Bei einer genaueren Berechnung, die alle Gitterfreiheitsgrade berücksichtigt, muß ν durch eine effektive Versuchsfrequenz ersetzt werden, doch führt dies zu keinen wesentlichen Änderungen. Diese sogenannte Versuchsfrequenz hat die Größenordnung von 10^{13} sec^{-1} . Aus geometrischen Überlegungen folgt, daß für kubische Gitter der folgende Zusammenhang mit der Diffusionskonstante besteht:

$$D = \Gamma a^2 \quad (2.8)$$

Damit erhält man die bekannte Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Temperatur,

$$D = A e^{-Q/kT} \qquad \text{Arrhenius-Gesetz} \qquad (2.9)$$

wobei Q die Aktivierungsenergie und $A = a^2 \nu$ der Frequenzfaktor ist. In den Tabellenwerken werden üblicherweise diese beiden Werte angegeben.

2.2 Diffusionsmechanismen

Bei der bisherigen Behandlung der Diffusion wurden die Einzelheiten der atomaren Prozesse außer acht gelassen. Hier kann man eine grobe Einteilung in zwei Klassen vornehmen. Kleine Fremdatome (H,C,O,N) halten sich auf Zwischengitterplätzen auf, und bei der Diffusion wechseln sie von einem Zwischengitterplatz zum nächsten, ohne die Lage der Matrixatome permanent zu verändern (Interstitialle Diffusion). Bei diesem Diffusionssprung wird das Kristallgitter erheblich verzerrt. Die dazu nötige Energie ist bestimmend für die Diffusionskonstante. Bei der Selbstdiffusion und bei der Diffusion von Fremdatomen, die eine mit den Matrixatomen vergleichbare Größe haben und deswegen auch auf regulären Gitterplätzen sitzen, ist ein solcher Zwischengittermechanismus im allgemeinen nicht mehr möglich. Zur Erklärung der Diffusion in diesen Fällen sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden (z.B. direkter Platztausch, Ringtausch), doch lassen sich die meisten Diffusionserscheinungen am besten mit dem Leerstellenmechanismus beschreiben. Dabei ist ein Platzwechsel eines Atoms nur möglich, wenn sich

auf einem Nachbarplatz eine Leerstelle befindet. Man kann sich die Diffusion dann so, wie es in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist, vorstellen.



Abbildung 2.2 Schematische Darstellung des Leerstellenmechanismus.

Es ist offensichtlich, daß diese Art der Diffusion viel langsamer ist, als beim Zwischengittermechanismus. Ein Ableitung der Diffusionskonstante auf der Grundlage des Leerstellenmechanismus ergibt folgenden Zusammenhang für kubische Gitter:

$$D = \Gamma_v a^2 C_v f \quad (2.10)$$

wobei Γ_v die Sprungrate für eine Leerstelle, a die Gitterkonstante und C_v die Konzentration der Leerstellen ist. Der Korrelationsfaktor f hängt bei der Selbstdiffusion nur vom Gittertyp ab; bei der Diffusion von Fremdatomen muß noch zusätzlich eine mögliche Bindung der Leerstelle an das Fremdatom berücksichtigt werden (5-Frequenz-Modell).

Die Sprungrate Γ_V läßt sich nach (2.7) ausdrücken als

$$\Gamma_V = \nu e^{-E_V^m/kT}$$

E_V^m ist die Aktivierungsenergie für den Sprung eines Atoms in eine Leerstelle. Die Konzentration C_V der Leerstellen kann man im thermodynamischen Gleichgewicht aus der Mischungsentropie S_V^f berechnen. Man erhält so

$$C_V = e^{S_V^f/k} e^{-E_V^f/kT} \quad (2.11)$$

wobei E_V^f die Energie ist, die benötigt wird, um eine Leerstelle zu bilden. Damit ergibt sich für die Diffusionskonstante

$$D = f a^2 \nu e^{S_V^f/k} e^{-(E_V^f + E_V^m)/kT} \quad (2.12)$$

Die Aktivierungsenergie Q für die Diffusion setzt sich also additiv aus E_V^f und E_V^m zusammen. Diese Beziehung ist für viele Metalle experimentell gut abgesichert.

2.3 Diffusion unter dem Einfluß äußerer Kräfte

Eine Erweiterung der Diffusionsgleichung erhält man, wenn man in Gleichung (2.2) für das chemische Potential noch zusätzlich äußere Kräfte mitberücksichtigt. Man erhält dann für den Diffusionsstrom

$$\vec{j} = - nB \text{ grad } (kT \ln n/n_0 + V(r\vec{r}))$$

bzw. unter Verwendung der Diffusionskonstanten D

$$\vec{j} = - D \left(\text{grad } n + \frac{n}{kT} \text{ grad } V \right) \quad (2.13)$$

Eine äußere Kraft kann also zu einer inhomogenen Konzentrationsverteilung führen. Wenn wir den für uns wichtigen Fall der Zentrifugalkraft F_z betrachten, die auf ein Teilchen in einem Kristallgitter einwirkt, so gilt der einfache Zusammenhang

$$F_z = (m - v\rho) \omega^2 r \quad (2.14)$$

wobei m die Masse des Teilchens und v das Volumen, das es im Gitter einnimmt, ist. ρ ist die Dichte des Grundmaterials, ω die Winkelgeschwindigkeit und r der Abstand von der Drehachse. Der Ausdruck $(m - v\rho)$ kann als effektive Masse angesehen werden.

Für die Gleichgewichtsverteilung der Teilchendichte erhält man aus (2.13)

$$\frac{\partial}{\partial r} n + \frac{n}{kT} \frac{\partial}{\partial r} V(r) = 0$$

mit

$$V(r) = \frac{1}{2} (m - v\rho) \omega^2 r^2$$

Die Teilchendichte ergibt sich daraus zu

$$n = n_0 e^{-\frac{(m - v\rho) \omega^2 r^2}{2 kT}} \quad (2.15)$$

Elastische Spannungen führen nur dann zu einem Diffusionsstrom, wenn sie räumlich nicht konstant sind, d.h. wenn ein Spannungsgradient vorhanden ist. Wichtig ist dieser Fall z.B. bei Gitterverzerrungen, die durch Gitterfehler (Versetzungen) hervorgerufen werden, da hier infolge der geringen Reichweite der Kräfte ein sehr großer Gradient entsteht ($V \sim \frac{1}{r}$). Mit mechanischen Spannungen, die von außen angelegt werden, lassen sich hingegen nur sehr kleine Gradientenfelder erzeugen, die im allgemeinen ohne Bedeutung sind /2/.

Ein wichtiger Sonderfall, der hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll, ist die mechanische Relaxation (Snoek-Effekt), bei der sich Fremdatome und Defekte in einem äußeren Spannungsfeld ausrichten /2/.

Auch wenn keine treibende Kraft im bisher diskutierten Sinn auftritt ($\text{grad } V = 0$), so können mechanische Spannungen doch die Diffusion dadurch beeinflussen, daß sie die Beweglichkeit der Teilchen im Gitter verändern. Für isotrope Spannungen (hydrostatischer Druck) läßt sich dieser Einfluß für den Leerstellenmechanismus abschätzen, wenn man den Ausdruck (2.12) für die Diffusionskonstante partiell nach dem Druck ableitet. Allerdings muß man anstatt der Energie E_V^m die freie Enthalpie G_V^f bzw. G_V^m benutzen, um über die thermodynamische Beziehung

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} G\right)_T = V \quad (2.16)$$

das folgende Ergebnis zu erhalten:

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln (D/a^2 v) = - \frac{1}{kT} (V_f + V_m) = - \frac{V_a}{kT} \quad (2.17)$$

wobei V_a das sogenannte Aktivierungsvolumen ist. Die Größe V_f , das Volumen der Leerstelle, hängt davon ab, inwieweit die Atome, die die Leerstelle umgeben, in diese relaxieren. Ohne einen solchen Relaxationsprozeß wäre V_f gleich dem Volumen \bar{V} eines Atoms der Grundsubstanz. Dieser Term bedeutet anschaulich, daß bei hohem Druck ein Teil der Leerstellen abgebaut wird, um dem äußeren Druck auszuweichen.

Der zweite Term, V_m , der zum Aktivierungsvolumen beiträgt, kann interpretiert werden als das zusätzliche Volumen, das entsteht, wenn sich ein Atom beim Sprung in eine Leerstelle in der "Sattelpunktslage" befindet, und dabei das Gitter etwas aufgeweitet wird. V_m ist deswegen ebenfalls wie V_f positiv, d.h. bei einem äußeren Druck gibt es weniger Atome in der Sattelpunktslage und damit wird die Diffusionskonstante verringert. Messungen der Selbstdiffusion bei Blei /4/ zeigen, daß einem Druck von 10^3 N/mm^2 eine Verringerung von D um einen Faktor 10 entspricht. Daraus errechnet sich ein Aktivierungsvolumen von $11.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dies entspricht einem Verhältnis $V_a/\bar{V} = 0.64$.

Analog dem Verhalten der Diffusion bei äußerem Druck sollte sich die Diffusionskonstante bei mechanischen Spannungen im Gitter vergrößern, da Spannungen im elastischen Bereich als negativer Druck behandelt werden können. Allerdings ist die Berechnung hier schwieriger, da man im allgemeinen nicht von einem isotropen Spannungszustand ausgehen kann. Für die thermodynamischen Betrachtungen kann man aber in erster Näherung eine mittlere Spannung

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (2.18)$$

benutzen, um eine grobe Abschätzung des Aktivierungsvolumens (ohne Relaxation) zu erhalten.

2.4 Diffusion bei plastischer Verformung

Plastische Verformung beruht auf der Bewegung von Versetzungen. Dabei werden Leerstellen erzeugt /5/, und demzufolge sollte auch die Diffusion beeinflusst werden. Allerdings muß dabei die Lebensdauer der so erzeugten Leerstellen berücksichtigt werden. Eine Berechnung dieses Problems wurde von Brown /6/ durchgeführt. Ausgehend von Gleichung (2.10) kann man für die Diffusion bei plastischer Verformung schreiben.

$$D_s = f \Gamma a^2 (c_v + c_v^*) \quad (2.19)$$

Die Konzentration c_v^* der durch die Deformation erzeugten zusätzlichen Leerstellen ist im Gleichgewicht von Erzeugung und Vernichtung gegeben durch

$$c_v^* = P \dot{\epsilon} \tau$$

wobei $\dot{\epsilon}$ die Verformungsgeschwindigkeit ist und P die relative Anzahl von Leerstellen, die bei einem Verformungsgrad von 1 entstehen. Die mittlere Lebensdauer τ der Leerstellen kann mit der Sprungrate Γ in Verbindung gebracht werden:

$$n_0 = \Gamma \tau$$

wobei n_0 die mittlere Anzahl von Sprüngen ist, die eine Leerstelle ausführt bis sie an einer Versetzung eingefangen wird. Damit erhält man für die Diffusionskonstante

$$D_s = D_0 + f a^2 n_0 P \dot{\epsilon} \quad (2.20)$$

Wenn die Verformungsgeschwindigkeit während der Diffusionszeit t konstant ist, erhält man für die Diffusionslänge, die allein experimentell zugänglich ist:

$$\sqrt{D_s t} = \sqrt{D_0 t + f a^2 n_0 P \dot{\epsilon} t} \quad (2.21)$$

Für den Fall $D_s \gg D_0$ ist also die Diffusionslänge unabhängig von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit und hängt nur von der totalen Verformung ab. Allerdings muß die Diffusionszeit t groß gegen die Lebensdauer τ der Leerstellen sein, da man sonst nicht von einem Gleichgewicht bei der Erzeugung und Vernichtung der Leerstellen ausgehen kann.

Um einen Zahlenwert für die durch die Verformung verursachte Diffusionslänge zu erhalten, werden in /6/ folgende maximale Werte für P und n_0 abgeschätzt: Unter der Annahme, daß die gesamte mechanische Arbeit bei der Deformation für die Produktion von Leerstellen verwendet wird, erhält man $P \approx 10^{-3}$. Aus einer minimalen Versetzungsdichte von 10^6 cm^{-2} ergibt sich $n_0 \approx 10^9$. Mit diesen Werten und einer Verformung $\epsilon = 1$ ist der maximale Wert für zusätzliche Diffusionslänge ($f = 1/12$, $a^2 = 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$):

$$\sqrt{f a^2 n_0 P \epsilon} \approx 1000 \text{ \AA}$$

Der tatsächliche Wert ist wahrscheinlich um mindestens eine Größenordnung kleiner. In der Praxis bedeutet dies, daß man die Vergrößerung der Diffusionskonstanten durch plastische Deformation nur bei Diffusionslängen messen kann, die kleiner als der obige Wert sind.

2.5 Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten

Fast alle Methoden zur Untersuchung von Diffusionsprozessen basieren auf den Fickschen Gesetzen, d.h. man geht von einer bekannten Konzentrationsverteilung $n(x)$ aus und mißt entweder den Teilchenstrom \vec{j} der diffundierenden Teilchen, oder man bestimmt nach dem Diffusionsglühen die jetzt veränderte Konzentrationsverteilung. Dabei wird die Probe im allgemeinen in einzelne Schichten zerteilt, weshalb man oft verallgemeinernd von der Schichtenteilungsmethode spricht. Den unterschiedlichen Diffusionslängen entsprechend gibt es hierbei große Unterschiede in der Präparation der Probe und der Wahl der Methode, mit der die Teilung in einzelne Schichten vorgenommen wird. Hier soll deswegen nur die allen diesen Methoden zugrundeliegende Vorgehensweise am einfachsten Beispiel, der Diffusion einer dünnen Schicht von Fremdatomen in ein Grundmaterial, kurz erläutert werden.

Die mathematische Behandlung des Problems mit Hilfe des 2. Fickschen Gesetzes, das im eindimensionalen Fall

$$\partial/\partial t n = D \partial^2/\partial x^2 n \quad (2.22)$$

lautet, ist relativ einfach. Bei einer ursprünglichen Schichtdicke h ergibt sich folgende Lösung /7/:

$$n(x,t) = \frac{1}{2} n_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h+x}{2 \sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h-x}{2 \sqrt{Dt}} \right] \quad (2.23)$$

Die Funktion $\operatorname{erf}(x)$ ist dabei definiert als

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \quad (2.24)$$

Für große Zeiten ($Dt \gg h^2$) kann man eine Näherungslösung benutzen:

$$n(x,t) = \frac{n_0 h}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4 Dt} \quad (2.25)$$

Damit ergibt sich für die mittlere quadratische Eindringtiefe \bar{x}

$$\bar{x} = \sqrt{2 Dt} \quad (2.26)$$

Der Verlauf der Konzentration für verschiedene Diffusionszeiten ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

Die Auswertung des Konzentrationsverlaufs $n(x)$ erfolgt bei Gültigkeit von (2.25) dadurch, daß der Logarithmus $\ln n$ gegen x^2 aufgetragen wird. Aus der Steigung der sich ergebenden Geraden kann dann die Diffusionskonstante D bestimmt werden. Für genaue Messungen ist es erforderlich, daß dabei ein Konzentrationsbereich von mindestens zwei Größenordnungen erfaßt wird.

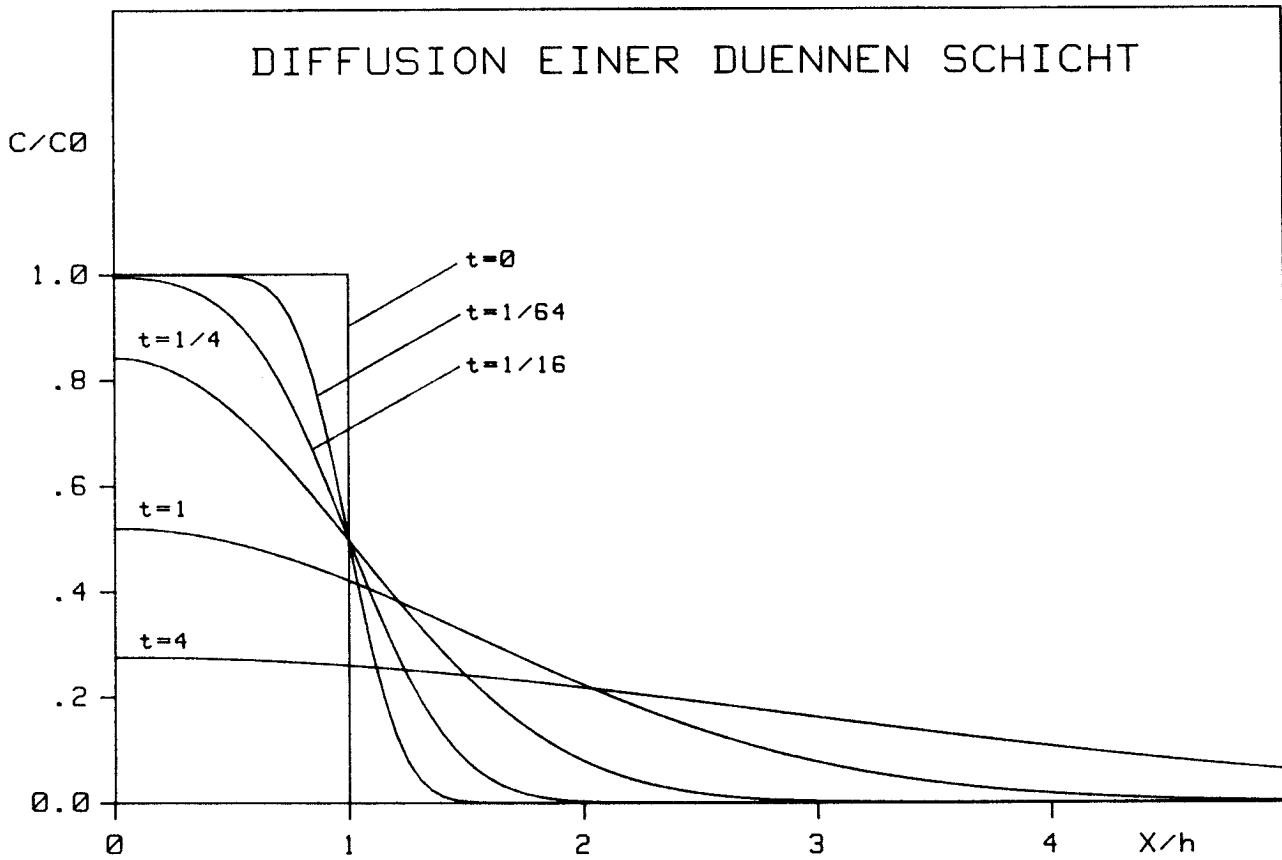


Abb. 2.3 Konzentrationsverlauf bei der Diffusion einer dünnen Schicht nach unterschiedlichen Diffusionszeiten. (t in Einheiten von h^2/D)

3. Materialfestigkeit und Probenform

Bei Experimenten mit rotierenden Körpern muß die maximale Spannung, die in der Probe auftreten darf, aus offensichtlichen Gründen unter der Bruchfestigkeit des Materials liegen. Dies ist eine starke Einschränkung gegenüber Untersuchungsmethoden mit feststehenden Proben, bei denen dieser Wert mit geeigneten Geräten gefahrlos überschritten und damit auch einfach ermittelt werden kann. Es ist deswegen notwendig, die Spannungsverhältnisse innerhalb der rotierenden Probe zu kennen und insbesondere ihr Verhalten im Bereich des plastischen Fließens genau abzuschätzen, um so sichere Anzeichen für die Annäherung an die Bruchspannung zu erhalten.

Bei Kenntnis der Spannungen in der Probe ist es möglich, die maximale Zentrifugalbeschleunigung zu berechnen, die mit verschiedenen Probenformen und Probengrößen erreicht werden kann. Die tatsächliche Probenform wird aber weitgehend von anderen Faktoren mitbestimmt, nämlich von ihrer Herstellbarkeit, den Präparations- und Analysemöglichkeiten und auch von der magnetischen Aufhängung der Probe (Kap. 4). Da die Probe frei um ihre Figurenachse rotiert, ist, wie die Kreiseltheorie lehrt, nur die Rotation um die Achse des größten Trägheitsmoments stabil.

Aus dem Spannungszustand und der Zentrifugalbeschleunigung eines rotierenden Körpers lassen sich über Energiebetrachtungen durch Vergleich mit anderen Energien (Bindungsenergie, Diffusionsenergie) Rückschlüsse über die Größe möglicher Diffusionseffekte ziehen.

3.1 Spannungszustände in einfachen Körpern

Die Spannungen, die bei der Rotation eines Körpers in seinem Innern entstehen, lassen sich nur für wenige einfache Formen analytisch berechnen. Für die meisten Körper existieren nur Näherungen die auf numerischem Weg gewonnen werden. Zum Verständnis der uns interessierenden Probleme genügt es jedoch, von den Ergebnissen der am einfachsten zu berechnenden Körpern auszugehen.

In einer dünnen Scheibe mit dem Durchmesser $2R$ und der Dicke h mit $h \ll 2R$ herrscht ein ebener Spannungszustand, d.h. die Spannungen σ_r (radial) und σ_θ (azimutal) hängen nur vom Radius ab. Unter der Voraussetzung einer linearen Spannungs-Dehnungs Beziehung (Hooke'sches Gesetz) gilt für die Dehnungen $\varepsilon_r, \varepsilon_\theta$:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E} (\sigma_r - \nu \sigma_\theta) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{1}{E} (\sigma_\theta - \nu \sigma_r) \quad (3.2)$$

wobei E der Elastizitätsmodul und ν die Querkontraktionszahl sind.

Für die Spannungen σ_r und σ_θ erhält man folgende Ausdrücke /8/:

$$\sigma_r = \frac{3+\nu}{8} \rho \omega^2 R^2 \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (3.3)$$

$$\sigma_\theta = \frac{3+\nu}{8} \rho \omega^2 R^2 \left(1 - \frac{1+3\nu}{3+\nu} \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (3.4)$$

wobei ρ die Dichte und ω die Winkelgeschwindigkeit des Körpers sind.
Die relative Vergrößerung der Scheibe aufgrund der Rotation beträgt

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{1-\nu}{4E} \rho \omega^2 R^2 \quad (3.5)$$

Aus diesen Formeln ersieht man, daß die Spannungen im Zentrum am größten, und daß sie dort in axialer und tangentialer Richtung dem Betrage nach gleich sind.

Die Dehnungen im Zentrum errechnen sich aus dem Hooke'schen Gesetz zu:

$$\varepsilon_r(o) = \varepsilon_\theta(o) = \frac{(1-\nu)(3+\nu)}{8E} \rho \omega^2 R^2 \quad (3.6)$$

Ein Zahlenbeispiel soll die Formeln verdeutlichen und einen Anhaltspunkt für die erreichbaren Größenordnungen geben.

Für Eisen und Eisenwerkstoffe gelten folgende Werte:

$$E = 2.14 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$$

$$\nu = 0.28$$

$$\rho = 7.85 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\sigma_B \approx (0.4 \dots 2) \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$$

Mit diesen Werten erhält man für die maximalen Spannungen und Dehnungen, die im Zentrum der Scheibe erreicht werden

$$\sigma(o) = .410 \rho \omega^2 R^2$$

$$\varepsilon(o) = .295 \frac{\rho}{E} \omega^2 R^2$$

Die maximal zulässige Umfangsgeschwindigkeit $v = \omega R$ für eine Scheibe aus hochwertigem Stahl (Kugellagerstahl 100 Cr 6, gehärtet) mit $\sigma_B \approx 2 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ liegt danach bei 790 m/sec. Die dabei im Zentrum auftretende Dehnung beträgt 0.67 %.

Die relative Durchmesserergrößerung der Scheibe beträgt

$$\frac{\delta R}{R} = .180 \frac{\rho}{E} \omega^2 R^2$$

Auch in Rotationsellipsoiden können die Spannungen und Dehnungen exakt berechnet werden, wie bereits von Chree 1895 gezeigt wurde /9/. Allerdings handelt es sich hierbei um einen dreiachsigen Spannungszustand, in dem außer reinen Zug- und Druckspannungen auch Scherspannungen auftreten. Die von Chree aufgestellten allgemeinen Formeln sind relativ unübersichtlich. Deswegen betrachten wir als Spezialfall nur den Spannungsverlauf entlang der Rotationsachse einer rotierenden Kugel. Hier verschwinden aus Symmetriegründen alle Scherspannungen und man erhält bei einer Rotation um die Z-Achse folgende Ausdrücke für die Radial- und Axialspannungen:

$$\sigma_r = \frac{12+\nu-5\nu^2}{5(1-\nu)(7+5\nu)} \rho \omega^2 R^2 \left(1 - \frac{9+7\nu}{12+\nu-5\nu^2} \frac{z^2}{R^2} \right) \quad (3.7)$$

$$\sigma_z = - \frac{3-6\nu-5\nu^2}{5(1-\nu)(7+5\nu)} \rho \omega^2 R^2 \left(1 - \frac{z^2}{R^2} \right) \quad (3.8)$$

Die maximale Spannung herrscht im Zentrum der Kugel und nach Einsetzen des Querkontraktionszahl für Eisen erhält man folgenden Wert:

$$\sigma_r(0) = .393 \rho \omega^2 R^2$$

$$\sigma_z(o) = -.031 \rho \omega^2 R^2$$

Ein Vergleich mit den Werten für die flache Scheibe zeigt, daß die Radialspannungen in der Äquatorebene einer Kugel nur um 4 % geringer sind als bei einer Scheibe mit gleichem Durchmesser. Überraschend ist die Tatsache, daß sich in der Kugel in axialer Richtung ein Druck aufbaut.

Für die relative Durchmesseränderungen erhält Chree die folgenden Werte:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{8-\nu-5\nu^2}{5(7+5\nu)} \frac{\rho}{E} \omega^2 R^2 = .174 \frac{\rho}{E} \omega^2 R^2 \quad (3.9)$$

$$\frac{\delta z}{z} = - \frac{2(1+8\nu+5\nu^2)}{5(7+5\nu)} \frac{\rho}{E} \omega^2 R^2 = -.173 \frac{\rho}{E} \omega^2 R^2 \quad (3.10)$$

Weder eine scheibenförmige noch eine kugelförmige Probe eignet sich für die beabsichtigten Diffusionsuntersuchungen, allerdings aus unterschiedlichen Gründen. Während bei einer Kugel das Problem darin liegt, daß die maximalen Spannungen in ihrem Zentrum auftreten, und somit der Präparation unzugänglich sind, liegen die Gründe bei der dünnen Scheibe in der magnetischen Lagerung (Kap. 4) der Probe. Eine nichtrotierende Scheibe richtet sich im Magnetfeld in Richtung der Feldlinien aus, da dann die magnetische Feldenergie ein Minimum hat. Die Rotationsachse ist parallel zur Feldrichtung (zur Vermeidung von Wirbelströmen), d.h. die Scheibe rotiert zunächst um ihre Querachse und richtet sich erst bei entsprechend hohen Drehzahlen (einigen hundert Hz) so aus, daß die Rotation um die Figurenachse erfolgt. Nur die Rotation um diese Achse, die Achse des Hauptträgheitsmoments, ist dynamisch stabil. Die bei diesem Ausrichtprozeß auftretenden starken Nutations- und Präzessionsbewegungen bringen die Scheibe zum Absturz, zumal

sich dabei die Parameter für die elektronische Stabilisierung der Probe sehr stark ändern. Versuche ergaben, daß Zylinder mit einem Verhältnis von Durchmesser/Höhe $2R/h \sim 1.2$ stabil gelagert werden können, obwohl auch hier eine Änderung der Drehachse bei ungefähr 100 Hz auftritt. Im Stillstand hängen diese Zylinder in einer "Schräglage" von ungefähr 40° .

Der Spannungsverlauf in einem rotierenden Zylinder ist nicht mehr einfach analytisch darstellbar, doch weicht er nicht wesentlich von dem einer Scheibe ab, wie auch ein Vergleich von Scheibe/Kugel zeigt. Ähnlich wie bei einer Kugel herrscht auch in einem Zylinder ein komplizierter dreiachsiger Spannungszustand. Längs der Rotationsachse sind die Radialspannungen nicht konstant, sondern sie sind in der Mitte des Zylinders geringfügig größer. Eine exakte Berechnung mit numerischen Methoden (finite Elemente) ist zwar ohne weiteres möglich, aber sie versagt bzw. hängt von zuvielen Parameter ab, sobald der elastische Bereich "überschritten" wird und plastische Verformung auftritt.

3.2 Verhalten eines rotierenden Körpers bei plastischem Fließen

Wenn die mechanische Spannung über den durch das Hooke'sche Gesetz beschriebenen elastischen Bereich hinausgeht, tritt plastische Verformung auf. Abbildung 3.1 zeigt schematisch das Spannungs-Dehnungs Diagramm eines zähen Werkstoffs. Nach Überschreiten der Fließgrenze steigt die Spannung bei einem zähen Werkstoff bis zur Bruchspannung σ_B an, allerdings wesentlich langsamer als im elastischen Bereich. Die dabei erreichbaren Dehnungen

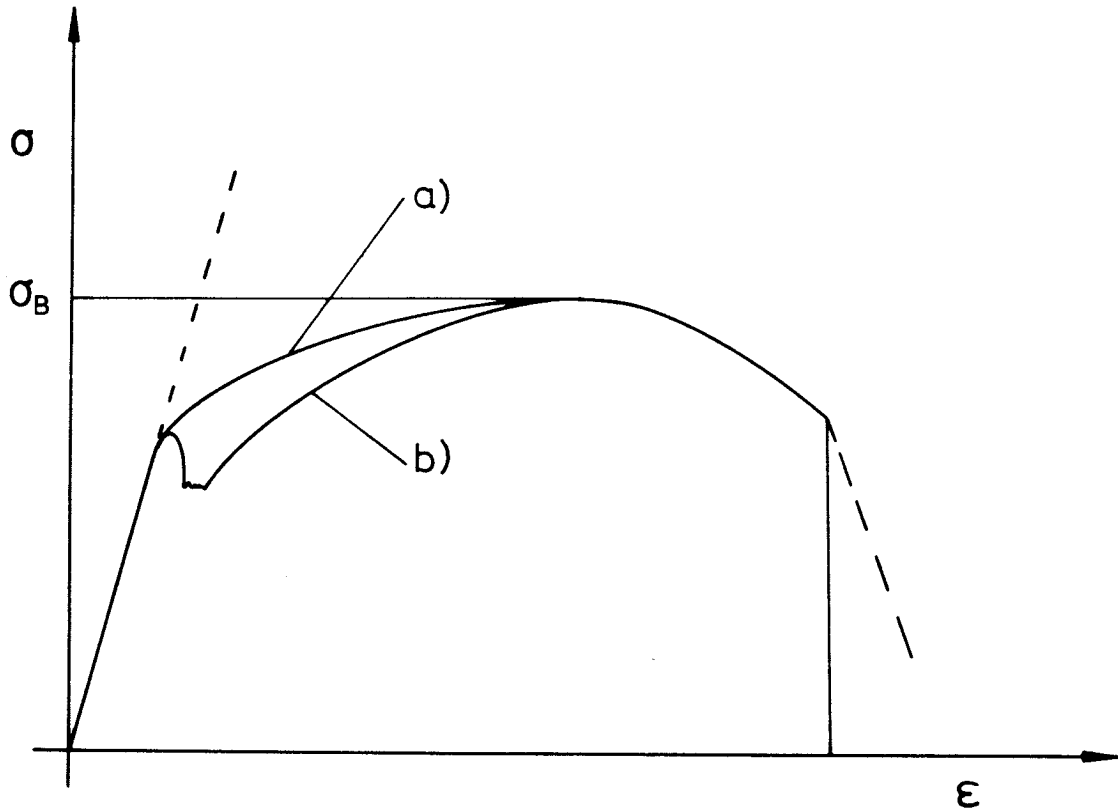


Abb. 3.1 Spannungs- Dehnungsdiagramm eines zähen Werkstoffs.
a) ohne ausgeprägte Fließgrenze
b) mit ausgeprägter Fließgrenze

liegen je nach Material im Bereich 0.5...20%. Durch diese Verformung tritt oft eine Verfestigung des Materialgefüges ein, d.h. der lineare Bereich erweitert sich bei erneutem Belasten.

In einem rotierenden Körper sind die Verhältnisse komplizierter, da die Spannungen im allgemeinen nicht überall gleich groß sind. Wenn nun z.B. in einer rotierenden Scheibe in der Mitte die Fließgrenze erreicht ist, wächst durch das jetzt einsetzende plastische Fließen bei einem Erhöhen der Drehzahl die Spannung im Zentrum zunächst nur noch geringfügig, und weiter

außen liegende Bereiche werden entsprechend stärker belastet. Durch diesen Spannungsausgleich entsteht ein weitgehend homogener Spannungszustand. Dies ist schematisch in Abbildung 3.2a) mit der gestrichelten Kurve dargestellt. Wenn die Scheibe nicht mehr rotiert, so bleiben Restspannungen, deren Verlauf in b) skizziert ist. Das eben beschriebene Verhalten des Spannungsausgleichs durch plastisches Fließen führt dazu, daß rotierende Körper erst bei wesentlich höheren Drehzahlen platzen, als es die einfache Berechnung der Maximalspannung vorhersagt. Zu einer besseren Abschätzung des Bruchverhaltens kommt man, wenn man die mittlere Spannung benutzt.

Versuche, die mit rotierenden Kugeln durchgeführt wurden, zeigten, daß die Kugeln erst bei Drehzahlen platzten, bei denen sich nach Gleichung (3.7) eine Maximalspannung des 1.9 fachen der Bruchfestigkeit ergibt /10/.

Beim plastischen Fließen eines rotierenden Körpers vergrößert sich sein Radius R und es ist wichtig zu wissen, wie sich dadurch die Spannung im Innern des Körpers ändert. Wenn keine äußeren Kräfte auf ihn einwirken, bleibt sein Drehimpuls erhalten und bei einer Änderung des Durchmessers ändert sich das Trägheitsmoment I und damit auch die Drehzahl ω des Körpers. Es läßt sich nun zeigen, daß die mit einer Durchmesserergrößerung einhergehende Drehzahlabnahme die Spannung im Innern des Körpers verringert.

Es gelten die folgenden einfachen Beziehungen:

$$\text{i) } \sigma \sim \omega^2 R^2 \quad \rightarrow \quad d\sigma/\sigma = 2 (d\omega/\omega + dR/R)$$

$$\text{ii) } I\omega = \text{const} \quad \rightarrow \quad d\omega/\omega = - dI/I$$

$$\text{iii) } I \sim R^2 \quad \rightarrow \quad dI/I = 2 dR/R$$

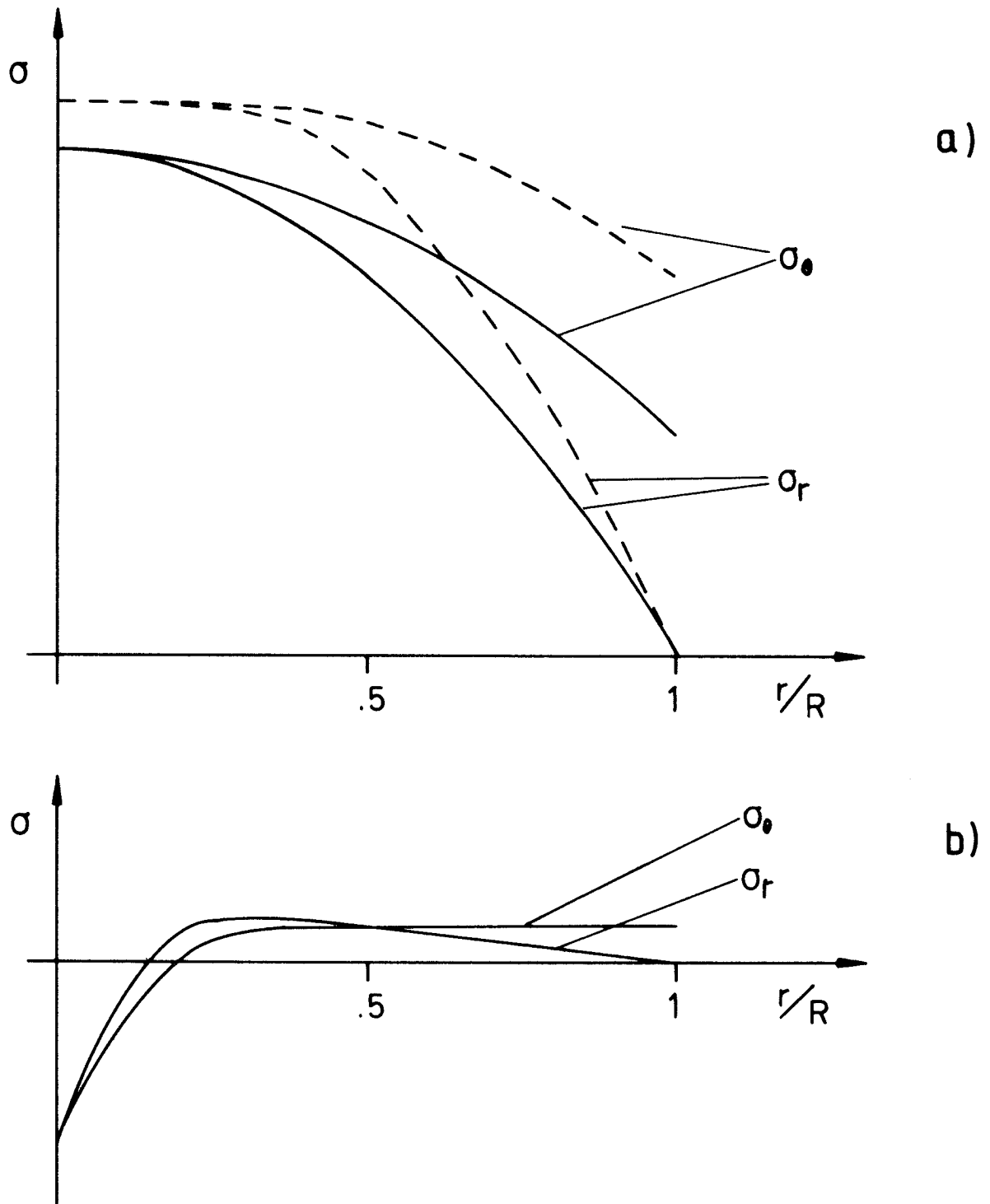


Abb. 3.2 a) Verlauf der Radial- und Tangentialspannungen in einer rotierenden Scheibe (— elastische Deformation, - - - nach Überschreiten der Fließgrenze).
b) Verlauf der Restspannungen in der nicht rotierenden Scheibe nach plastischer Deformation (schematisch).

Damit erhält man

$$d\sigma/\sigma = - 2 dR/R \quad (3.11)$$

Ein "ins Fließen" gekommener rotierender Körper stabilisiert also seinen Spannungszustand durch die damit zusammenhängende Trägheitsmomentänderung selbst. Bei diesem Prozeß wird kinetische Energie teilweise in Wärme umgewandelt.

Dieser Mechanismus ist besonders wichtig bei einer Erwärmung der Probe, da bei hohen Temperaturen die Fließspannung deutlich herabgesetzt wird. Durch die beim plastischen Fließen eines frei rotierenden Körpers auftretende Frequenzänderung läßt sich der Fließprozeß sehr genau beobachten und es ist auch möglich, daraus den ungefähren Verformungsgrad zu berechnen. Allerdings muß man Frequenzänderungen, die auf Temperaturänderungen zurückzuführen sind (Kapitel 5), berücksichtigen.

3.3 Energiebetrachtungen bei rotierenden Körpern

Die gesamte mechanische Energie eines rotierenden Körpers setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Rotation E_{kin} und der Spannenergie E_{sp} . Bei der Rotationsenergie muß allerdings auch die Durchmesserergrößerung infolge der elastischen Dehnung berücksichtigt werden. Die Rechnung wird hier für die in den Versuchen benutzten zylindrischen Körper durchgeführt. Die Rotationsenergie des starren Körpers mit dem Radius R_0 beträgt

$$E_{\text{kin}}^0 = \frac{1}{2} I_0 \omega^2 = \frac{1}{4} m \omega^2 R_0^2 \quad (3.12)$$

Als zusätzliche kinetische Energie aufgrund der elastischen Dehnung erhält man näherungsweise (dies gilt exakt nur für eine dünne Scheibe)

$$E'_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \omega^2 R_0^2 \frac{\delta R}{R} \quad (3.13)$$

$$E'_{\text{kin}} = \frac{1-\nu}{8} \frac{\rho}{E} m \omega^4 R_0^4$$

Zur Berechnung der Spannungsenergie muß man die lokale Energiedichte über das ganze Volumen integrieren.

Die Energiedichte ist gegeben durch /8/:

$$e = \frac{1}{2E} (\sigma_r^2 + \sigma_\theta^2) - \frac{\nu}{E} \sigma_r \sigma_\theta \quad (3.14)$$

Nach der Integration über das gesamte Volumen erhält man:

$$E_{\text{sp}} = \frac{7+\nu}{12} \frac{1-\nu}{8} \frac{\rho}{E} m \omega^4 R_0^4 \quad (3.15)$$

Die als elastische Spannung gespeicherte Energie ist also kleiner als die zusätzliche kinetische Energie aufgrund der Durchmesserergrößerung. Die in /11/ durchgeführte Rechnung, die zum Ergebnis kommt, daß beide Energien gleich groß seien, geht von falschen Überlegungen aus.

Um die obigen Werte richtig einschätzen zu können, muß man sie in Relation zu anderen Energien setzen. Dieser Vergleich ist am anschaulichsten wenn man im atomaren Maßstab arbeitet. Dazu berechnet man die Energiedichte pro Atom.

Bei einer Umfangsgeschwindigkeit $v = \omega R$ von 500 m/sec und einer Atomdichte $n = 8.50 \cdot 10^{22}$ Atomen/cm³ erhält man folgende Werte für Eisen:

i) Kinetische Energie eines Atoms am Umfang:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{\rho}{n} v^2 = 72 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

ii) Spannungsenergie pro Atom im Zentrum:

$$E_{\text{sp}}(0) = \frac{(3+v)^2 (1-v)}{6} \frac{\rho}{E} \frac{\rho}{n} v^4 = .16 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

Wenn man damit die Werte für thermische Energie, Selbstdiffusionsenergie und Bindungsenergie vergleicht,

$$E_{\text{th}} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \quad (T = 300 \text{ K})$$

$$E_{\text{SD}} = 2.6 \text{ eV}$$

$$E_{\text{B}} = 4.1 \text{ eV}$$

so stellt man fest, daß selbst bei hochfesten Werkstoffen die Spannungsenergie sehr gering ist. Die kinetische Energie der Atome ist zwar deutlich höher als die thermische Energie, doch hat dies keine entsprechenden Auswirkungen für die kurzreichweitige Diffusion, da diese Energie in Form von "geordneter Bewegung" existiert, d.h. benachbarte Atome bewegen sich mit derselben Geschwindigkeit in dieselbe Richtung. Für die Diffusion wirksam ist nur die Energieänderung, die ein Atom bei einem Platzwechsel aufgrund der damit zusammenhängenden Änderung der kinetischen Energie erfährt. Wenn man als Maß für die Sprungweite die Gitterkonstante a nimmt, so ergibt sich damit folgender Wert ($a_{\text{Fe}} = 2.3 \cdot 10^{-8}$ cm):

$$\Delta E = \frac{\rho}{n} \omega^2 R d = \frac{\rho}{n} v^2 \frac{a}{R}$$

$$\Delta E = 4.1 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$$

für $R = 8 \text{ mm}$

Man sieht sofort, daß die bei makroskopischen Körpern erzielbaren Zentrifugalbeschleunigungen im atomaren Maßstab nur verschwindend kleine Kräfte ausüben können. Diese geringen Kräfte können sich zwar zu erheblichen Konzentrationsverschiebungen aufsummieren, wenn die Diffusion über die gesamte Probenabmessung erfolgt, wie in Kap. 2.5 gezeigt wurde, doch für den einzelnen Diffusionssprung sind sie unerheblich.

Die maximale Konzentrationsverschiebung, die sich bei langreichweitigen Diffusion im Zentrifugalfeld einstellt, ist nicht von der Abmessung der Probe, sondern nur von der Umfangsgeschwindigkeit abhängig. Allerdings sind die Abmessungen entscheidend für die Dauer eines solchen Experiments, da zum Erreichen eines ungefähren Gleichgewichtszustands, die Diffusionslänge \sqrt{Dt} mindestens gleich dem Radius der Probe sein muß. Dies führt zu Probenabmessungen mit $R < 1 \text{ cm}$.

Die maximale Zentrifugalbeschleunigung b , die mit einem rotierenden Körper erreicht werden kann, ist jedoch umgekehrt proportional zu seiner Größe, da gilt:

$$b = \omega^2 r = v^2 / r \tag{3.16}$$

Bei einem Körper mit $R = 8 \text{ mm}$ und einer Umfangsgeschwindigkeit $v = 500 \text{ m/sec}$ erhält man den eindrucksvollen Wert von $3.1 \cdot 10^7 \text{ m/sec}^2$ für

die Zentrifugalbeschleunigung. Die höchsten experimentellen Werte wurden mit Kugeln von 0.29 mm Durchmesser und $v \approx 1000$ m/sec erreicht /12/, was einer Beschleunigung von $6 \cdot 10^9$ m/sec² entspricht.

In der bestehender Apparatur wurden mit Stahlkugeln von 19 mm Durchmesser Drehzahlen von 13 800 Hz erzielt, was einer Umfangsgeschwindigkeit von 820 m/sec entspricht. Dabei tritt bereits merkliches plastisches Fließen auf. Ein Zylinder aus gleichem Material (100 Cr 6) und einem Durchmesser von 16 mm zerplatzte allerdings bei einer Frequenz von 13 kHz nach ungefähr 2 min. ohne erkennbares Fließen. Diese Messungen wurden bei Temperaturen von 300 - 350 K ausgeführt.

4. Experimenteller Aufbau

Ausgehend von der Aufgabenstellung, die es erforderlich macht, hohe mechanische Spannungen und Beschleunigungen zu erzeugen, und die Proben dabei bis an die Grenze ihrer mechanischen Festigkeit zu belasten, wurden die folgenden Anforderungen an die zu bauende Apparatur gestellt.

- Stabile Lagerung von Proben mit einer Masse von 10...25 g und einem Durchmesser von 15...20 mm
- Antrieb bis zu Drehfrequenzen von 15 kHz
- Genaue Frequenzmessung im gesamten Drehzahlbereich
- Heizung der Probe bis 800 K
- Genaue Temperaturmessung der Probe im gesamten Temperaturbereich
- UHV-Verträglichkeit aller Komponenten

Aus Sicherheitsüberlegungen heraus ergibt sich als weitere Forderung, daß die Probe in der Rotationsebene von einem starken Sicherheitsmantel umgeben sein muß, um beim Platzen einer Probe eine Beschädigung der Apparatur und der näheren Umgebung (einschließlich des Experimentators) nach Möglichkeit zu vermeiden.

Aus den obigen Forderungen ist offensichtlich, daß nur eine berührungslose Lagerung der Probe in Frage kommt. Besonders geeignet erwies sich hierbei das Prinzip der magnetischen Aufhängung. Damit lassen sich alle gestellten Anforderungen erfüllen. Allerdings hat dies Einschränkungen bei der geometrischen Form und dem Material der Probe zur Folge, da die Probe zumindest zum Teil aus einem ferromagnetischen Material bestehen muß.

4.1. Magnetische Lagerung der Probe

Die berührungslose Lagerung der Probe basiert auf einer von Fremerey /13,14/ beschriebenen Anordnung. Das Prinzip dieser magnetischen Aufhängung beruht auf der aktiven Stabilisierung eines ferromagnetischen Körpers im instabilen Gleichgewichtspunkt zwischen zwei vertikal angeordneten Permanentmagneten. Dazu muß die Position der Probe bestimmt und eine der Abweichung von ihren Sollage entsprechende rücktreibende Kraft erzeugt werden.

Das Blockschaltbild der magnetischen Aufhängung in Abbildung 4.1 zeigt die wesentlichen Komponenten dieser aktiven Stabilisierung. Das Feld der beiden Samarium-Kobalt Magnete induziert in der Probe einen magnetischen Dipol. Die beiden Aufhängungsspulen werden gegensinnig vom Strom durchflossen und erzeugen so ein Gradientenfeld, mit dem eine Kraft auf die Probe ausgeübt werden kann. Die Position der Probe wird durch die Messung der Induktivität der Aufhängungsspulen bestimmt. Die bei einer Abweichung der Probe von der Mittelposition entstehenden geringen Induktivitätsänderungen werden in einer empfindlichen Brückenschaltung mit einer Wechselspannung von 40 kHz gemessen. Nach einer phasenempfindlichen Gleichrichtung des verstärkten Eingangssignals erhält man so eine der Position des Körpers proportionale Spannung, die nach weiterer Verstärkung und einer Phasenkorrektur einem Leistungsverstärker zugeführt wird, der einen entsprechenden Strom in den Aufhängungsspulen bewirkt. Im geschlossenen Regelkreis wirkt dieser Strom der axialen Abweichung der Probe von ihrer Sollage entgegen. Die automatische Zentrierung führt die Ausgangsspannung über einen Integrator wieder

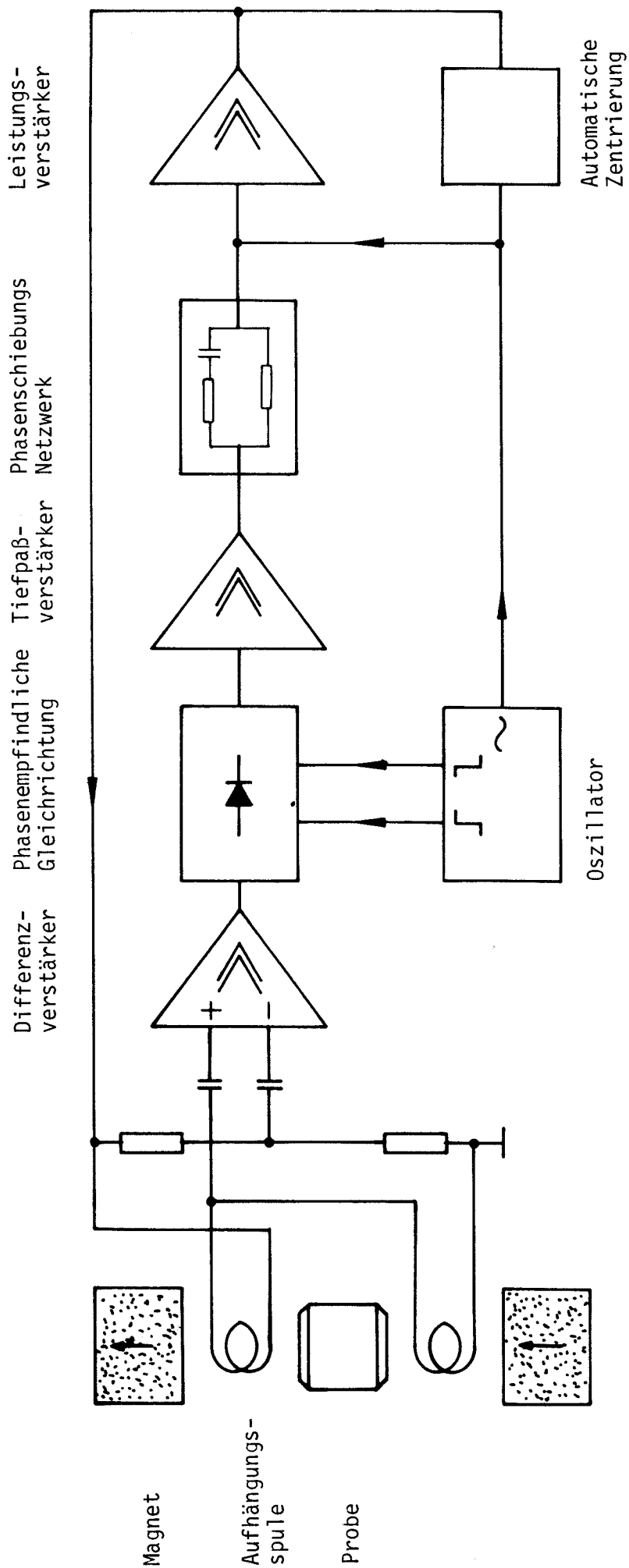


Abb. 4.1 Vereinfachtes Blockschaltbild der magnetischen Aufhängung

dem Leistungsverstärker zu und sorgt so dafür, daß die Sollage der Probe mit dem Gleichgewichtspunkt zwischen den Permanentmagneten übereinstimmt. Dadurch erfolgt die Stabilisierung quasi "leistungslos" und somit ohne eine

schädliche Erwärmung der Aufhängungsspulen. Eine gegenseitige Beeinflußung der (gegenläufigen) Regelkreise wird durch eine entsprechende Wahl der Zeitkonstanten vermieden. Während die Lageregelung naturgemäß sehr schnell ist (30...10 Hz), hat die automatische Zentrierung eine große Zeitkonstante (.5...2 Hz).

Infolge der Gewichtskraft der Probe liegt der Gleichgewichtspunkt nicht genau zwischen den Magneten sondern näher am oberen. Da es aber notwendig ist, daß sich die Probe in der Mitte der Vakuumkammer befindet, kann die Position der Magnete mechanisch verändert werden.

Während in axialer Richtung nur ein instabiler Gleichgewichtspunkt existiert, ist die Probenposition in radialer Richtung stabil, d.h. bei einer radialen Auslenkung existiert eine der Auslenkung proportionale rücktreibende Kraft. Allerdings kann die Probe nahezu ungedämpfte Schwingungen um die Ruhelage ausführen. Die Eigenfrequenz, die durch den Verlauf der magnetischen Feldes bestimmt ist, liegt bei ungefähr 10 Hz. Dazu kommt, daß bei schneller Rotation der Probe diese Eigenfrequenz angeregt wird. Es erwies sich deshalb als notwendig, durch eine sogenannte Seitenstabilisierung die radialen Freiheitsgrade aktiv zu dämpfen.

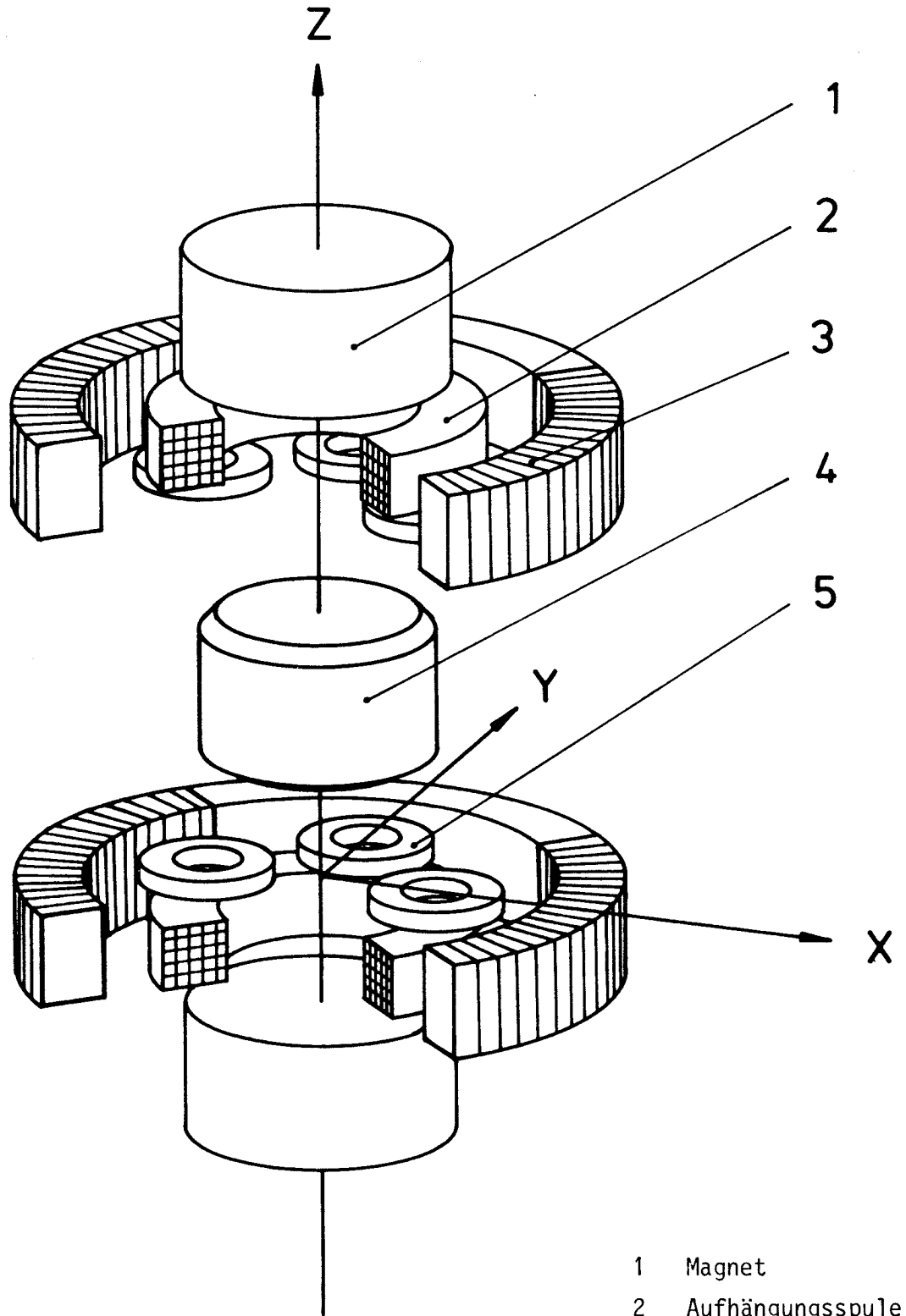


Abb. 4.2 (schematisch)

Anordnung der Spulensysteme
für Aufhängung, Antrieb,
Seitenstabilisierung und Drehzahlmessung

In Abbildung 4.2 ist eine schematische Darstellung des gesamten Spulensystems für Aufhängung, Seitenstabilisierung, Antrieb und Drehzahlmessung gezeigt. Oberer und unter Teil sind identisch und bestehen je aus einer Aufhängungsspule, einer Grammespule mit vier 90° Wicklungen und vier Sensorspulen, von denen jeweils zwei gegenüberliegende Spulen gegenseitig hintereinander geschaltet sind.

Bei seitlichen Bewegungen der Probe werden aufgrund ihres Dipolfeldes in den Sensorspulen Spannungen induziert, die proportional zur Geschwindigkeit der Probe sind. Auch bei einer Rotation der Probe wird in den Sensorspulen eine Spannung induziert, da die Magnetisierung der Probe immer eine - wenn auch sehr kleine - radiale Komponente besitzt. Der Grund hierfür liegt in Inhomogenitäten des Materials bzw. in Abweichungen der äußeren Form der Probe von der Rotationsymmetrie.

Die beiden Grammespulen bestehen aus einem Ferritring, auf den jeweils vier Segmentspulen gewickelt sind. Sie dienen sowohl dem Antrieb der Probe als auch zur Seitenstabilisierung. Obwohl die Grammespule schon seit langem bekannt ist, wird ihre Funktionsweise oft mißverstanden. Deswegen sei das ihr zugrundeliegende Prinzip kurz erwähnt. Die einander gegenüberliegenden Spulensegmente sind gegenseitig verschaltet, so daß im Gegensatz zu einer Ringkernspule ein äußerer magnetischer Fluß, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, entsteht. Die in X-Richtung liegenden Spulensegmente erzeugen also in der Spulenebene ein Magnetfeld in Y-Richtung. Durch Anlegen von um 90° zueinander phasenverschobenen Wechselspannungen an die X und Y Segmente der Grammespule erhält man ein Drehfeld, mit dem die Probe sehr effektiv

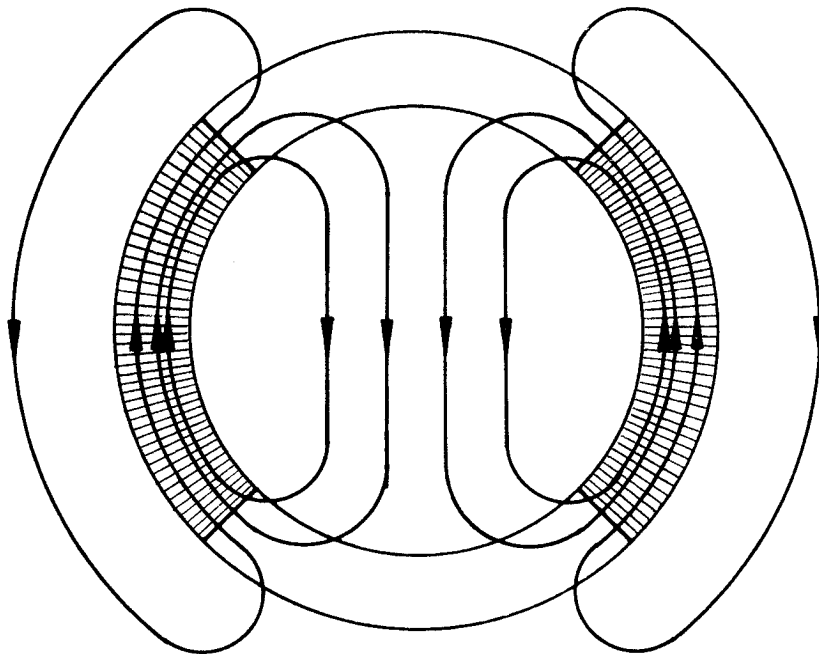
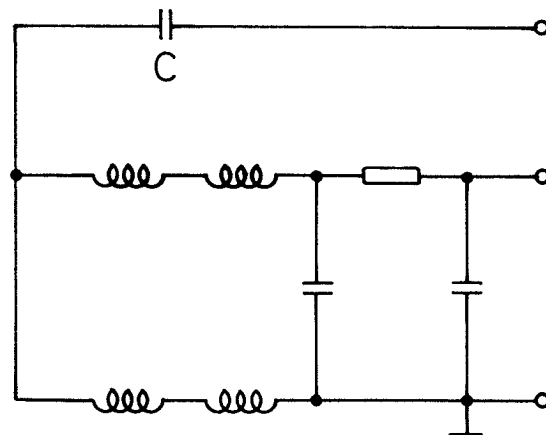


Abb. 4.3 Verlauf der magnetischen Feldlinien in einer Grammespule (schematisch)



Antrieb (16 KHz)

Seitenstabilisierung

Abb. 4.4 Verschaltung der Grammespulen (nur eine Radialkomponente)

beschleunigt werden kann. Die Felder der oberen und unteren Grammespule sind hierbei gleichgerichtet. Dabei werden keine Radialkräfte auf die Probe ausgeübt, lediglich ein Drehmoment. Um Radialkräfte zu erzeugen, wie sie für die Seitenstabilisierung benötigt werden, müssen die Felder der beiden Grammespulen gegensinnig überlagert werden. In diesem Fall erhält man in der Ebene der Probe ein axiales Magnetfeld mit einem Gradienten in radialer Richtung. Es ist schaltungstechnisch möglich, diese sich einander widersprechenden Forderungen dadurch zu erfüllen, daß man beide Spulen wechselstrommäßig parallel und gleichstrommäßig hintereinander schaltet. Dies ist in Abbildung 4.4 für eine Radialkomponente gezeigt.

Die Seitenstabilisierung wird nun dadurch erzielt, daß man das Sensorsignal, das der Geschwindigkeit der Radialbewegung proportional ist, entsprechend verstärkt den Grammespulen zuführt. Die Probe erfährt so eine ihrer Bewegungsgeschwindigkeit entgegen gerichtete Kraft, was zu einer wirksamen Dämpfung der Bewegung führt. Da die Sensoren sowohl Radialbewegungen als auch Drehbewegungen der Probe erfassen, müssen beide elektronisch voneinander getrennt werden. Einfache Überlegungen zeigen, daß bei einer Summation der Spannungen der oberen bzw. unteren Sensorspulen die Translation und bei einer Differenzbildung beider Spannungen die Rotation der Probe erfaßt wird. Die technische Realisierung dieser Überlegungen ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Eingangfilter verhindern, daß die Antriebsfrequenz die Vorverstärker übersteuert. Demselben Zweck, Störungen durch den Antrieb zu vermeiden, dient auch das Notchfilter im weiteren Verlauf der Drehzahlaufbereitung. Durch diese Maßnahmen ist es möglich, im gesamten Drehzahlbereich (50...15000 Hz) auch während des Antriebes ein eindeutiges

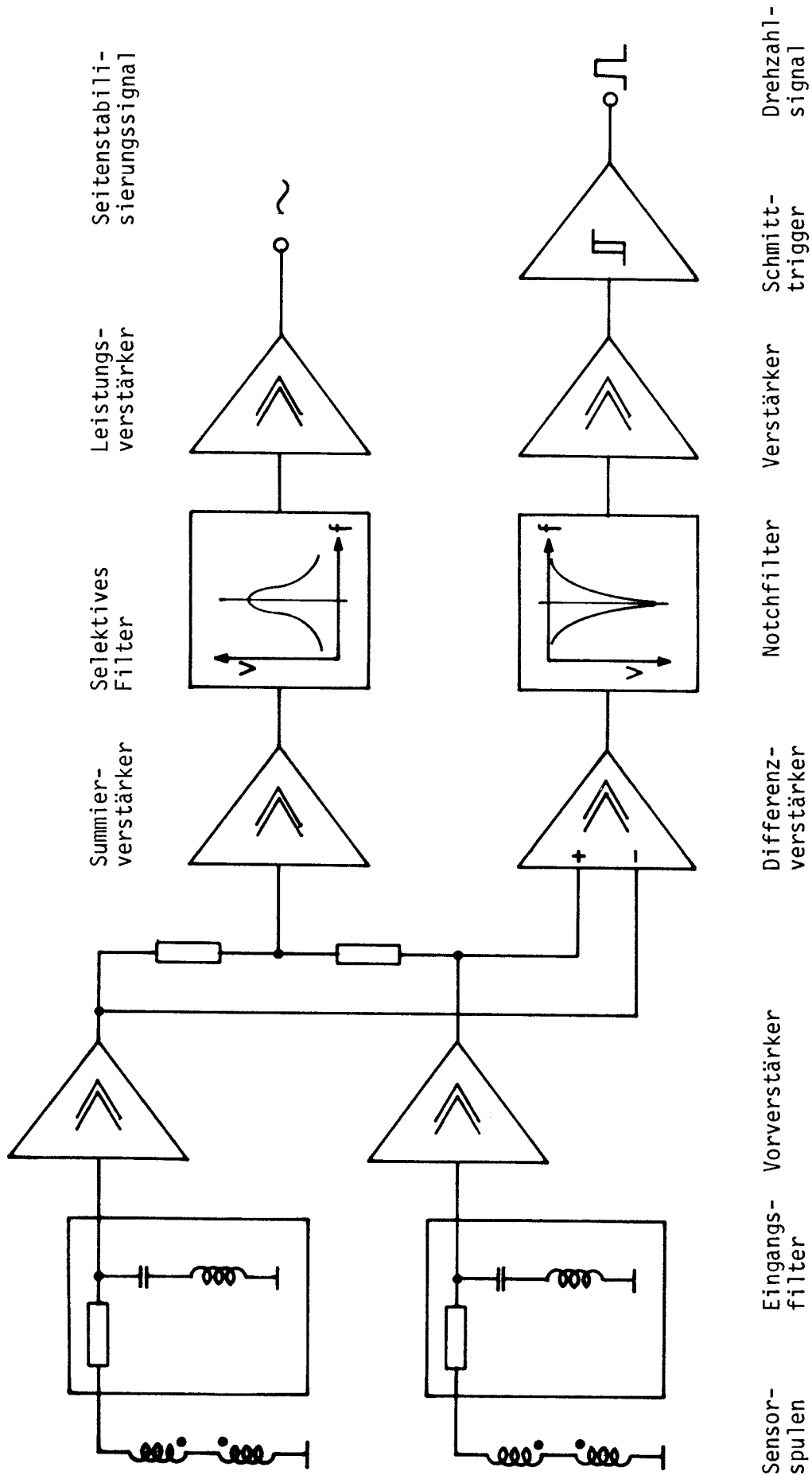


Abb. 4.5 Blockschaubild der Seitenstabilisierung (nur eine Radialkomponente) und der Drehzahlaufbereitung (vereinfacht)

Drehzahlsignal zu erhalten. Der Antrieb erfolgt mit einer festen Frequenz von 16 kHz, wobei die Spulen mit dem Kondensator C (Abb. 4.4) einen Serienresonanzkreis bilden.

Die Antriebselektronik wird ergänzt durch eine Drehzahlautomatik, die es gestattet, eine eingestellte Drehzahl im Bereich von .5 bis 10 kHz automatisch anzufahren und die nach Erreichen derselben den Antrieb abschaltet.

Bei einem Absinken der Drehzahl wird wieder entsprechend nachbeschleunigt. Die Beschleunigung ist variabel im Bereich von 10^{-5} Hz/sec bis 2 Hz/sec. Die Aufhängungselektronik ist gegen Netzausfall durch eine Notstromversorgung gesichert. Der Antrieb wird in diesem Fall automatisch abgeschaltet. Ein vollständiger Schaltplan der Elektronik ist im Anhang zu finden.

4.2 Mechanischer Aufbau der Apparatur

Eine Draufsicht der Apparatur ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Ein Querschnitt, der auch die magnetische Aufhängung umfaßt, ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Die Apparatur, die aus Festigkeitsgründen aus einem Stück gefertigt wurde, besteht aus einem quaderförmigen Grundkörper (2) mit Flanschöffnungen an allen Seiten. Der Boden der aus unmagnetischen Edelstahl hergestellten Flansche (3) besitzt nur eine sehr geringe Dicke (0.4 mm). Deswegen und aufgrund der kleinen elektrischen Leitfähigkeit des Materials werden die magnetischen Wechselfelder von Aufhängung und Antrieb nur geringfügig abgeschwächt.

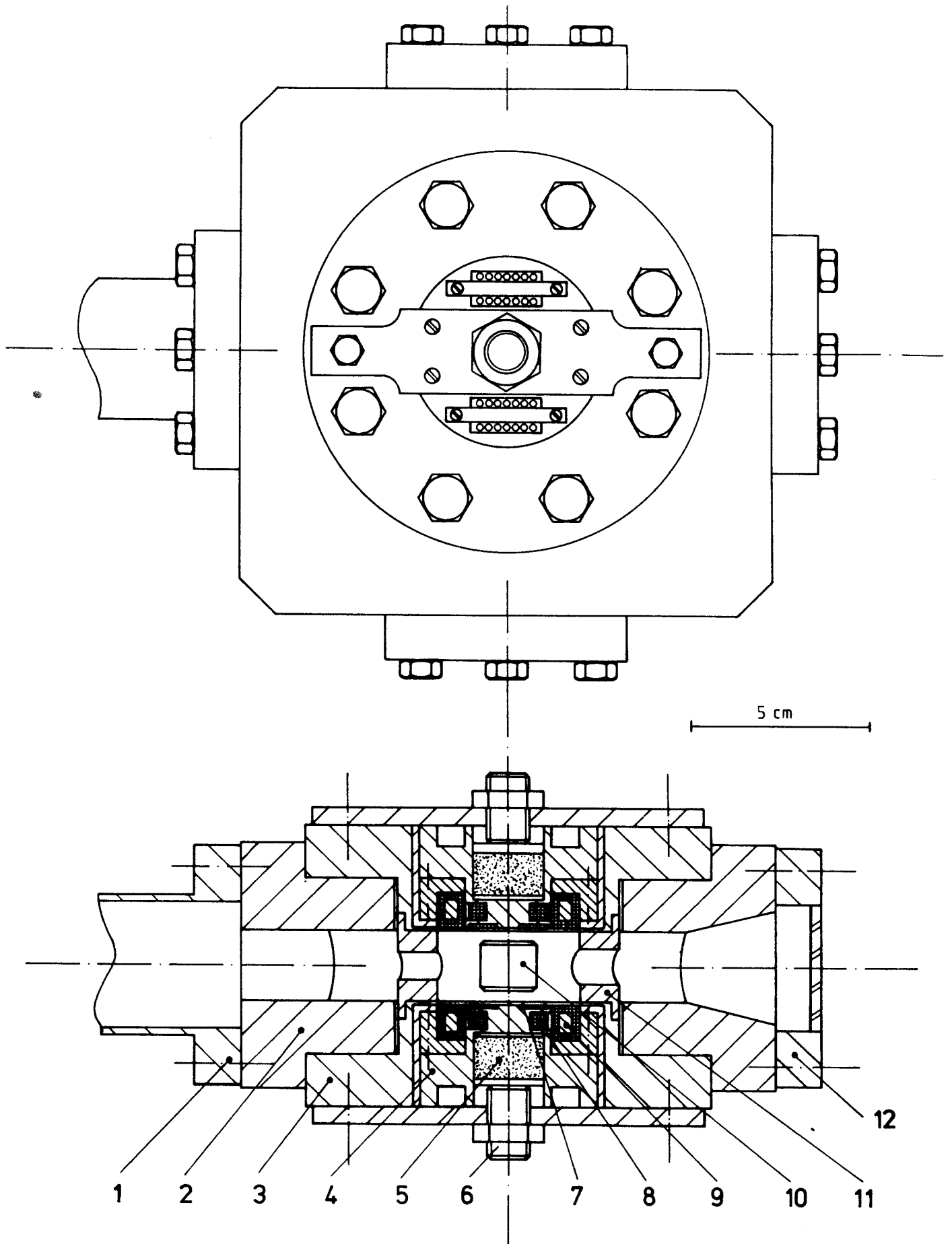


Abb. 4.6 und 4.7 Draufsicht und Querschnitt der Vakuumapparatur

Das gesamte Spulensystem (Sensorspulen (7), Aufhängungsspule (8), und Grammespule (9)) ist in einem kompliziert geformten Spulenkörper (4) aus Plexiglas untergebracht, und von einer Metallabschirmung umgeben. Die axiale Position der beiden Permanentmagnete (5) kann mit einer mechanischen Justiereinrichtung (6) variiert werden. Die gesamte Aufhängung kann nach Lösen von zwei Schrauben zum Ausheizen der Apparatur durch einfaches Herausheben aus den Flanschen entfernt werden. Die gesamten Anschlüsse der Spulen sind an zwei 14-polige Stecksockel geführt.

Die Probe (10) ist von einem Sicherheitsring (11) aus Reinaluminium umgeben, das aufgrund seiner Duktilität bei einem Platzen der Probe die kinetische Energie der Bruchstücke aufnimmt. Dieser Ring hat deswegen nur zwei kleine Öffnungen zum Pumpen des Innenraums und zum Heizen der Probe durch Strahlung, die durch den Fensterflansch (12) in die Apparatur gelangt. Eine effektive Heizung wird trotz des kleinen zur Verfügung stehenden Raumwinkels dadurch erreicht, daß das Licht einer Projektionslampe (24 V/6A) mit einem elliptischen Spiegel, dessen Oberfläche mit Gold bedampft ist, auf die Probe fokussiert wird. Es wurden damit Aufheizraten von mehr als 30 K/min erreicht. Durch die gegenüberliegende Öffnung kann die Temperatur der Probe mit einem Infrarotthermometer gemessen werden.

Gepumpt wird die Apparatur durch den Flansch (1) mit einer Ionengetterpumpe (20 l/sec). Das anfängliche Evakuieren von Luftdruck bis zu einem Druck von 10^{-6} mbar geschieht durch eine Turbopumpe. Zur Druckmessung dient ein Ionisationsmanometer. Ohne Ausheizen wird ein Druck von 10^{-8} mbar erreicht, der für alle bisherigen Experimente ausreichend war.

Die Temperatur der Meßkammer kann zur genauen Temperaturmessung der Probe (Kap. 5) durch ein Peltierelement im Bereich 10°- 50° C auf $\pm 0.2^\circ$ C stabilisiert werden.

5. Temperaturmessung an frei rotierenden Körpern

Bei Diffusionsmessungen muß die Temperatur der Proben sehr genau bekannt sein, da die Diffusionskonstante exponentiell von der Temperatur abhängt. Normalerweise wird die Temperatur rotierender Körper mit einem Infrarotthermometer bestimmt, das die von seiner Oberfläche emittierte Strahlung mißt. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß man das Emissionsvermögen der Oberfläche genau kennen muß. Die Bestimmung dieses Parameters ist jedoch, wie Versuche zeigten, problematisch, da die Messung infolge von Reflektionen sehr stark von der geometrischen Lage der Probe abhängig ist. Ferner können Temperaturen unter 500 K aufgrund der spektralen Durchlässigkeit der üblichen Vakuumfenster nur mit großen Schwierigkeiten gemessen werden.

Die besonderen Verhältnisse, die durch die magnetische Lagerung der Probe im Vakuum gegeben sind, erlauben es jedoch, ihre Temperatur auf unkonventionelle Weise zu messen. Das Prinzip des Verfahrens ist sehr einfach: Aufgrund der thermischen Ausdehnung ändert sich das Trägheitsmoment des rotierenden Körpers. Ohne die Einwirkung von äußeren Kräften führt dies nach dem Drehimpulserhaltungssatz ($I\omega = \text{const.}$) zu einer entsprechenden Änderung der Drehzahl. Da Drehzahlen jedoch sehr genau gemessen werden können, ist es möglich, selbst kleinste Temperaturänderungen festzustellen.

Im Vakuum kann ein berührungslos gelagerter Körper seine thermische Energie nur über Strahlung mit seiner Umgebung austauschen. Das Strahlungsgleichgewicht ist dann erreicht, wenn die Temperatur des Körpers gleich der seiner Umgebung ist. Die Zeitkonstante dieses Strahlungsaustausches hängt vom Oberflächen/Volumenverhältnis der Probe und dem effektiven Emissionsvermögen ihrer Oberfläche ab.

Die Stefan-Boltzmann Gleichung ermöglicht es, aus der Bilanz zwischen abgestrahlter und aufgenommener Energie den zeitlichen Temperaturverlauf zu berechnen und so eine Beziehung zwischen der Temperatur der Probe und ihrer Abkühlrate herzuleiten. Die Abkühlrate kann über die relative Beschleunigung $\dot{\omega}/\omega$ eines frei rotierenden Körpers gemessen werden.

Es gibt daher zwei Methoden um die Temperatur eines frei rotierenden Körpers zu bestimmen. Die erste Methode, bei der nur der lineare Ausdehnungskoeffizient bekannt sein muß, stellt eine Beziehung her zwischen einer Temperaturänderung und einer Änderung der Frequenz. Die andere Methode erfordert zusätzlich die Kenntnis der Zeitkonstante für den Strahlungsaustausch und die Temperatur kann in diesem Fall aus der Ableitung der relativen Frequenzänderung nach der Zeit berechnet werden.

Die Bestimmung der Temperatur nach den obigen Methoden ist bei guten experimentellen Voraussetzungen (geringe Reibung) wesentlich genauer als mit einem Infrarotthermometer.

5.1 Beziehung zwischen Frequenzänderung und Temperaturänderung

Für einen mit der Frequenz ω rotierenden Körper gilt, wenn keine äußeren Kräfte auf ihn einwirken, aufgrund der Drehimpulserhaltung:

$$I\omega = \text{const.} \quad (5.1)$$

Das Trägheitsmoment I eines Körpers ist bestimmt durch die Masse m , den Radius r und einer Konstante k , die von der Geometrie des Körpers abhängt.

$$I = kmr^2$$

Damit erhält man eine einfache Beziehung zwischen der Frequenz und dem Radius der Probe bei einer Änderung der Temperatur

$$\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dT} = - \frac{2}{r} \frac{dr}{dT} \quad (5.2)$$

Unter der Annahme einer linearen Wärmedehnung (α ist der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient)

$$r = r_1 [1 + \alpha(T - T_1)] \quad (5.3)$$

ergibt sich bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung

$$d\omega = - 2\alpha\omega dT \quad (5.4)$$

$$T = T_1 + \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\omega_1}{\omega} - 1 \right) \quad (5.5)$$

Bei großen Temperaturänderungen muß für α der mittlere Längenausdehnungskoeffizient eingesetzt werden oder man benutzt eine bessere Näherung mit einem temperaturabhängigen Koeffizienten

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1(T-T_1) \quad (5.6)$$

Damit erhält man

$$T = T_1 - \frac{\alpha_0}{\alpha_1} + \sqrt{\left(\frac{\alpha_0}{\alpha_1}\right)^2 + \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{\omega_1}{\omega} - 1\right)} \quad (5.7)$$

Wenn man also zu einem bestimmten Zeitpunkt die Temperatur und die Drehzahl der Probe kennt, kann man mit (5.5) bzw. (5.7) die Temperatur aus der momentanen Drehzahl berechnen.

5.2 Thermische Wechselwirkung der Probe mit der Umgebung

Ein berührungslos gelagerter Körper im Vakuum kann Energie nur in Form von Strahlung abgeben bzw. aufnehmen. Die Energie dE , die von der Fläche A in der Zeit dt emittiert wird, ist gegeben durch die Stefan-Boltzmann Gleichung

$$dE = \varepsilon \sigma A (T^4 - T_0^4) dt \quad (5.8)$$

wobei ε der effektive Emissionskoeffizient, σ die Stefan-Boltzmann Konstante, T die Temperatur des Körpers und T_0 die Temperatur der Umgebung

ist. Der effektive Emissionskoeffizient kann im Prinzip auf das Emissionsvermögen der verschiedenen Oberflächen des rotierenden Körpers und der umgebenden Wände und ihre Anordnung zueinander zurückgeführt werden. Doch in der Praxis genügt die Kenntnis des effektiven Emissionskoeffizienten, wobei man sich aber darüber im Klaren sein muß, daß dieser Wert eine Apparatekonstante ist und nicht nur von der Oberfläche des Körpers abhängt.

Eine Änderung der thermischen Energie der Probe führt zu einer entsprechenden Temperaturänderung, die aus der Wärmekapazität des Körpers berechnet werden kann:

$$dE = c\rho V dT \quad (5.9)$$

Hierbei ist c die spezifische Wärme, ρ die Dichte und V das Volumen der Probe. Beide Gleichungen zusammen führen zu der folgenden Differentialgleichung:

$$\frac{dT}{T^4 - T_0^4} = \frac{\epsilon\sigma A}{c\rho V} dt \quad (5.10)$$

Eine Lösung dieser Gleichung kann in impliziter Form geschrieben werden als

$$\frac{T - T_0}{T + T_0} e^{-2 \arctan T/T_0} = C e^{-\lambda t} \quad (5.11)$$

mit

$$\lambda = 4 T_0^3 \epsilon\sigma A/c\rho V \quad (5.12)$$

Der Parameter λ ist die Zeitkonstante für den Strahlungsaustausch. Die Konstante C wird durch die Anfangsbedingung $T(t=0)$ bestimmt.

Eine Linearisierung des Problems ist nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich auf der Basis der folgenden Näherung möglich.

$$T^4 - T_0^4 \approx 4 T_0^3 (T - T_0) \quad \text{für } (T - T_0) \ll T_0$$

Damit erhält man die lineare Differentialgleichung

$$\frac{dT}{T - T_0} = -\lambda dt \quad (5.13)$$

mit der Lösung

$$T(t) = T_0 + \Delta T_0 e^{-\lambda t} \quad (5.14)$$

Eine kleine Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Umgebung nimmt also exponentiell mit der Zeit ab.

Die obigen Ergebnisse können nun benutzt werden, um die Temperatur eines frei rotierenden Körpers zu bestimmen. Die folgenden Überlegungen beruhen darauf, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur ändert, ein Maß für die Temperatur selbst darstellt. Dies ist richtig unter der Voraussetzung, daß die Temperatur T_0 der Umgebung konstant bleibt.

Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung ist verknüpft mit der Geschwindigkeit der Frequenzänderung durch den folgenden Ausdruck, der aus Gleichung (5.4) abgeleitet werden kann:

$$\dot{\omega}/\omega = -2\alpha \frac{dT}{dt} \quad (5.15)$$

Die zeitliche Ableitung der Temperatur T ist gegeben durch Gleichung (5.10). Unter Verwendung des Parameters λ kann sie geschrieben werden als

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\lambda}{4T_0^3} (T^4 - T_0^4) \quad (5.16)$$

und man erhält

$$\dot{\omega}/\omega = \frac{1}{2} \alpha \lambda T_0 ((T/T_0)^4 - 1) \quad (5.17)$$

Das Ergebnis kann invertiert werden, um die Temperatur einer frei rotierenden Probe aus $\dot{\omega}/\omega$ zu berechnen:

$$T = (T_0^3 (T_0 + \frac{2}{\alpha \lambda} \dot{\omega}/\omega))^{1/4} \quad (5.18)$$

Der Unterschied zwischen dieser Gleichung und (5.5) liegt darin, daß dort nur Temperaturänderungen direkt bestimmt werden können. Hier kann die Temperatur selbst berechnet werden, wenn der Parameter λ bekannt ist.

5.3 Experimentelle Bestimmung der Zeitkonstanten λ des Strahlungsaustausches

Um die Temperatur nach Gleichung (5.18) zu ermitteln, muß zunächst der Parameter λ experimentell bestimmt werden. Diese Messung wird so durchgeführt, daß sowohl die Frequenz ω der Probe, als auch die zeitliche Ableitung $\dot{\omega}/\omega$ gemessen wird, um daraus mit den Gleichungen (5.7) und (5.17) λ zu berechnen. Bei der Herleitung dieser Formeln wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß keine Kräfte auf die Probe einwirken. Die in der Praxis auftretende Reibung muß daher bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt werden. Die Ursache der Reibung, die sich als Verringerung der Drehzahl bemerkbar macht, und die im folgenden als Restabbremmung R bezeichnet wird, liegt in Wirbelströmen. Diese werden teilweise in der Probe selbst durch Unsymmetrien im magnetischen Feld der Aufhängungsmagnete induziert, teilweise entstehen sie in den umgebenden Wänden durch die rotierende Komponente der Probenmagnetisierung (Kap. 4.3). Die Gasreibung ist bei dem herrschenden Druck vernachlässigbar klein. Eine genaue Beschreibung der verschiedenen Reibungskräfte, die auf einen magnetisch gelagerten Körper einwirken, ist in /15/ zu finden.

In der bestehenden Apparatur liegt die Reibung R , die als relative Abbremsung ($-\dot{\omega}/\omega$) gemessen wird, im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-6} sec^{-1} . Sie hängt vom Rotormaterial und der Rotordrehzahl, aber hauptsächlich von der Rotationssymmetrie der Probe ab. In den Rechnungen wird die Reibung dadurch berücksichtigt, daß man die Werte von ω bzw. $\dot{\omega}/\omega$ nach folgenden Formeln korrigiert,

$$\omega' = \omega (1+R\Delta t) \quad (5.19)$$

$$(\dot{\omega}/\omega)' = \dot{\omega}/\omega - R \quad (5.20)$$

wobei Δt die seit dem Beginn der Messung verflossene Zeit ist.

Als Beispiel für eine derartige Messung soll hier die Temperaturmessung an einem Reineisenzylinder beschrieben werden. Die Abmessungen (Radius $R = 8 \text{ mm}$, Länge $h = 13.5 \text{ mm}$) und Oberflächenbeschaffenheit entsprechen den Proben, die auch für die Diffusionsexperimente (Kap. 6) verwendet wurden.

Die Probe wurde vor dem Experiment für 18 h bei einer Temperatur von 830 K und einer Drehzahl von 2250 Hz getempert, um sie auszugasen und um die mechanischen Eigenschaften zu stabilisieren. Während der Messungen wurde die Temperatur der Vakuumkammer bei 300 K gehalten. Die Restabbremmung betrug $63.5 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$ bei einer Frequenz von 2000 Hz. Bei dieser Geschwindigkeit ist die Reibung nahezu unabhängig von der Probendrehzahl. Allerdings hängt sie von der Rotortemperatur ab, da die Wirbelstromverluste von der spezifischen Leitfähigkeit des Probenmaterials abhängen. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, daß die Reibung durch den Antrieb teilweise kompensiert wird, da das Antriebsmoment ein ähnliches Temperaturverhalten hat wie die Reibung. Durch diese Maßnahme wird die Reibung auf $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$ reduziert und ihr Einfluß auf die Messung kann mit den Gleichungen (5.19) und (5.20) leicht berücksichtigt werden.

Vor Beginn der Messung wurde 48 h gewartet, so daß man sicher sein konnte, daß die Probe im Strahlungsgleichgewicht mit der Umgebung war, d.h. die

Temperatur der Probe betrug 300 K. Die Probe wurde dann 30 min lang mit der Lampe (20 V, 5.5 A) aufgeheizt. Das Aufheizen und der anschließende Abkühlvorgang wurden durch eine kontinuierliche Frequenzmessung verfolgt. Der daraus nach Gleichung (5.7) berechnete Temperaturverlauf für die ersten beiden Stunden ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Zusätzlich wurde die Temperatur mit einem Infrarotmeßgerät ermittelt. Die Abweichungen dieser Meßpunkte von der durchgezogenen Kurve beruhen auf Nichtlinearitäten des Meßgerätes. Dies wurde durch unabhängige Messungen mit einem Thermoelement als Referenz bestätigt.

Die Genauigkeit der Messungen kann dadurch abgeschätzt werden, daß man die Fehler der einzelnen Werte, die in (5.7) eingehen, betrachtet. Ein möglicher Fehler liegt beim thermischen Ausdehnungskoeffizienten und seiner Temperaturabhängigkeit. Mit den in der Literatur /16/ gegebenen Daten wurden folgende Werte für α_0 und α_1 berechnet:

$$\alpha_0 = 1.21 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_1 = 1.04 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-2}$$

Der durch die Linearisierung hervorgerufene Fehler wird auf maximal 1 % geschätzt. Der durch die Reibung bedingte Fehler hängt von der Dauer des Experiments ab. Eine Unsicherheit in der Bestimmung der Reibung von 10^{-9} sec^{-1} führt zu einer Temperaturdrift von nur 0.15 K/h. Der Fehler bei der Frequenzmessung ist vernachlässigbar klein. Die Fehlerbalken in Abbildung 5.1 entsprechen einem Fehler von $\pm 1 \%$, die aus der Unsicherheit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten herrühren.

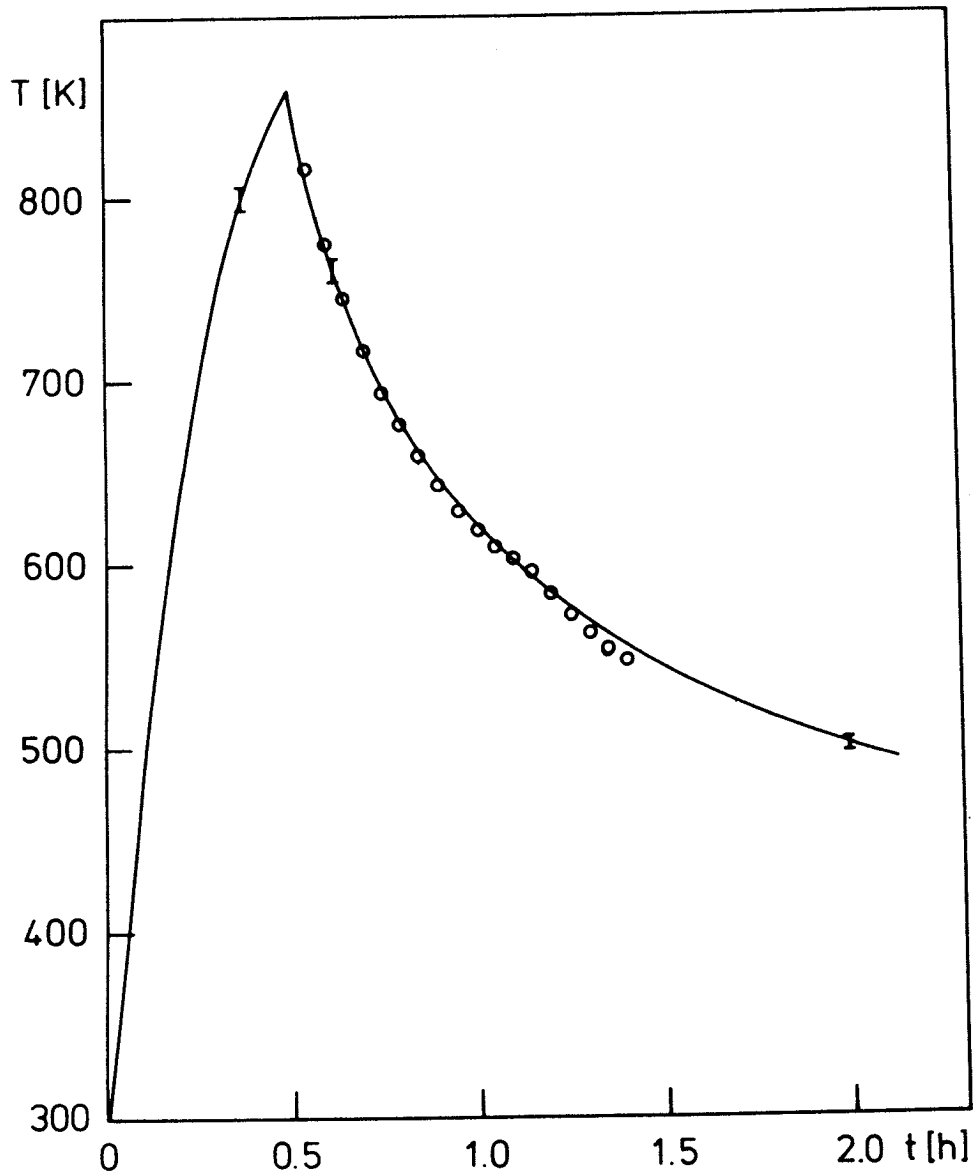


Abb. 5.1 Temperatur der Probe während des Aufheizens und dem anschließenden Abkühlvorgangs (—, aus der Rotationsfrequenz bestimmt, o , mit dem Infrarotthermometer gemessen).

Um die theoretischen Überlegungen für den Temperaturverlauf während des Abkühlvorgangs zu überprüfen, wurde in Abbildung 5.2 der Logarithmus der linken Seite in Gleichung (5.11) als Funktion der Zeit aufgetragen. Dieser Ausdruck kann als eine Art Temperaturdifferenz angesehen werden und ist deswegen mit $\ln \Delta T^*$ bezeichnet. Die Zahlenwerte sind so normalisiert, daß für $T \rightarrow T_0$ die Werte von $\ln \Delta T^*$ mit $\ln(T-T_0)$ übereinstimmen. Auf diese Weise ist ein direkter Vergleich mit der linearen Näherung (5.4) möglich. Für Temperaturen $T < 350$ K liegen die Meßpunkte auf einer Geraden mit der Steigung $-\lambda$. Die Abweichungen von dieser Gerade bei höheren Temperaturen rühren von einer Temperaturabhängigkeit des Parameters λ her. Um dies zu überprüfen, wurde außer der Drehzahl ω der Probe auch ihre zeitliche Ableitung $\dot{\omega}/\omega$ gemessen und mit der Gleichung (5.17) λ bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die experimentellen Werte sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die Werte wurden dadurch ermittelt, daß die Zeit τ für jeweils $3.6 \cdot 10^5$ Umdrehungen der Probe in aufeinanderfolgenden Intervallen gemessen wurde. Die Geschwindigkeit der Frequenzänderung $\dot{\omega}/\omega$ kann dann nach der folgenden Formel /13/ berechnet werden:

$$\dot{\omega}/\omega = - \frac{\dot{\tau}}{\tau} = - \frac{\tau_n^{-\tau_{n-1}}}{\tau_n^{\tau_{n-1}}} \quad (5.21)$$

wobei τ_{n-1} , und τ_n direkt aufeinanderfolgende Zeitintervalle sind. Mit den obigen Zahlen ($\tau \approx 180$ sec) und einer Zeitbasis von 1 MHz erhält man eine Auflösung von $3 \cdot 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$ für die Bestimmung von $\dot{\omega}/\omega$.

Die mit den Daten aus Tabelle 5.1 berechneten Werte für λ sind in Abbildung 5.3 als Funktion der Temperatur gezeigt (linke Skala). Eine Erklärung für die starke Temperaturabhängigkeit von λ findet sich, wenn man seine

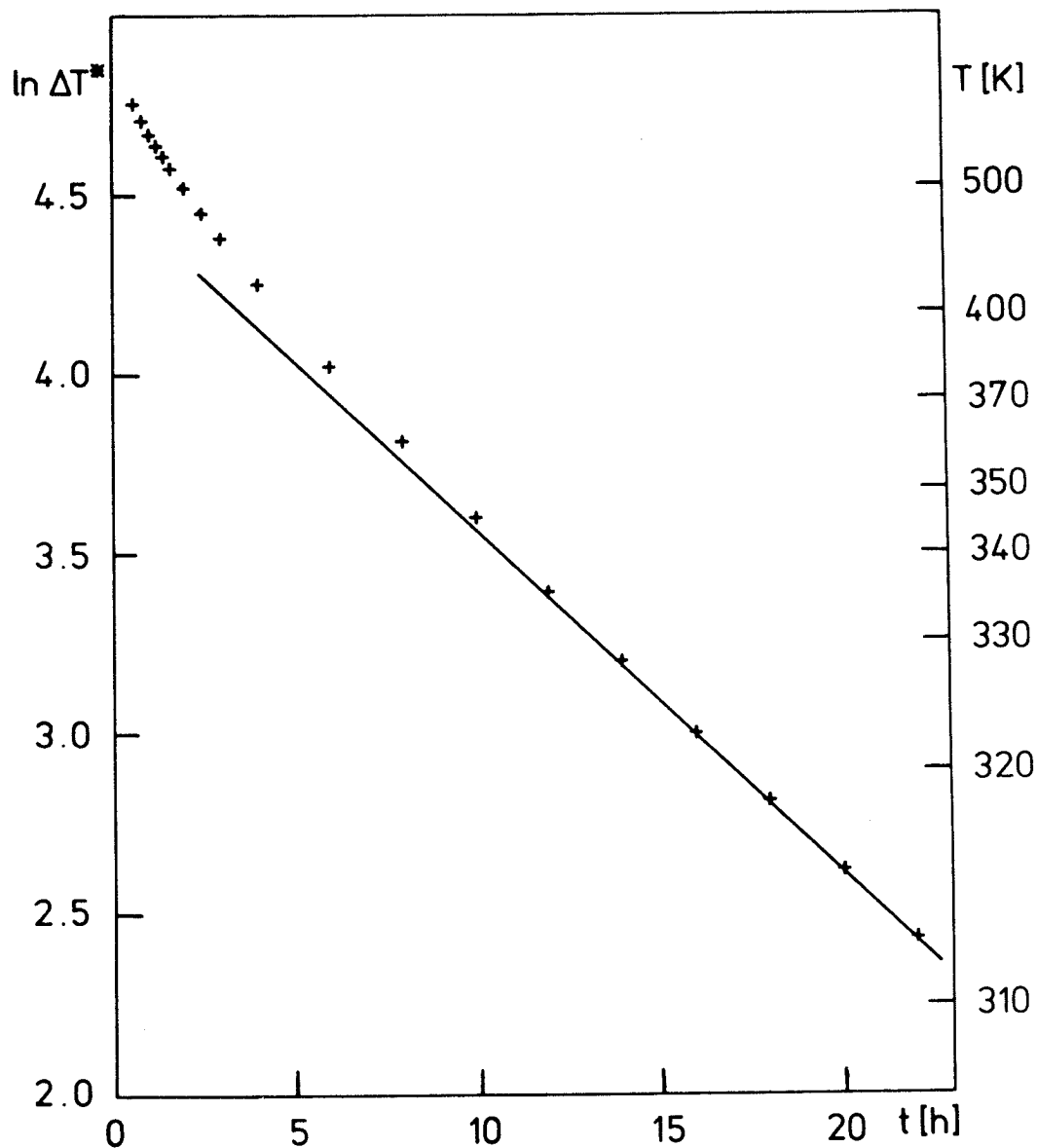


Abb. 5.2 Temperaturverlauf während des Abkühlvorgangs
(—, theoretische Kurve mit $\lambda = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$).

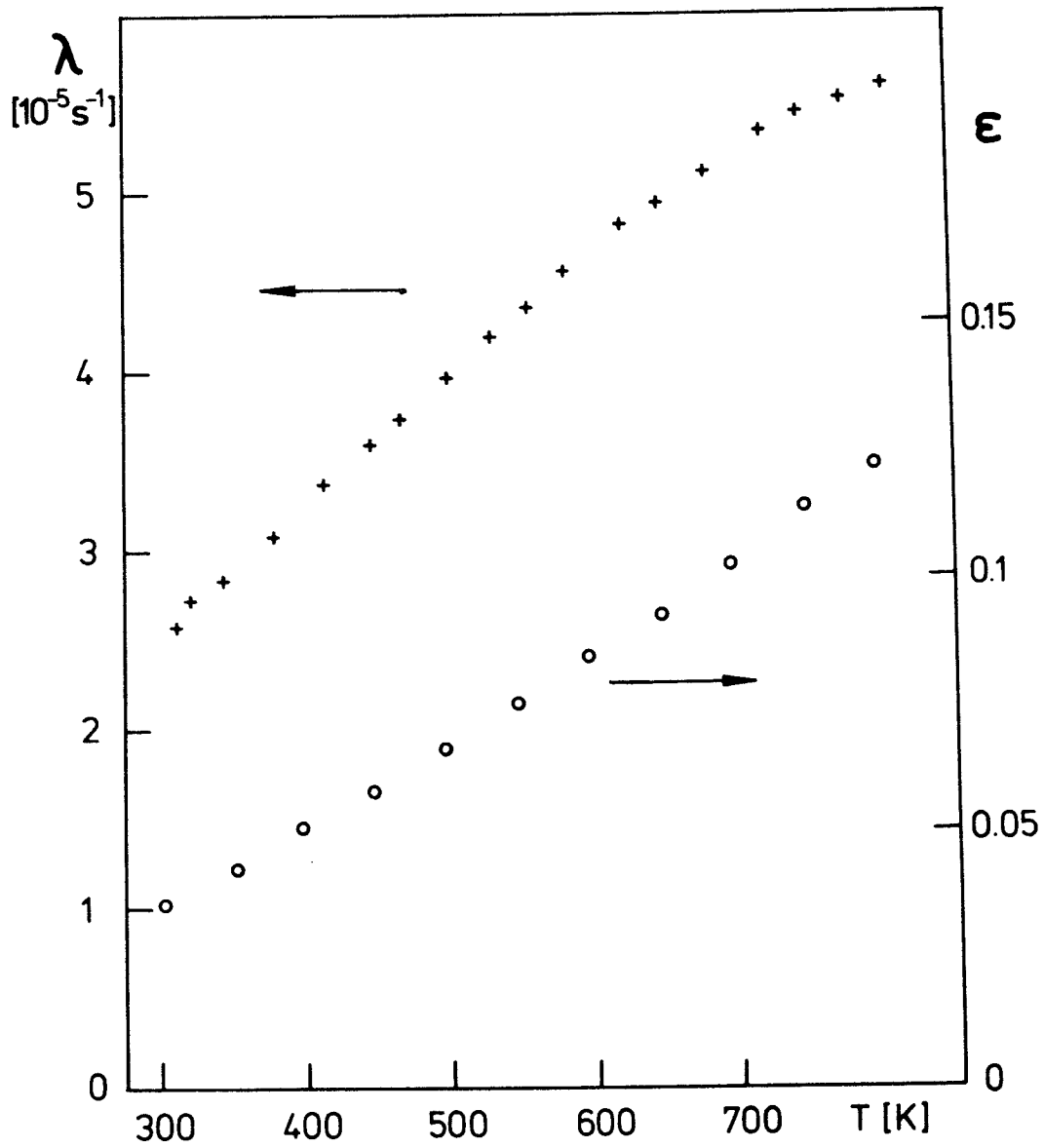


Abb. 5.3 Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante λ (+) und des effektiven Emissionsvermögens ϵ (o).

Definition in (5.12) betrachtet. Die darin enthaltenen Parameter, deren Temperaturabhängigkeit von Bedeutung ist, sind die spezifische Wärme c und das effektive Emissionsvermögen ϵ . Da alle anderen Parameter bekannt sind, kann ϵ aus den Messungen bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.3 (rechte Skala) und in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Werte für die spezifische Wärme c stammen aus [17]. Bei Zimmertemperatur ist das Emissionsvermögen sehr klein ($\epsilon = 0.037$). Es steigt jedoch stark mit der Temperatur an. Der Grund für dieses Verhalten liegt wahrscheinlich darin, daß das Frequenzspektrum, das von der Oberfläche emittiert wird, sich mit der Temperatur ändert und daß das Emissionsvermögen sehr stark von der Wellenlänge abhängt.

In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß das so bestimmte ϵ das totale Emissionsvermögen darstellt. Der Emissionskoeffizient, der für das Infrarotthermometer benötigt wird, ist hingegen nahezu unabhängig von der Temperatur, da dieses Gerät nur in einem schmalen Spektralbereich ($2 \dots 2.6 \mu$) arbeitet.

Für die praktische Anwendung der Gleichung (5.17) zur Temperaturmessung in einem weiten Bereich (300 - 700 K) kann die Temperaturabhängigkeit von λ mit einbezogen werden:

$$\frac{\dot{\omega}}{\omega} = \frac{1}{2} (\alpha_0 + \alpha_1 (T - T_0)) (\lambda_0 + \lambda_1 (T - T_0)) \left(\frac{T}{T_0} \right)^4 - 1 \quad (5.22)$$

mit den Werten aus Tabelle 5.2 erhält man

$$\lambda_0 = 2.54 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad \lambda_1 = 6.7 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Tab. I Zeitlicher Verlauf von Drehzahl und Temperatur der Probe

t[h]	ω [Hz]	ω' [Hz]	T[K]	$\ln \Delta T^*$	$(\dot{\omega}/\omega)'$ [sec ⁻¹]
0	2000.000	2000.000	300.0		0
.6	1972.745	1972.755	776	4.748	5954 · 10 ⁻⁹
.8	1978.799	1978.812	680	4.710	3102 · 10 ⁻⁹
1	1982.300	1982.316	622	4.673	1958 · 10 ⁻⁹
2	1989.595	1989.628	497.5	4.516	599 · 10 ⁻⁹
4	1994.082	1994.148	415.5	4.253	182 · 10 ⁻⁹
6	1995.925	1996.025	380.0	4.023	94.2 · 10 ⁻⁹
8	1996.960	1997.093	359.2	3.807	67.6 · 10 ⁻⁹
10	1997.625	1997.791	345.3	3.600	40.0 · 10 ⁻⁹
12	1998.082	1998.282	335.2	3.394	28.9 · 10 ⁻⁹
24	1999.124	1999.524	309.9	2.246	6.0 · 10 ⁻⁹
48	1999.146	1999.946	301.1	0.090	.4 · 10 ⁻⁹
72	1998.800	2000.000	300.0		0

Tab. II Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Parameter

T[K]	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
λ [10 ⁻⁵ sec ⁻¹]	2.54	2.90	3.27	3.62	3.98	4.32	4.56	4.96	5.22	5.45	5.55
α [10 ⁻⁵ K ⁻¹]	1.19	1.26	1.32	1.38	1.43	1.48	1.52	1.57	1.61	1.63	1.65
c [Jg ⁻¹ K ⁻¹]	.455	.476	.494	.508	.525	.544	.564	.585	.613	.647	.684
ϵ	.037	.044	.052	.059	.067	.076	.085	.093	.103	.114	.122

6. Diffusionsmessungen

Aus den Ausführungen von Kapitel 2 und 3 geht hervor, daß der Einfluß des Zentrifugalpotentials nur bei langreichweitiger Diffusion, die sich über die gesamte Probengröße erstreckt, eine merkliche Konzentrationsverschiebung hervorrufen kann. In diesem Fall muß daher die Diffusionslänge \sqrt{Dt} vergleichbar mit dem Radius R der Probe sein. Bei einer Versuchsdauer von maximal 10^6 sec (11.6 d) und einem Radius R von 0.8 cm heißt dies, daß die Diffusionskonstante D größer als $6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ sein muß. Derartige hohe Werte sind im uns zur Verfügung stehenden Temperaturbereich nur bei der sogenannten schnellen Diffusion von edlen Metallen (Cu, Ag, Au) in Blei, Zinn und den Alkalimetallen anzutreffen. Zur Untersuchung des Einflusses von mechanischen Spannungen auf die Diffusion, insbesondere das Verhalten bei plastischer Deformation, ist es günstig, bei kleinen Diffusionslängen zu arbeiten ($\sqrt{Dt} < 10^{-4} \text{ cm}$). Dabei können die Zentrifugalkräfte völlig vernachlässigt werden.

Bei der Auswahl der Diffusionspartner ist man aufgrund der magnetischen Aufhängung auf ferromagnetische Materialien beschränkt, wenn man mehrteilige Proben vermeiden will. Da Nickel wegen seiner niedrigen Curietemperatur nicht in Betracht kommt, wurde bei den bisherigen Experimenten Eisen, das sich auch durch seine gute Bearbeitbarkeit auszeichnet, verwendet.

Diffusion findet nur solange nach den behandelten Gesetzen statt, wie die Löslichkeit der diffundierenden Substanz im Basismaterial nicht überschritten ist, d.h., die beiden Metalle müssen in der Lage sein, Mischkristalle zu bilden. Die Literatur zeigt, daß es nur wenige Elemente gibt, die in

nennenswertem Umfang in festen Eisen löslich sind /18/. Für die Untersuchungen am besten geeignet sind die Elemente Si und Al, die sich beide bis zu Konzentration von 10 % in das Eisengitter einbauen lassen. Auch haben sie eine relativ geringe Aktivierungsenergie, so daß die Experimente im Temperaturbereich 750-850 K durchgeführt werden können.

Neben der Volumendiffusion tritt bei geeigneten experimentellen Bedingungen auch in merklichem Maße Korngrenzendiffusion auf. Die damit zusammenhängenden Probleme sind wesentlich komplexer als bei der Volumendiffusion und noch weitgehend ungeklärt. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß durch Korngrenzendiffusion unter mechanischer Spannung die Bruchfestigkeit von bestimmten Metallegierungen bereits bei niedrigen Temperaturen stark herabgesetzt wird.

6.1 Diffusion von Al in Fe bei mechanischer Spannung

Als Ausgangsmaterial für die Versuche wurde Armco-Eisen (99.9%) verwendet. Bei einer Analyse des Materials mit SIMS konnten keine Verunreinigungen nachgewiesen werden. Eine Auger-Analyse ergab lediglich Spuren von C, O und N. Die Korngröße beträgt durchschnittlich 50 μm . Die aus dem Ausgangsmaterial hergestellten zylindrischen Proben hatten die Abmessungen \emptyset 16 x 13.5 mm mit leicht angefasten Kanten ($0.5 \times 40^\circ$). Die Proben wurden an den Stirnseiten poliert (1 μ Diamantpaste) und anschließend mit Alkohol im Ultraschallbad gereinigt.

Das Aufbringen der Diffusionsschicht aus Al durch Aufdampfen auf die so vorbereitete Oberfläche erwies sich als problematisch, da sich hierbei eine die Diffusion hemmende Oxidschicht zwischen Al und Fe bildete. Aus diesem Grund wurde die Probenpräparation auf folgende Weise durchgeführt. Die Probenoberfläche wurde in einer Sputteranlage durch Ionenbeschuß gesäubert, wobei ungefähr 2000 Å Material abgetragen wurde. Direkt anschließend wurde, ohne das Vakuum zu brechen, eine Schicht von 145 Å Al und eine Deckschicht von 270 Å Fe aufgesputtert. Der Basisdruck in der Apparatur betrug dabei 10^{-6} mbar; gesputtert wurde mit Argon bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Sputterraten waren zuvor durch Auswiegen von bei gleichen Sputterbedingungen auf Glassubstrate aufgebraachten Schichten bestimmt worden. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Schichtdicken beträgt etwa ± 10 %. In der Anlage können gleichzeitig 4 Proben präpariert werden.

Drei der Proben wurden jeweils für 24 h bei einer Temperatur von (835 ± 10) K gehalten, wobei sie entsprechend ihrer Drehzahl unterschiedlichen Spannungen ausgesetzt waren. Die Temperaturmessung erfolgte nach der in Kapitel 5 behandelten Methode. Die relativ große Meßunsicherheit beruht zum überwiegenden Teil auf der Unsicherheit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Allerdings sind die Temperaturabweichungen der Proben untereinander wesentlich geringer. Dieser Fehler wird auf ± 2 K geschätzt.

Im Anschluß an die Diffusionszeit wurde die Konzentration der einzelnen Elemente in Abhängigkeit von ihrer Entfernung von der Oberfläche bestimmt. Dazu wurde die Oberfläche mit 1 keV Xe^+ Ionen abgesputtert und gleichzeitig die Elementkonzentration mit Augerspektroskopie bestimmt. Das so erhaltene Tiefenprofil ist in Abbildung 6.1 für zwei der Proben gezeigt. Die jeweili-

gen Konzentrationen wurden aus den Augermessungen nach Standardmethoden /19,20/ berechnet. Dabei wurde auch die Konzentration von Kohlenstoff, der als oberflächliche Kontamination vorhanden ist, mit in die Rechnung einbezogen. Als ungefähre Tiefenskala kann man aus der Dicke der aufgetragenen Schichten einer Sputterrate von $14 \text{ \AA}/\text{min}$ abschätzen.

Aus dem Tiefenprofil a) der unbehandelten Probe ersieht man, daß trotz der Maßnahmen, die beim Aufbringen der Al-Schicht getroffen werden, noch eine Verunreinigung der Al-Fe Übergangszone durch Sauerstoff stattgefunden hat. Dieser Sauerstoff behält, wie b) zeigt seine Lage in etwa bei, während das Aluminium in das Eisen eindiffundiert. Es ist aber nicht auszuschließen, daß die Diffusion von Al durch den Sauerstoff behindert wird. Daß direkt an der Oberfläche die Konzentration von Al im Vergleich zu Fe so groß ist, dürfte auf Oberflächensegregation zurückzuführen sein /21-23/.

Alle drei der bei verschiedenen Drehzahlen geglühten Proben ergaben Spektren, deren Verlauf ähnlich den in b) gezeigten sind. In Tabelle 6.1 ist eine Übersicht über den daraus ermittelten Konzentrationsverlauf des Aluminiums zusammen mit den Spannungen gegeben.

Die Diffusionskonstante wurde nach der in Kapitel 2.5 beschriebenen Methode aus dem hinteren Teil des Konzentrationsverlaufs ($C_{90} \dots C_{150}$) bestimmt, in dem kein Sauerstoff mehr nachgewiesen werden konnte. Diese Werte sind allerdings mit einem sehr großen Fehler behaftet, da das Augersignal bei diesen geringen Konzentrationen stark verrauscht ist. Deswegen wurde das Tiefenprofil auch nicht zu größeren Tiefen hin gemessen.

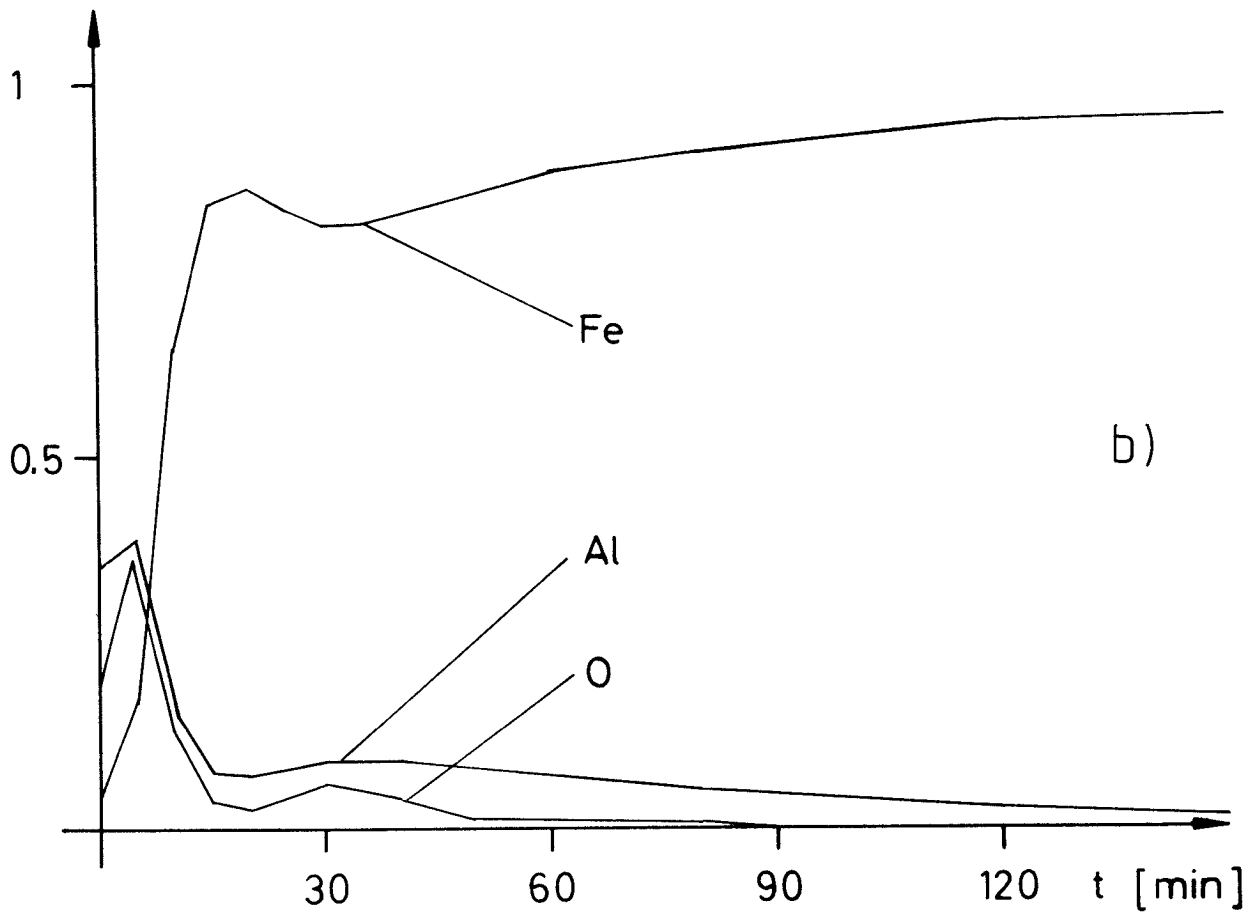
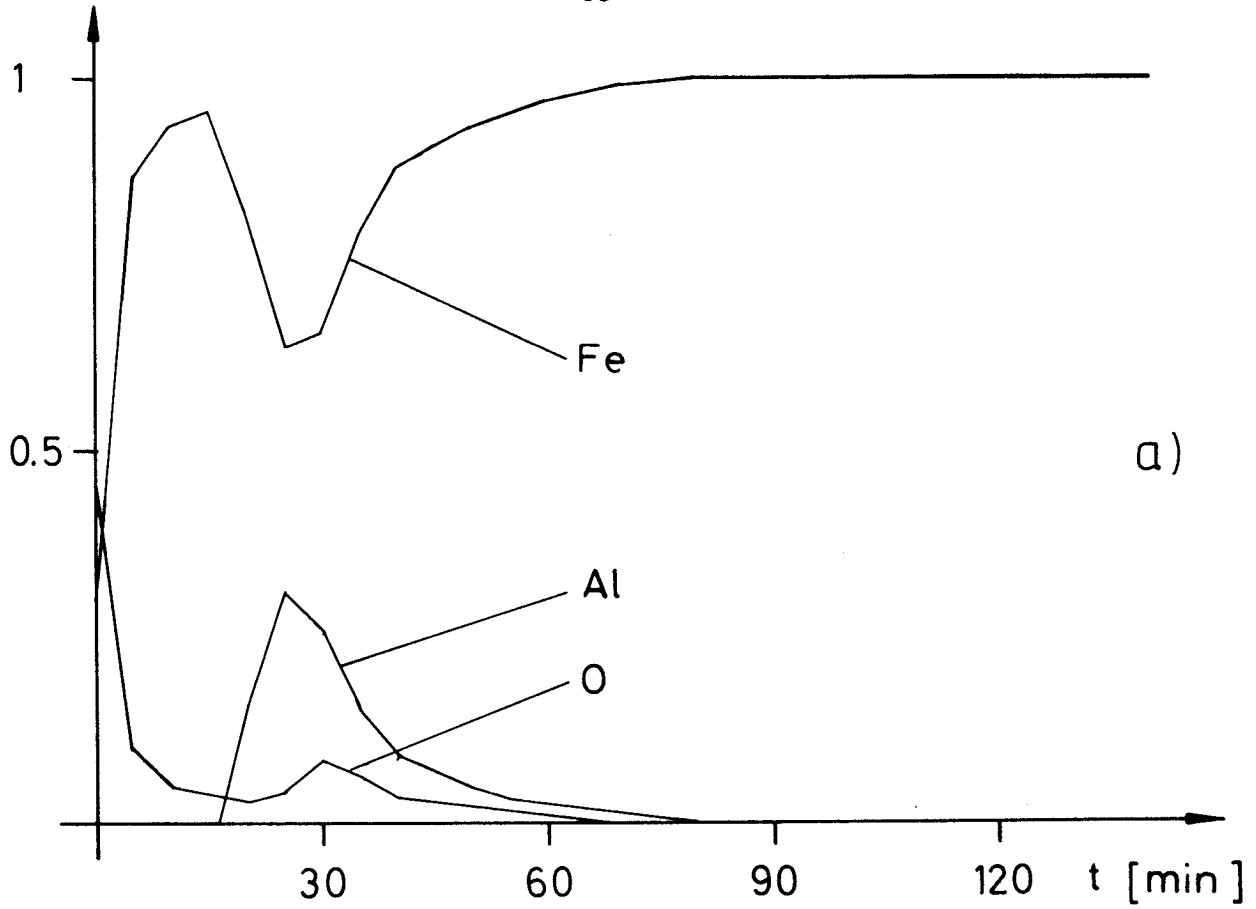


Abb. 6.1 Konzentrationsverlauf der einzelnen Elemente in Abhängigkeit von der Sputterzeit. a) ungeglüht, b) 24h bis 835 K

ν [kHz]	σ [N/mm ²]	C_{30}	C_{60}	C_{90}	C_{120}	C_{150}	D [cm ² /sec]
1	8.1	12	6	4	3.3	2.5	$1.3 \cdot 10^{-15}$
2	32.5	9	7	4	2.4	1.8	$7.9 \cdot 10^{-16}$
2.5*	50.8	12	7	3	2.0	1.3	$7.4 \cdot 10^{-16}$

Tab. 6.1 Konzentrationsverlauf von Al [%] in Abhängigkeit von der Sputterzeit [min].

Bei der mit * bezeichneten Drehzahl trat bereits merkliches plastisches Fließen auf ($\dot{\omega}/\omega = -2 \cdot 10^{-7} \text{sec}^{-1}$), was zu einer Gesamtdeformation von ungefähr 3% führte. Der zugehörige Spannungswert ist deswegen etwas niedriger als der angegebene.

Eine grobe Schätzung der Diffusionskonstanten D kann man auch mit Gleichung 2.25 aus der Konzentration $n(x=0)$ erhalten. Es gilt folgende einfache Beziehung:

$$D = \left(\frac{n_0 h}{n(0)} \right)^2 \frac{1}{\pi t} \quad (6.1)$$

Der Wert von $n_0 h$ ist die Flächendichte der aufgetragenen Al-Schicht. Er ist durch die Präparation gegeben ($n_0 = 6 \cdot 10^{22} \text{ atome/cm}^2$, $h = 1.45 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$). Die Konzentration n erhält man näherungsweise aus der relativen Konzentration und der atomaren Dichte von Eisen ($n = C \cdot n_{\text{Fe}}$, $n_{\text{Fe}} = 8.5 \cdot 10^{22} \text{ atome/cm}^3$). Mit den Werten aus Tabelle 6.1 erhält man die folgenden Werte für D

$$C = 9 \% \rightarrow D = 4.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$C = 12 \% \rightarrow D = 2.7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Die Diskrepanz dieser Werte mit den oben berechneten hat mehrere Ursachen.

- i) die Diffusion ist konzentrationsabhängig. Bei hohen Konzentrationen von Al ist die Diffusionskonstante kleiner.
- ii) die Diffusion wird durch Verunreinigungen von O (und evtl. C beeinträchtigt).
- iii) Fehler bei der Bestimmung der Sputterraten bzw. der absoluten Konzentration bei der Tiefenprofilmessung.

Entscheidend für diesen Versuch sind aber nicht die absoluten Werte von D , die aus den oben genannten Gründen nur als ungefähre Richtwerte anzusehen sind, sondern ihr Verhältnis untereinander in Abhängigkeit von der mechanischen Spannung. Dabei sollten diese Fehlerquellen eine wesentlich kleinere Rolle spielen, da alle Proben in etwa den gleichen Bedingungen ausgesetzt waren, sowohl bei der Präparation der Schichten, als auch bei der Analyse.

Eine eingehende Auswertung der Tiefenprofile läßt jedoch keine schlüssige Beziehung zwischen der mechanischen Spannung und der Diffusionskonstante zu, da auch die relativen Fehler bei deren Bestimmung noch zu groß sind. Der Hauptgrund dafür liegt in der zu geringen Nachweiswahrscheinlichkeit der Augeranalyse für Al, die es nicht erlaubt, die Diffusion bis in größere Tiefen zu verfolgen.

Man kann aber sagen, daß der Einfluß mechanischer Spannungen auf die Diffusion in diesem Fall gering ist (kleiner als 50 %). Dies ist in Übereinstimmung mit der einfachen Theorie, wie sie in Kapitel 2.4 dargestellt wurde. Wenn man für das Aktivierungsvolumen V_a das Volumen einer Leerstelle in Eisen einsetzt, kann man die Größenordnung des Effekts abschätzen. Mit $V = 1.176 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ erhält man aus (2.17)

$$D = D_0 e^{-P/1021} \quad P[\text{N/mm}^2]$$

Mit der maximalen Spannung, die in diesen Versuchen verwendet wurde, als negativen Druck interpretiert, erhält man nach dieser Abschätzung eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten um 5 %. Dieser Effekt wäre zu klein, um eindeutig mit der bei der obigen Methode erreichbaren Meßgenauigkeit nachgewiesen zu werden. Die aus Literaturwerten berechnete Diffusionskonstante für Al in Fe stimmt mit den gemessenen Werten gut überein /24/. Mit $A = 4.5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $Q = 60 \text{ kcal/mol}$ erhält man aus der Arrheniusgleichung für D den Wert $1.1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Dies entspricht einer mittleren Eindringtiefe $d = 1400 \text{ \AA}$.

Als Methode mit einer hohen Nachweiswahrscheinlichkeit kommt SIMS in Frage. Doch gibt es auch hier verschiedene Probleme, die die Auswertung erschweren. Zum einen ist eine SIMS-Analyse im allgemeinen nicht quantitativ, da Matrixeffekte eine sehr große Rolle spielen, zum anderen kann in der hier vorliegenden Materialkombination das zweifach ionisierte ^{54}Fe Atom das $^{27}\text{Al}^+$ Signal beeinflussen. Für weitere Messungen wurden deswegen Proben mit Si als Diffusionspartner hergestellt. Die Präparation erfolgte in der bereits besprochene Weise, und zwar wurde eine Schicht von 204 \AA Si auf die

Eisenzylinder aufgesputtert und von einer 438 \AA dicken Fe-Schicht bedeckt. Es wurde zunächst eine Testmessung durchgeführt, um die Anwendbarkeit der Methode zu überprüfen. Im Bild 6.2 ist das Massenspektrum einer solchen Probe dargestellt. Es wurde an einer Ionenmikrosonde mit einem $20 \text{ keV } \text{O}_2^+$ Strahl aufgenommen. Der auf 8μ fokussierte Strahl wurde dabei auf einer Fläche von $100\mu \times 100\mu$ gerastert. Zur Messung wurde aber über eine elektronische Apertur nur die zentrale Fläche ($50\mu \times 50\mu$) verwendet. Da in der vorliegenden Messung zur Erhöhung der Nachweiswahrscheinlichkeit mit O_2^+ Ionen gesputtert wurde, kann eine eventuelle Verunreinigung der Diffusionsschicht mit O nicht nachgewiesen werden.

Im Tiefenprofil in Abbildung 6.3 ist die unkorrigierte Ionenintensität für ^{30}Si und ^{54}Fe dargestellt. Das Eisensignal spiegelt deutlich die Matrixeffekte wieder. Das geringe Signal an der Oberfläche dürfte auf Oberflächenverunreinigungen zurückzuführen sein. Aus der Intensität des Si Signals kann man schließen, daß damit noch Konzentrationen von $< 0.1\%$ nachgewiesen werden können. Bei diesen geringen Konzentrationen von Si in Fe ändert sich die Matrix nur noch sehr wenig, so daß man mit einiger Sicherheit davon ausgehen kann, daß das Si Ionensignal proportional zur Si Konzentration ist. Die Tiefe des beim Sputtern erzeugten Kraters kann mechanisch vermessen werden. Daraus kann man einen direkten Wert für die Sputterrate erhalten. Die Gesamttiefe des in Abb. 6.3 dargestellten Tiefenprofils beträgt 1400 \AA . Damit erhält man eine mittlere Sputterrate von 0.93 \AA/sec .

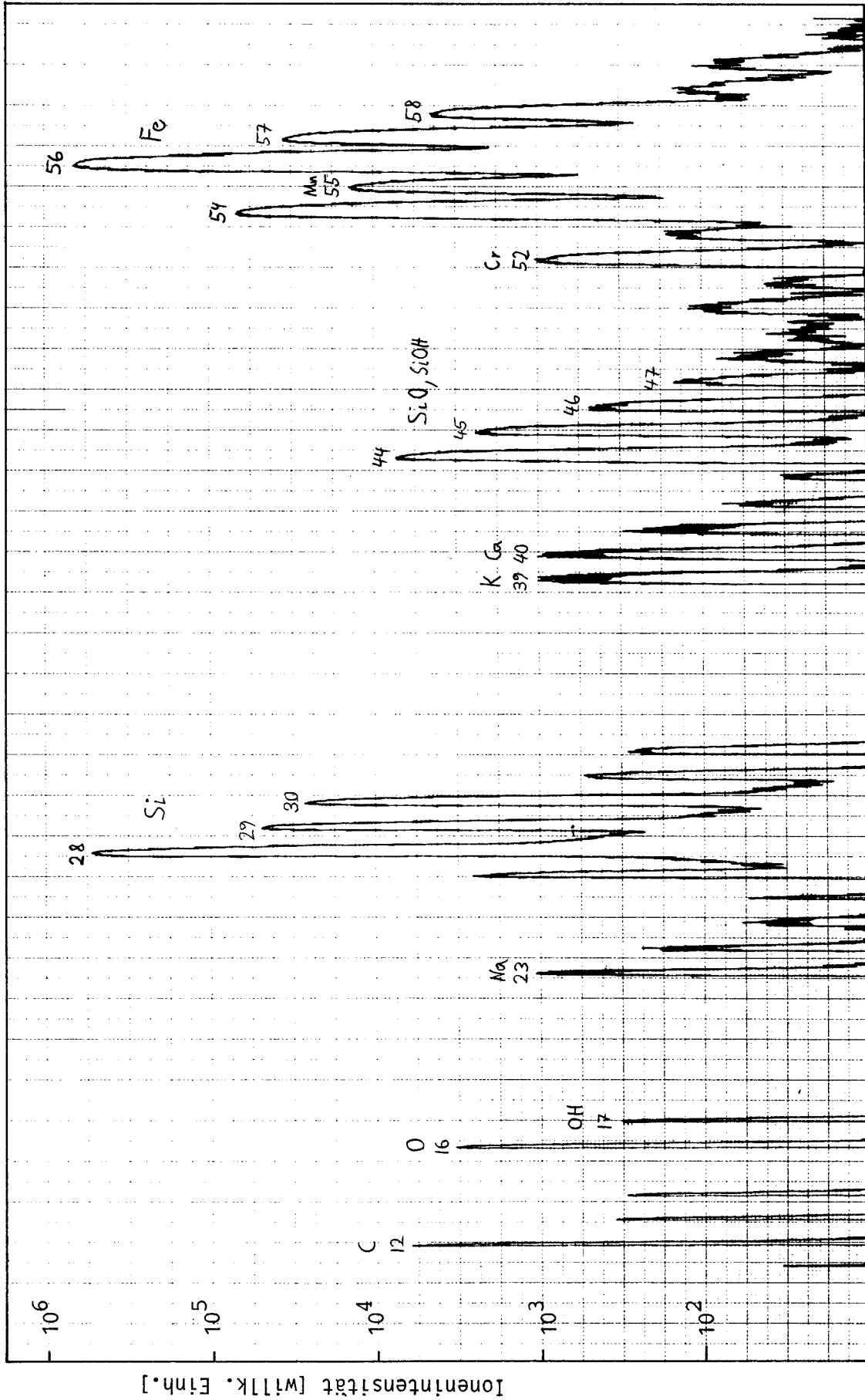


Abb. 6.2 Massenspektrum einer FeSi Probe (20 keV, O_2^+ Ionen).

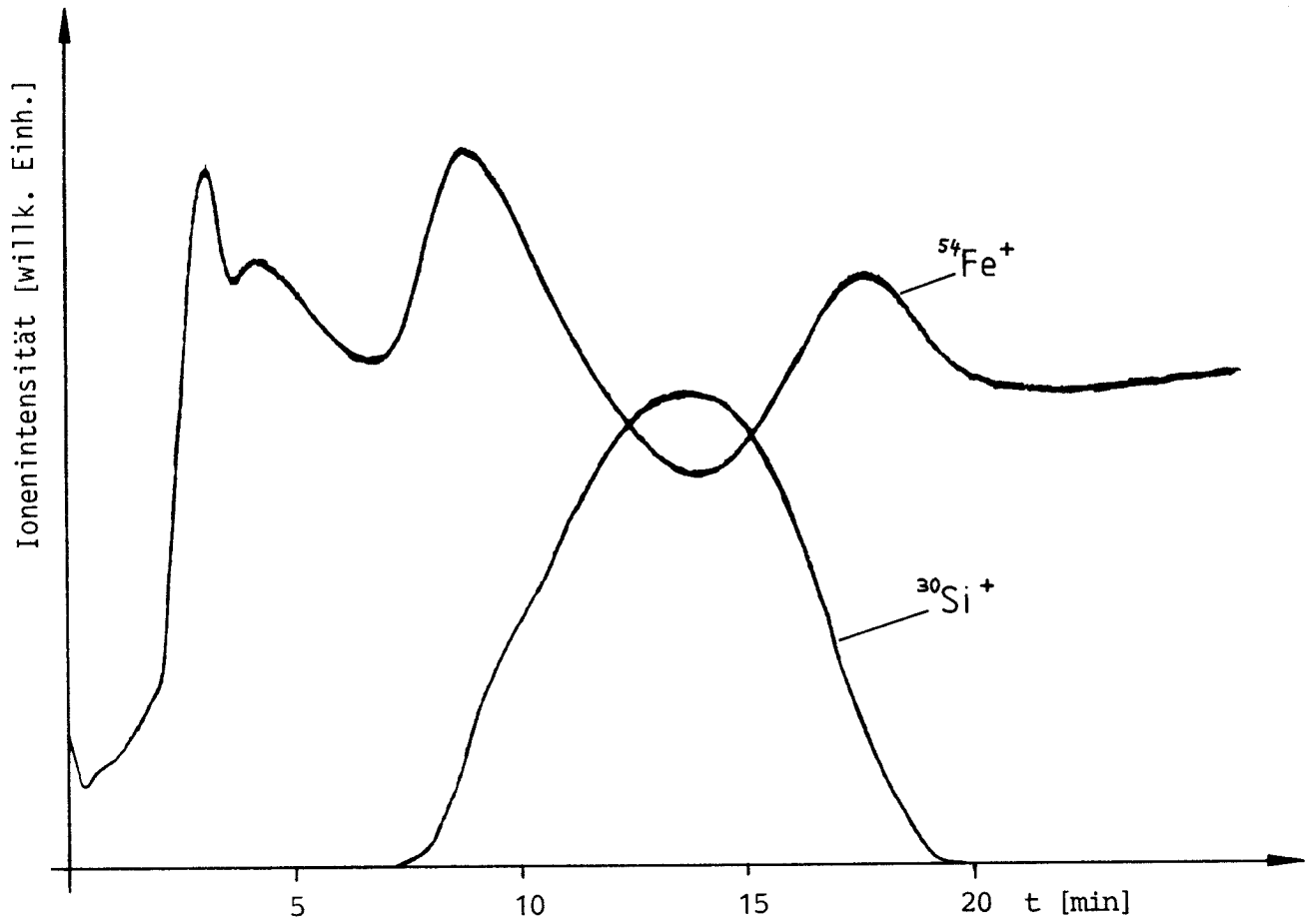


Abb. 6.3 Sputterprofil der Fe(Si) Probe (Ionenintensitäten).

6.2 Diffusion im Zentrifugalfeld

Untersuchungen zur Diffusion in hohen Zentrifugalfeldern wurden bereits 1920 von Joly und Pool durchgeführt, die versuchten, dadurch eine Isotopenanreicherung in flüssigem Blei zu erreichen /25/. Ihre Experimente scheiterten aber, da die mit den damaligen Mitteln erreichbaren Umfangsgeschwindigkeiten von 100 m/sec zu gering waren, um eine meßbare Konzentrationsänderung zu erreichen. Auch war ihre Versuchsdauer von 1 h viel zu kurz, um eine Diffusion über die gesamte Probenlänge zu erhalten. Entsprechende Experimente zur Diffusion in Festkörpern wurden später hauptsächlich im Zusammenhang mit der sogenannten schnellen Diffusion von edlen Metallen in Alkalimetallen, Zinn und Blei durchgeführt, da die dabei erreichbaren Diffusionskonstanten größere Effekte erwarten ließen /26,27/. Diese Experimente wurden durchgeführt, um aus der Konzentrationsverteilung der Fremdatome im Zentrifugalpotential Aussagen über das partielle Molvolumen der Fremdatome im Wirtsgitter zu machen. Man erwartet, dadurch Hinweise auf den Mechanismus der schnellen Diffusion zu erhalten, der bis heute noch nicht eindeutig geklärt ist. Eine kritische Übersicht der möglichen Mechanismen (z.B. interstitielle Diffusion, Zwischengitter-Leerstellenkomplexe) wurde von Warburton und Turnbull veröffentlicht /28/.

Bei diesen Versuchen ergeben sich, wenn man sie mit handelsüblichen Zentrifugen durchführt, zwei Probleme. Infolge der begrenzten Probengröße ($h = 0.5 \dots 1$ cm) kann nur ein geringer Teil des Zentrifugalpotential ausgenutzt werden. Viel schwerwiegender ist aber die Tatsache, daß das zu untersuchende Material durch sein eigenes Gewicht unter einem sehr hohen hydrostatischen Druck steht, der in der Probe von innen nach außen ansteigt.

Bei dem in /29/ beschriebenen Experiment, bei dem die Diffusion von Au in Pb untersucht wurde, ergibt sich bei einer Probenhöhe von 0.6 cm bei einem mittleren Abstand von 7.3 cm von der Rotationsachse und einer Drehfrequenz von 750 Hz ein Druck von 110 N/mm^2 . Dies führt entsprechend der in 2.4 dargestellten Theorie zu einer Verringerung der Leerstellenkonzentration. Wenn man die Relaxation der die Leerstelle umgebenden Atome vernachlässigt, gilt für die Druckabhängigkeit der Leerstellenkonzentration:

$$C = C_0 e^{-PV_v/kT} \quad (6.2)$$

Das Volumen V_v einer Leerstelle in Pb ist bei einer Vernachlässigung von Relaxationseffekten gleich dem Volumen eines Pb Atoms ($V_v = 3.36 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$). Dem oben genannten Druck entspricht also eine Verringerung der Konzentration von 34 %. Der Konzentrationsunterschied bei Au betrug in diesem Experiment jedoch nur 15 % zwischen Außen- und Innenseite. Der Einfluß des bei dieser Art von Experimenten auftretenden hydrostatischen Eigendrucks des Materials kann deswegen sicherlich nicht vernachlässigt werden, wie es die Autoren angenommen haben. Eine Berücksichtigung dieses Effekts ist jedoch schwierig, da der Einfluß vom Diffusionsmechanismus abhängt, das Experiment aber genau dazu Hinweise geben soll.

Eine Möglichkeit, beide Probleme zu umgehen, liegt darin, auf die Stirnfläche eines Zylinders eine dünne Schicht des zu untersuchenden Materials aufzubringen. Bei Rotation des Zylinders um seine eigene Achse wird in dieser Schicht ein sehr großes Zentrifugalpotential aufgebaut. Da die Schicht jedoch von ihrer Unterlage gehalten wird, treten im Material selbst keine

Kräfte auf, außer den sehr geringen Scherkräften mit denen die Haftung vermittelt wird. Deren Größe kann man leicht aus der Dicke und dem spezifischen Gewicht der Schicht berechnen.

$$\tau = \rho h \omega^2 r \quad (6.3)$$

Bei einer Schicht von 1μ Pb, $r = 8$ mm und $\omega = 2\pi \cdot 10^4$ sec^{-1} ergibt sich eine Scherkraft τ von 0.36 N/mm^2 . Scherfestigkeiten von dieser Größe sind noch in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes zu erwarten. Ein Problem kann allerdings die ungenügende Haftung der Schicht auf ihrer Unterlage sein.

Um die Durchführbarkeit dieser Methode zu überprüfen, wurden folgende Punkte im einzelnen untersucht: die Präparation der Schicht, das Verhalten der Schicht bei mechanischer Beanspruchung (Haftung und Scherfestigkeit bei hohen Temperaturen) und die möglichen Analysemethoden zur orts aufgelösten Konzentrationsbestimmung.

Für den Zylinder, dessen eine Stirnfläche als Unterlage der Diffusionsschicht dienen soll, wurde gehärteter Kugellagerstahl (100 Cr 6) verwendet. Damit sind Umfangsgeschwindigkeiten von 500 m/sec auch bei Temperaturen von 570 K erreichbar. Dieser Geschwindigkeit entspricht eine Frequenz von 10 kHz bei einem Radius von 8 mm , wie er hier verwendet wurde.

Bei der Präparation der Schichten muß beachtet werden, daß die Löslichkeit der Fremdatome im Grundmetall nicht überschritten wird. Die Löslichkeitsgrenzen (solid solubility) für Au und Cu in Sn bzw. Pb sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt /19/.

	Sn [at.%]	Pb [at.%]
Cu	0.01 (505 K)	.2 (600 K)
Au	0.2 (473 K)	.08 (473 K)

Die Herstellung von Schichten mit so geringen Konzentrationen an Fremdatomen ist möglich z.B. durch Ionenimplantation. Mit dieser Methode können in einem Massenseparator auch radioaktive Isotope eingebaut werden. Bei einer Konzentration von 0.1 % Fremdatomen in Pb benötigt man eine Dosis von $3.3 \cdot 10^{15}$ Atome/cm².

Da zunächst nur die Haftfestigkeit und die Analysemöglichkeit untersucht werden sollte, wurden Schichten mit einer Fremdatomkonzentration von 1 at.% benutzt. Die Schichten wurden im Hochvakuum (10^{-7} mbar) auf die polierte Stirnseite des Trägerzylinder aufgedampft, wobei die Schichtdicke mit einem Quarzoszillator gemessen wurde. Die Fremdatome wurden dabei als Zwischenschicht zwischen zwei 0.5µ starken Schichten des Grundmaterials aufgedampft. Diese Methode eignet sich prinzipiell auch zur Herstellung von Konzentrationen bis unter 0.1 % bei entsprechender geometrischer Auslegung der Aufdampfapparatur. Infolge der großen Beweglichkeit der Fremdatome bildet sich durch Diffusion eine dem Schichtdickenverhältnis oder aber der Löslichkeit der Atome entsprechende Legierung.

Zur Untersuchung der Haftfestigkeit wurden eine Sn(1at%Cu) und eine Pb(1at% Au) Schicht hergestellt. Bei einer Temperatur von 300 K war die Haftung

beider Schichten bis zur maximalen Drehzahl von 10 kHz sehr gut. Es war dabei optisch keine Veränderung der Schichten erkennbar. Nach einem 6-tägigen Tempern der Sn/Cu Probe bei 470 K und einer Drehzahl von 10 kHz ergab sich das in Abbildung 6.4 gezeigte Bild (Ausschnitt) von der Oberfläche der Probe. Die Sn-Schicht war zum größten Teil noch vorhanden, doch an verschiedenen Stellen waren kleine Teile davon abgeplatzt und es zeigten sich Risse in der Schicht, die wie Abbildung 6.5 klar zeigt, auf Rissen im Trägerzylinder selbst beruhen. Ferner hat die vorher glatte Schicht eine starke Mikrostruktur, aufgrund derer die Oberfläche matt erscheint. Die möglichen Ursachen der Risse werden im nächsten Abschnitt näher untersucht werden. Eine eindeutige Erklärung für die abgeplatzten Stellen konnte nicht gefunden werden, doch deutet ihre Form (radial gerichtete Streifen, deren Länge zum Rand der Probe hin stark zunimmt) darauf hin, daß lokal die Haftung stark herabgesetzt ist, und daß diese Teile durch die Zentrifugalkraft weggeschleudert werden und dabei einen Teil der Schicht mitreißen. Die Ursache für das lokale Ausbleiben der Haftung hängt eventuell mit der elastischen Dehnung des Zylinders zusammen, da in der Mitte die Anzahl dieser Stellen ungefähr doppelt so hoch ist wie am Rand. Die Strukturierung der Sn-Oberfläche läßt sich hingegen eindeutig auf Kristallisationsvorgänge zurückführen. Teilweise bilden sich dabei ausgeprägte Mikrokristallite, wie das Bild 6.6 zeigt. Hierbei handelt es sich allerdings um eine reine Sn-Schicht auf einem Zylinder aus St.60 Stahl.

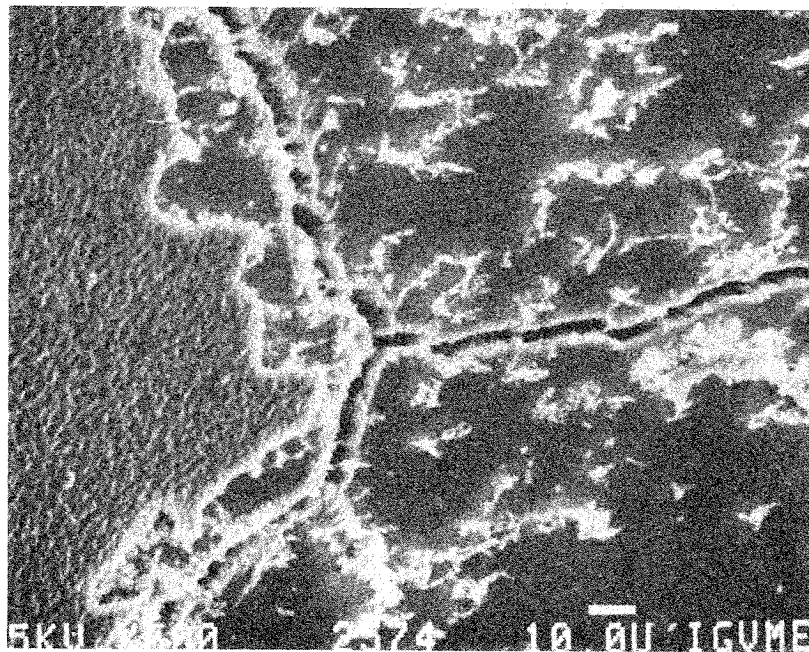
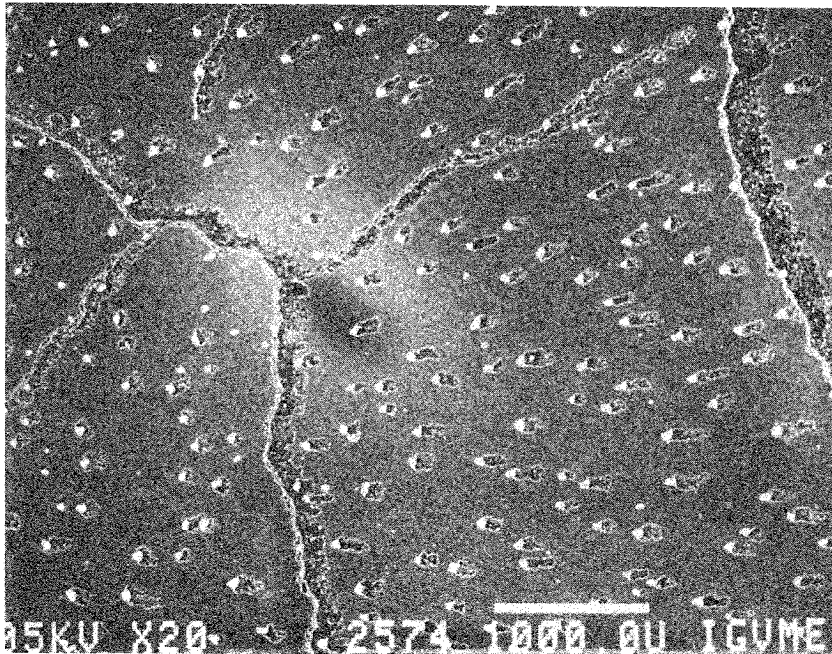


Abb. 6.4 und 6.5 Oberfläche der Sn(1 at % Cu) Schicht nach 6 tätigem Tempern bei 470 K und einer Drehzahl von 10 kHz.

Die Pb/Au Schicht, die bei 522 K und einer Drehzahl von 10 kHz für 3 Tage getempert wurde, zeigt ein ganz anderes Verhalten. Hier war die Schicht ab einem Radius von 5.5 mm ganz abgeschleudert worden und die ursprünglich glatte Oberfläche hatte sich rekristallisiert (Abb. 6.7). Die Größe und das Aussehen der einzelnen Körner legt den Schluß nahe, daß die Rekristallisation durch die Orientierung des darunterliegenden Stahlsubstrats beeinflusst wurde.

Diese Versuche machen deutlich, daß die Haftung der Schichten trotz der relativ kleinen Scherkräfte ein Problem ist, das durch die Rekristallisation teilweise noch vergrößert wird. Eine Lösung kann im Aufbringen von Zwischenschichten aus geeignetem Material bestehen, wobei allerdings sichergestellt sein muß, daß keine unerwünschte Wechselwirkung mit der Diffusionsschicht (Verunreinigung der Schicht durch Diffusion, Segregation der Fremdatome an der Zwischenschicht) auftreten. Als Zwischenschicht bietet sich zunächst Fe oder auch Fe_3C an, das aufgesputtert bzw. aufgedampft werden kann. Hierbei sind gegenüber dem Stahlzylinder als Untergrund keine negativen Auswirkungen zu erwarten. Versuch, die mit einer Sn-Schicht auf einem Reineisenzylinder bei 6 kHz durchgeführt wurden, zeigten eine sehr gute Haftung der Sn-Schicht. Eine Herabsetzung der Schichtdicke würde zwar die Kräfte, die auf die Schicht ausgeübt werden, verringern aber auch gleichzeitig die Analysemöglichkeiten beeinträchtigen, und eine eventuell auftretende Segregation an den Grenzflächen der Schicht könnte sich verstärkt auswirken.

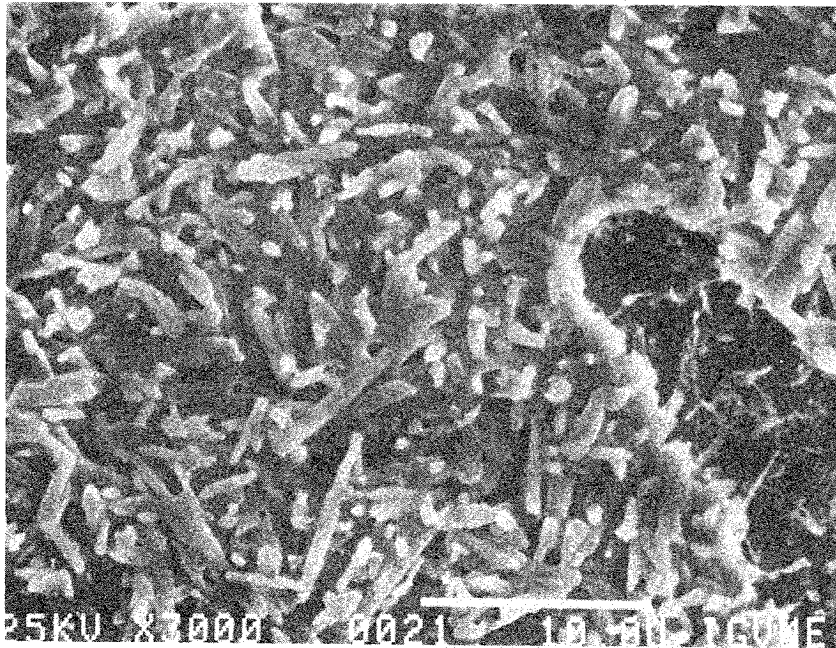


Abb. 6.6 Rekrystallisierte Sn-Schicht auf St. 60.

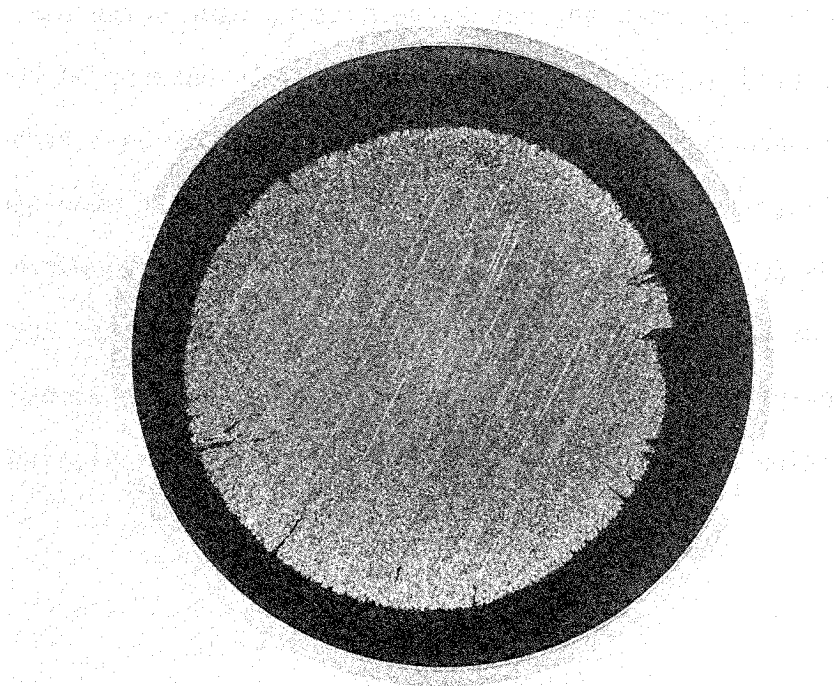


Abb. 6.7 Pb-Schicht auf Stahl nach dem Tempern bei 520 K (Rotationsfrequenz $f = 10$ kHz).

Um eine durch die Zentrifugalkräfte in der Schicht hervorgerufenen Konzentrationsänderung nachzuweisen, benötigt man eine orts aufgelöste Elementanalyse, mit der die Konzentration der Fremdatome in Abhängigkeit vom Radius bestimmt werden kann. Infolge der geringen Konzentration (< 0.1 at %) und des kleinen zur Untersuchung verfügbaren Materialvolumens von ungefähr 10^{-6} cm^{-3} ($1\mu \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$) gibt es nur wenige Methoden, die dafür in Frage kommen. Sehr gut geeignet ist die teilcheninduzierte Röntgenfluoreszenzspektroskopie, bei der hochenergetische Teilchen (Protonen, α -Teilchen) auf die zu untersuchende Schicht geschossen werden, und die dabei entstehende charakteristische Röntgenstrahlung in einem Halbleiterdetektor nachgewiesen wird. Die Ortsauflösung wird dabei allein vom Strahldurchmesser bestimmt und kann durch den Einsatz entsprechender Strahlblenden besser als 1 mm gemacht werden. Bei der Wahl geeigneter Strahlparameter (Teilchenart, Teilchenenergie) liegt die Nachweiswahrscheinlichkeit bei den meisten Elementen im Bereich von einigen ppm bei relativ kurzen Meßzeiten (≈ 20 min) /30/. Ein besonderer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie vollkommen zerstörungsfrei ist, und somit auch Messungen an der gleichen Probe nach unterschiedlichen Behandlungen durchgeführt werden können. Es wäre also damit möglich, die zeitliche Entwicklung der Diffusion zu verfolgen.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit dieser Methode wird hauptsächlich durch den von der Bremsstrahlung herrührenden Untergrund bestimmt bzw. dadurch beeinflusst, daß sich die Röntgenlinien der verschiedenen in der Probe vorhandenen Elemente gegenseitig überdecken. Für die hier vertretenen Elemente (Fe, Cr im Zylinder, Pb, Sn, Cu, Au in der Diffusionsschicht) liegen die Röntgenlinien im Spektrum deutlich auseinander, so daß sie im Detektor gut ge-

trennt werden können. Ein Beispiel für ein solches Spektrum zeigt Bild 6.8, das mit einem Protonenstrahl mit 500 keV Energie am Van de Graaf Beschleuniger im ISKP in Bonn aufgenommen wurde (Strahlstrom 10 μ A, Ladung 10 μ C.). Der Si-Li Röntgendetektor war mit einer 25 μ starken Al Folie abgedeckt, um die niederenergetischen Röntgenlinien abzuschwächen. Der Strahldurchmesser betrug 1 mm. Bei dieser uns zur Verfügung stehenden maximalen Protonenenergie von 500 keV ist die Nachweiswahrscheinlichkeit für Cu und ebenfalls für Au sehr gering und nicht geeignet, die bei den Diffusionsmessungen vorhandenen geringen Konzentrationen quantitativ zu erfassen. Doch bei einer Protonenenergie von 2 MeV ist die Ionisationswahrscheinlichkeit wesentlich höher, so daß mit einem entsprechenden Beschleuniger der Nachweis der Fremdatome in der Diffusionsschicht möglich sein sollte. Ein solcher Beschleuniger ist gegenwärtig im Bau in der KFA.

Eine andere Möglichkeit, die Konzentration orts aufgelöst zu messen, ist SIMS. Versuche zeigten aber, daß mit üblichen Ionenquellen (Edelgase, N₂, O₂) die Nachweiswahrscheinlichkeit insbesondere für Au ebenfalls zu gering ist. Eine wesentliche Verbesserung stellt die Verwendung einer Cäsium Ionenquelle dar, die bei Au die Nachweiswahrscheinlichkeit um den Faktor 1000 erhöhen würde.

Bei der Verwendung von radioaktiven Isotopen (¹⁹⁸Au T_{1/2} = 3d, ⁶⁷Cu T_{1/2} = 2.6 d) kann die Konzentrationsverteilung z.B. mit einem Autoradiogramm gemessen werden.

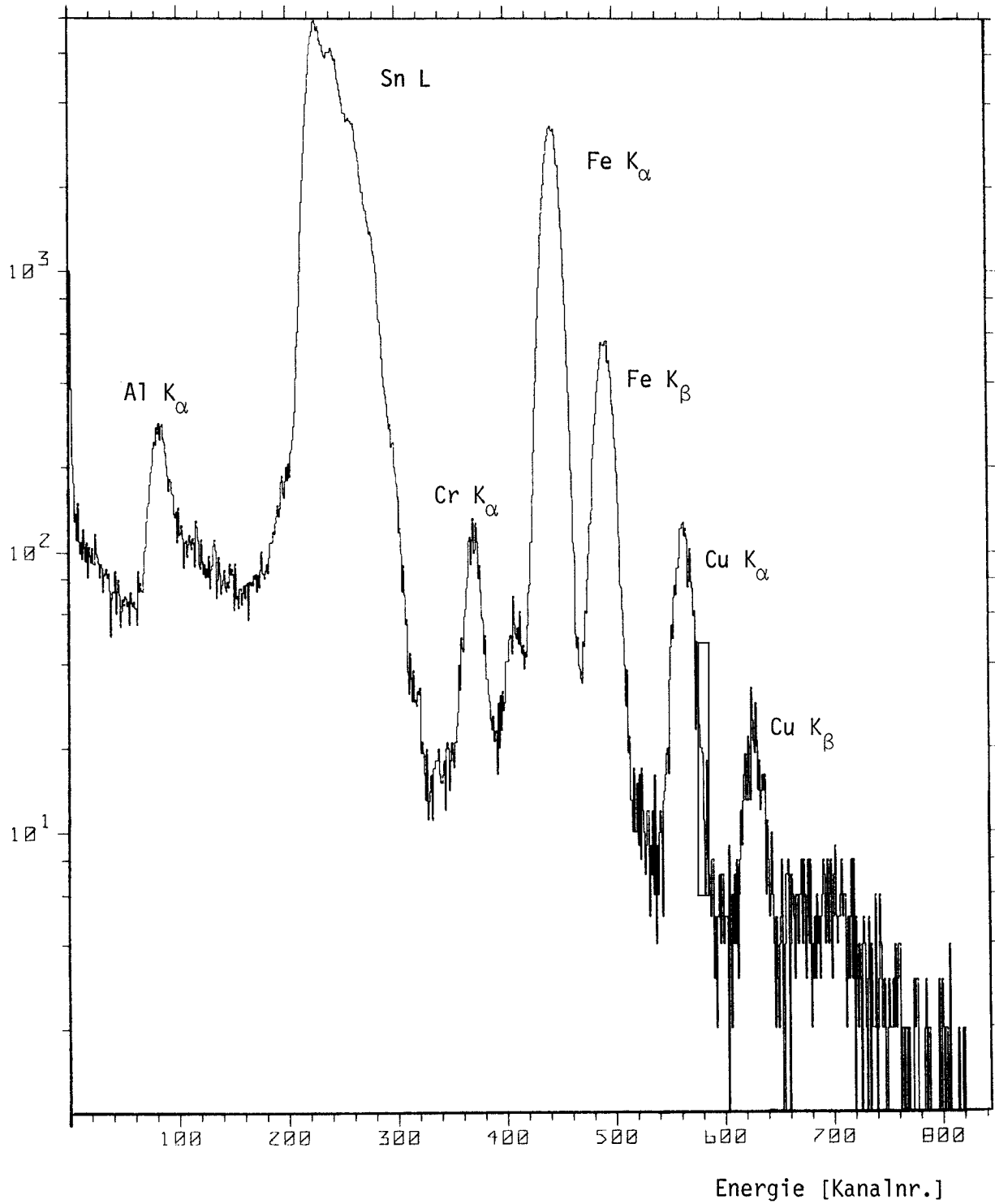


Abb. 6.8 Röntgenfluoreszenzspektrum einer 1μ dicken $Sn(1at\% Cu)$ Schicht (500 keV Protonen, $10\mu C$, 25μ Al-Absorber).

6.3 Änderung der Festigkeit durch Oberflächenschichten

Zwei der drei mit einer Sn(1 at.% Cu) bedampften Stahlzylinder hatten nach den Diffusionsversuchen, bei denen sie 6 Tage bei einer Frequenz von 10 kHz rotiert hatten, Risse in ihrer Oberfläche. Die Risse waren ohne erkennbares Muster in der Mitte der bedampften Stirnseite konzentriert. Die übrige Oberfläche des Zylinders, insbesondere auch die andere Stirnseite, die ja den gleichen Spannungen ausgesetzt war, zeigte keine Beschädigung. Die Breite der Risse betrug etwa 2μ . Aus einem Querschliff, der von einer der Proben angefertigt wurde, ergab sich eine Rißtiefe von bis zu 300μ . Mit metallographischen Untersuchungen konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß die Risse entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen verliefen.

Um eine Erklärung für das Entstehen der Risse zu finden, wurde von einem der Zylinder eine ungefähr 1 mm starke Scheibe abgetrennt. Diese Scheibe ließ sich entlang der vorhandenen Risse ohne großen Kraftaufwand zerbrechen. Die dadurch freigelegte Rißoberfläche wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop und mit Augerelektronenspektroskopie näher untersucht. In den elektronenmikroskopischen Beobachtungen (Abb. 6.9) konnte zwar deutlich zwischen dem ursprünglichen Riß und der durch den anschließenden Gewaltbruch entstandenen Oberfläche (transkristalliner Bruch) unterschieden werden, doch ergaben sich daraus keine weiteren Hinweise.

Die Untersuchung mit AES wird dadurch erleichtert, daß Sn eine relativ hohe Nachweiswahrscheinlichkeit besitzt, und der Sn-Peak auch bei Anwesenheit von O und C gut gemessen werden kann, wie Abbildung 6.10 zeigt. Von der Rißoberfläche wurden Spektren in Abstand von 50μ bei einem Strahldurch-

messer von $10\ \mu$ gemacht. Auf diese Weise wurde der Verlauf der Sn-Konzentration in Abhängigkeit von der Entfernung von der Oberfläche gemessen. Das Ergebnis für eine solche Messung ist in Abbildung 6.11 zu sehen. In diesem Bild ist einmal die Sn-Konzentration (durchgezogene Linie), wobei zur Berechnung die Elemente Fe, Sn, O und C verwendet wurden, und zum anderen das Sn/Fe Peakverhältnis (unterbrochene Linie). Der Verlauf beider Kurven ist in etwa gleich und kann als Maß für die relative Sn-Konzentration angesehen werden. Eine Absolutbestimmung der Konzentration ist wegen der Kontamination der Oberfläche nicht zuverlässig durchführbar. Das Säubern der Probe durch Sputtern ist nicht möglich, da die Oberfläche zu rauh ist und der Ionenstrahl nicht an alle von den Elektronen getroffenen Stellen gelangen kann.

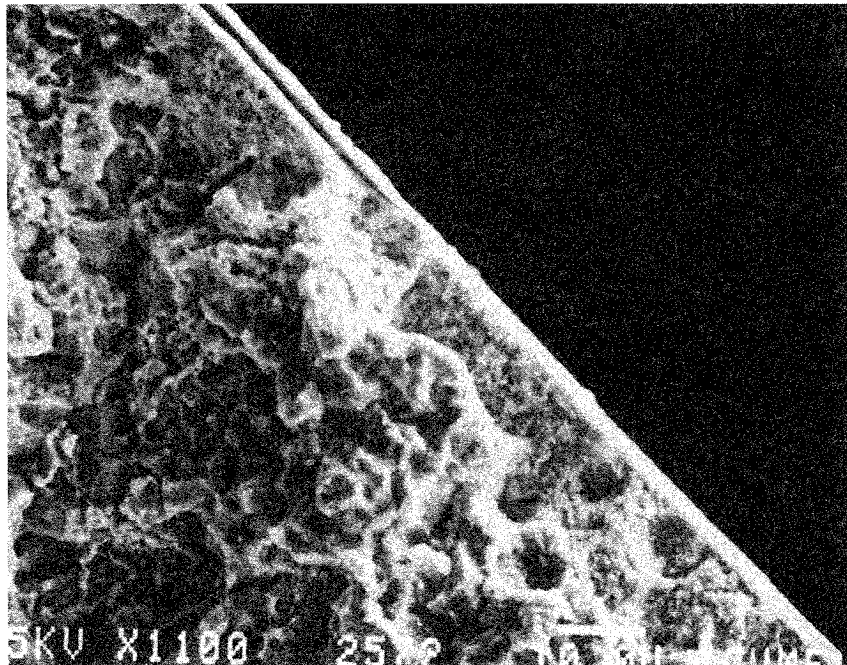


Abb. 6.9 Elektronenmikroskopische Aufnahme der RiBoberfläche.

Eine Auswertung dieser Messungen ergab, daß Sn nur an den ursprünglichen Rißflächen gefunden wurde, nicht jedoch an den durch den Gewaltbruch erzeugten Oberflächen. Der Konzentrationsverlauf war immer ähnlich der in Abbildung 6.11 gezeigten Kurve mit einer relativ abrupten Abfall der Sn Konzentration am Ende. Dieser Verlauf entspricht nicht einem üblichen Diffusionsprofil, bei dem die Konzentration exponentiell abfällt.

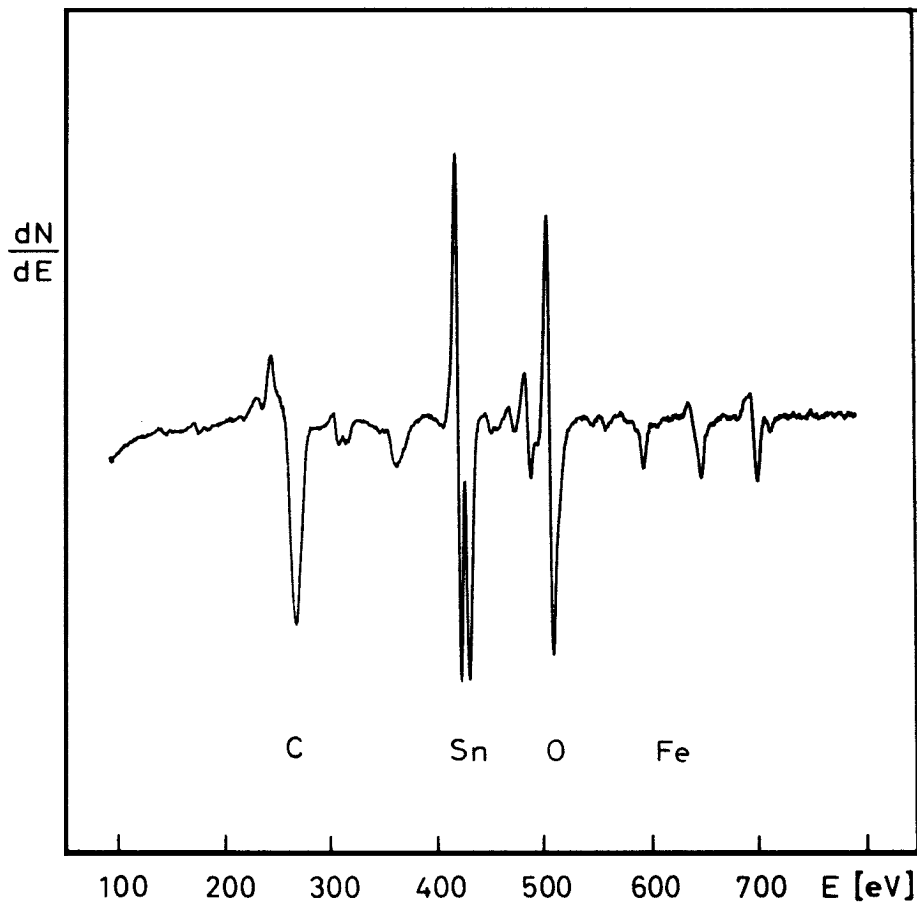


Abb. 6.10 Augerelektronenspektrum der Rißoberfläche.

Zwei Fragen stellen sich im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen: wie gelangt Sn so tief in das Grundmaterial und wodurch wurde die Bruchfestigkeit des Stahls so stark herabgesetzt. Es ist bereits seit langem bekannt /31/, daß Sn bei Temperaturen über 1000°C sehr schnell in die Korngrenzen von Stahl, der unter Zugspannung steht, eindiffundiert und ihn dadurch spröde macht (Lötbrüchigkeit). Doch bei den hier herrschenden Temperaturen von 200°C ist der Diffusionskoeffizient um viele Größenordnungen zu klein. Aus einer Extrapolation der von Bernardini /32/ angegebenen Daten ergibt sich ein Wert von kleiner als 10^{-16} cm²/sec für die Korngrenzendiffusion von Sn in Fe bei 200°C. Daraus ergibt sich für unser Experiment eine mittlere Eindringtiefe von nur 10^{-5} cm.

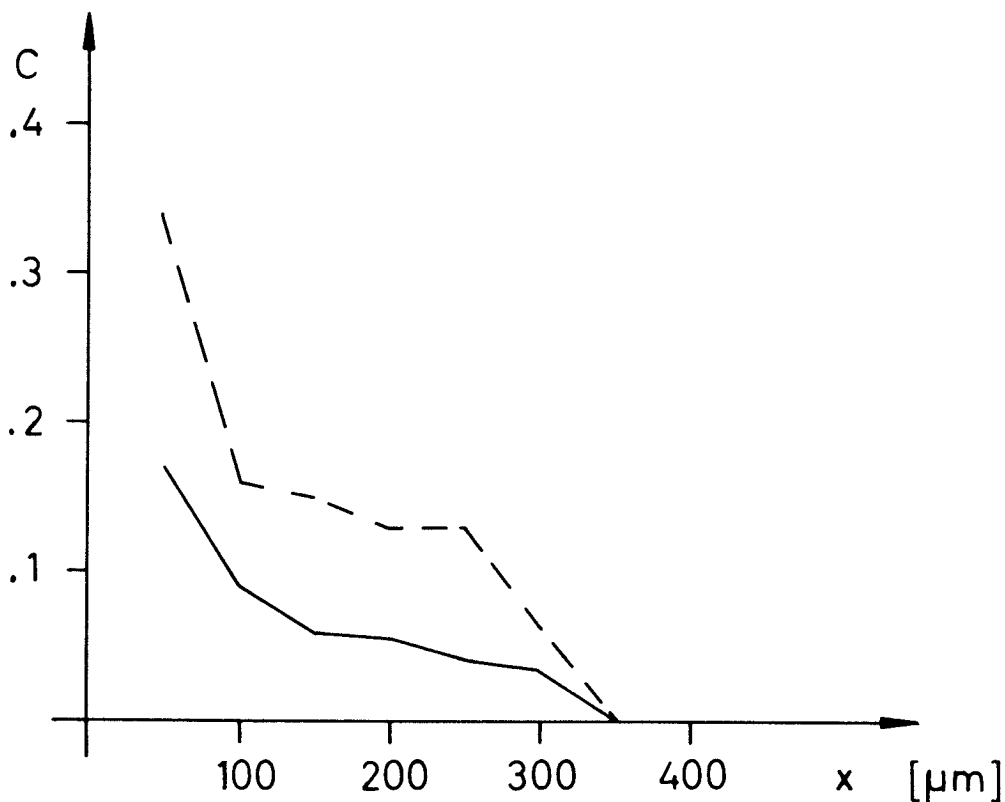


Abb. 6.11 Sn-Konzentration in Abhängigkeit von der Ribtiefe nach unterschiedlichen Berechnungsmethode (siehe Text).

Ein ähnlich widersprüchliches Ergebnis wurde von Ishida /33/ berichtet, der das Eindringen von Sn aus einer aufgedampften Schicht in eine Fe(Mn,Si,C) Legierung im Temperaturbereich von 200-400°C untersuchte. Allerdings war dieser Werkstoff einer speziellen Wärmebehandlung unterworfen worden, die zu einer Versprödung (temper embrittlement) durch Korngrenzensegregation geführt hatte. Nach dem Tempern wurden die Proben im Vakuum bei Flüssigstickstofftemperatur gebrochen und mit einer Auger Mikrosonde die Eindringtiefe von Sn gemessen. Die daraus bestimmten Werte für die Diffusionskonstante sind wesentlich höher als die oben erwähnten ($D_{gb} = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, bei $T = 200^\circ\text{C}$) und haben somit fast die gleiche Größenordnung wie die bei unseren Messungen gefundenen Werte. Es ist jedoch sehr schwer, den Einfluß der durch die Wärmebehandlung erfolgte Segregation auf die Korngrenzendiffusion abzuschätzen. Es wurden daher Versuche unternommen, dieselben Experimente mit reinem Eisen durchzuführen /32/. Dies führte aber zu keinem Ergebnis, da die Reineisenproben dabei nicht versprödeten, und deswegen beim Bruch die Korngrenzen nicht untersucht werden konnten. Wir führten ebenfalls Versuche mit Zylindern aus Reineisen und aus St.60 durch, die mit Sn bedampft waren. Diese Proben wurden bei 200°C bis über die Fließgrenze hinaus belastet doch ergaben sich auch hierbei keine Risse in der Oberfläche.

Ein Hinweis für die Erklärung der Risse könnte in den Experimenten von Ruddle und Wilson liegen, die zeigten, daß bei einem mit 600 Å Nickel bedampften Cu-Einkristall die Fließgrenze wesentlich niedriger lag, als bei einem unbeschichteten Kristall /34/. Sie erklärten dies mit einer Wechselwirkung der Versetzungslinien des Kristalls, auf deren Beweglichkeit ja das Fließen beruht, mit der Oberflächenschicht. Auch ein Mechanismus ähnlich

dem, der bei der Spannungskorrosion auftritt, ist denkbar /35/. Das hieße in unserem Fall, daß sich ein Bestandteil der Stahllegierung in der Sn-Schicht auflöst.

Eine genaue Klärung der Mechanismen im einzelnen ist zur Zeit noch nicht möglich, doch deuten erste Versuche darauf hin, daß eventuell auch das in der Sn Schicht enthaltene Cu eine Rolle spielt. Von Cu ist ebenfalls bekannt, daß es bei hohen Temperaturen ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$) schnell in die Korngrenzen von Stahl, der unter Spannung steht, eindiffundiert und es dabei zur sogenannten Lötrissigkeit kommt /31/. Die zur Zeit wahrscheinlichste Theorie, die alle Beobachtungen erklären kann, besagt, daß durch das Sn bzw. Cu an der Oberfläche des Stahls Rißkeime in den Korngrenzen gebildet werden, und daß diese anschließend weiterwachsen, wobei das Sn durch Oberflächendiffusion in den Riß eindringt und eventuell an der Rißspitze das Weiterwachsen des Risses begünstigt. Um diese Überlegungen zu verifizieren, wäre es erforderlich, die Oberflächendiffusion von Sn auf Eisen im entsprechenden Temperaturbereich näher zu untersuchen.

7. Diskussion

Das Ergebnis der bisherigen Experimente ist, daß der Einfluß von mechanischen Spannungen auf die Diffusion bei hohen Temperaturen zu gering ist, um ihn mit der erreichten Meßgenauigkeit nachzuweisen. Für quantitative Aussagen muß man daher bei höheren Spannungen und damit bei niedrigeren Temperaturen arbeiten. Das bedeutet, daß man in der Lage sein muß, sehr kleine Diffusionskoeffizienten ($\sim 10^{-18}$ cm²/sec) bei sehr geringen Fremdatomkonzentrationen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Dies macht es zwingend erforderlich, die Präparation der Proben unter strikten UHV-Bedingungen durchzuführen, um so eine Kontamination der Diffusionsschicht auszuschließen. Verwirklicht werden kann dies nur durch eine Verbindung des jetzigen Geräts über eine Probenschleuse zu einer entsprechenden Präparationskammer, in der die Oberfläche der Probe saubergesputtert und bedampft werden kann, bzw. zu einer Analysekammer für die anschließende Messung des Tiefenprofils. Dazu ist nach den bisherigen Versuchen nur SIMS genügend empfindlich. Mit einer Ionenmikrosonde ist es darüberhinaus möglich, die Effekte der Korngrenzendiffusion zu untersuchen. Wenn es gelingt, Diffusionslängen im Bereich von 50...200 Å zu messen, ist es auch möglich, die Theorie von Brown über den Einfluß der plastischen Verformung auf die Diffusion zu überprüfen. Diffusionslängen in dieser Größe sind für die Praxis von großer Bedeutung, da sich zum Beispiel Korngrenzensegregation und Ausscheidungsprozesse in bestimmten hochbeanspruchbaren Legierungen in diesem Bereich abspielen.

In diesem Zusammenhang muß man sich auch die Frage stellen, wo die Vorteile der verwendeten Methode, Spannungen durch Eigenrotation zu erzeugen, ver-

glichen mit konventionellen Methoden liegen. Ein wichtiger Punkt dabei ist die einfache Herstellbarkeit der Proben und der Wegfall einer mechanischen Halterung für Zugversuche. Dies erleichtert es wesentlich, eine kompakte, UHV- fähige Versuchsanordnung zu konstruieren. Im Unterschied zu einfachen Zugproben wird bei der Rotation eine Spannung in zwei Achsen erzeugt. Die dadurch erreichbare Gitteraufweitung ist, gemessen als $\delta V/V$, doppelt so groß und sollte den theoretischen Rechnungen zufolge aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Spannung zu wesentlich größeren Effekten führen.

Diesen Vorteilen stehen allerdings einige Nachteile gegenüber. So müssen die Proben mindestens teilweise aus ferromagnetischem Material bestehen und sie können nicht bis zum Bruch belastet werden. Das Problem der Temperaturmessung kann hingegen nach den vorliegenden Ergebnissen als zufriedenstellend gelöst betrachtet werden. Die erreichbare Meßgenauigkeit von ± 5 K absolut bzw. ± 1 K relativ ist zwar deutlich geringer, als es bei feststehenden Proben möglich wäre, doch ist es für die Messungen ausreichend. Man kann deswegen sagen, daß die Methode für Untersuchungen der Diffusion in Abhängigkeit von der mechanischen Spannung bei Eisenwerkstoffen gut geeignet ist und Vorteile gegenüber konventionellen Methoden der Spannungserzeugung besitzt. Für Experimente zur Veränderung der Bruchfestigkeit durch Oberflächenschichten (Spannungsrißkorrosion) ist die Rotation der Proben hingegen weniger geeignet, da hier immer die Gefahr besteht, daß die Proben zerplatzen und dies zu einer teilweisen Zerstörung der Apparatur führt.

Nach den bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen kann man ausschließen, daß die Diffusion in merklichem Umfang durch Zentrifugalkräfte beeinflußt wird. Nur bei einer langreichweitigen Diffusion im Zentrifugalpotential kann es überhaupt zu meßbaren Effekten kommen. Wenn Analysengeräte mit höheren Nachweiswahrscheinlichkeit verfügbar sind, ist es damit möglich, Systeme, in denen schnelle Diffusion stattfindet, zu untersuchen.

8. Literaturverzeichnis

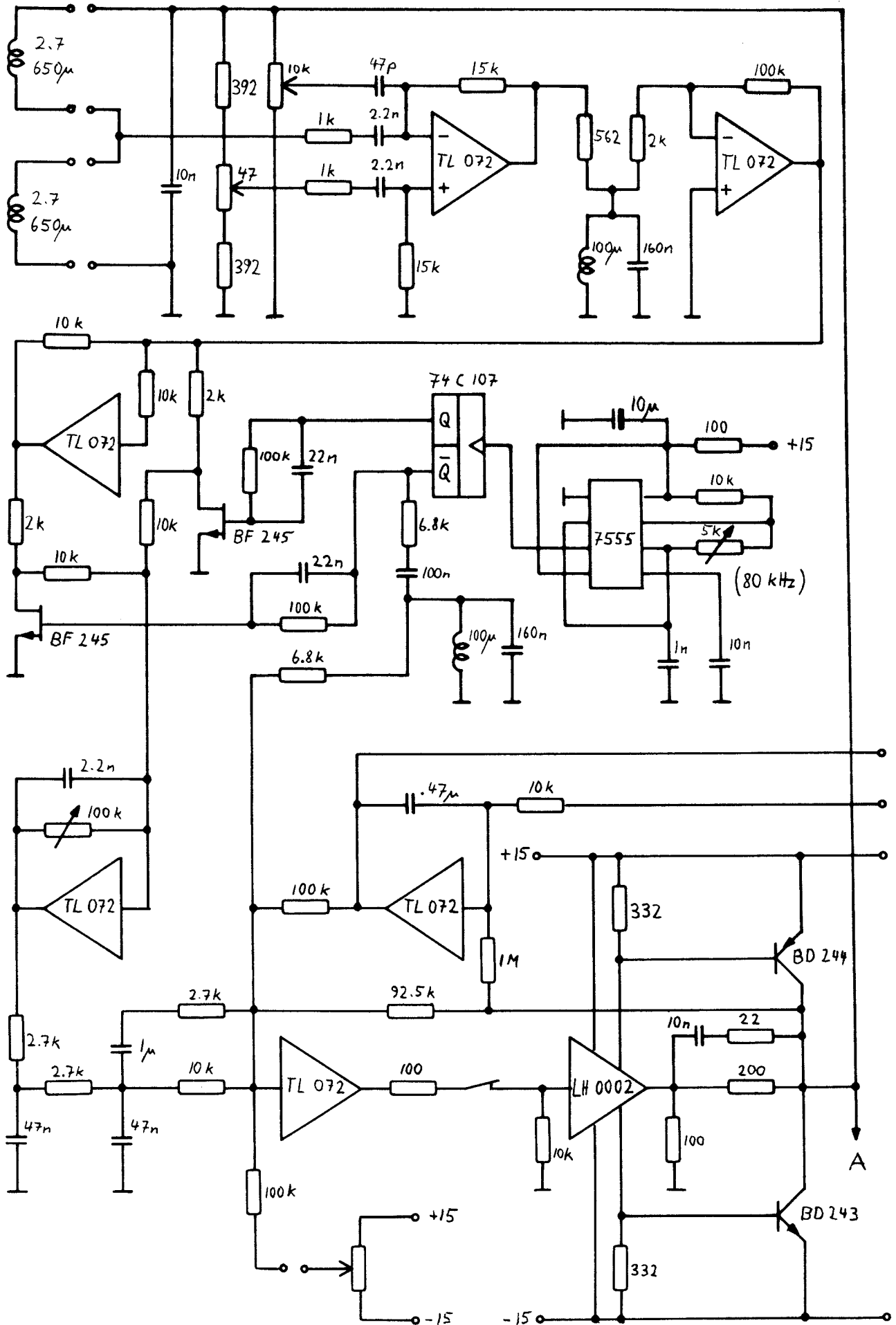
- /1/ W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer 1955
- /2/ P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, Mc Graw-Hill 1963
- /3/ J.R. Manning, Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals, van Nostrand 1968
- /4/ J. Hudson and R. Hoffmann, Trans. AIME 221, 761 (1961)
- /5/ F. Seitz, Adv. in Physics 1, 43 (1952)
- /6/ A.F. Brown, Diffusion under mechanical stress, in Diffusion processes Vol. 1, Gordon and Breach 1971
- /7/ J. Crank, The mathematics of Diffusion, Clarendon Press 1956
- /8/ S. Timoshenko and J.N. Goodier, Theorie of Elasticity, Mc Graw-Hill 1951
- /9/ C. Chree, Proc. R. Soc. London 58, 39 (1985)
- /10/ R. Katano and S. Shimizu, Rev. Sci. Instrum. 50, 805 (1979)
- /11/ G. Comsa and J. K. Fremerey, Appl. Phys. Lett. 22 (11), 608 (1973)
- /12/ J.W. Beams, Science 120, 619 (1954)
- /13/ J.K. Fremerey, Rev. Sci. Instrum. 44, 1396 (1973)
- /14/ J.K. Fremerey and K. Boden, J. Phys. E 11, 106, (1978)
- /15/ J.K. Fremerey, Rev. Sci. Instrum. 42, 753 (1971)
- /16/ American Institute of Physics Handbook, 3rd ed. (1972), pp. 4-125
- /17/ Landolt Börnstein, 6th ed. (1967), Vol. IV 4a, 882
- /18/ M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill 1958
- /19/ E. Furman, J. Mat. Sci. 17, 575 (1982)
- /20/ L.E. Davis et al. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physics electronics 1976
- /22/ M. Kelley, J. of Catalysis 57, 113 (1979)

- /22/ F.F. Abraham and C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 18 (2), 506 (1981)
- /23/ M.P. Seah, J. Phys. F: Metal Physics 10, 1043 (1980)
- /24/ C.J. Smithells, Metal Reference Book Vol. II, Butterworth 1967
- /25/ J. Joly and J.H.J. Poole, Phil. Mag. 39, 372 (1920)
- /26/ L.W. Barr and A.D. Le Claire, Phil. Mag. 20, 1293 (1969)
- /27/ L.W. Barr, Centrifugal fields as a tool in the study of diffusion in solids, in Diffusion Processes Vol. I, Gordon and Breach 1971
- /28/ W.K. Warburton and D. Turnbull, Fast Diffusion in Metals, in Diffusion in Solids, Recent Developments, Academic Press 1975
- /29/ S.J.C. Rushbrook Williams and L.W. Barr, J. Nucl. Instrum. 69, 556 (1978)
- /30/ S.A.E. Johansson und T.B. Johansson, Nucl. Instr. Meth. 137, 473 (1976)
- /31/ H. Schuhmann, Metallographie, VEB Verlag Leipzig 1967
- /32/ J. Bernardini, C. Lea and E.D. Hondros, Scripta Metallurgica 15, 649 (1981)
- /33/ Y. Ishida et al., Scripta Metallurgica 10, 1021 (1976)
- /34/ G.E. Ruddle and H.G.F. Wilsdorf, Appl. Phys. Letters 12, 271 (1968)
- /35/ R.W. Revie, Progress in Surface Science 14, 53 (1983)

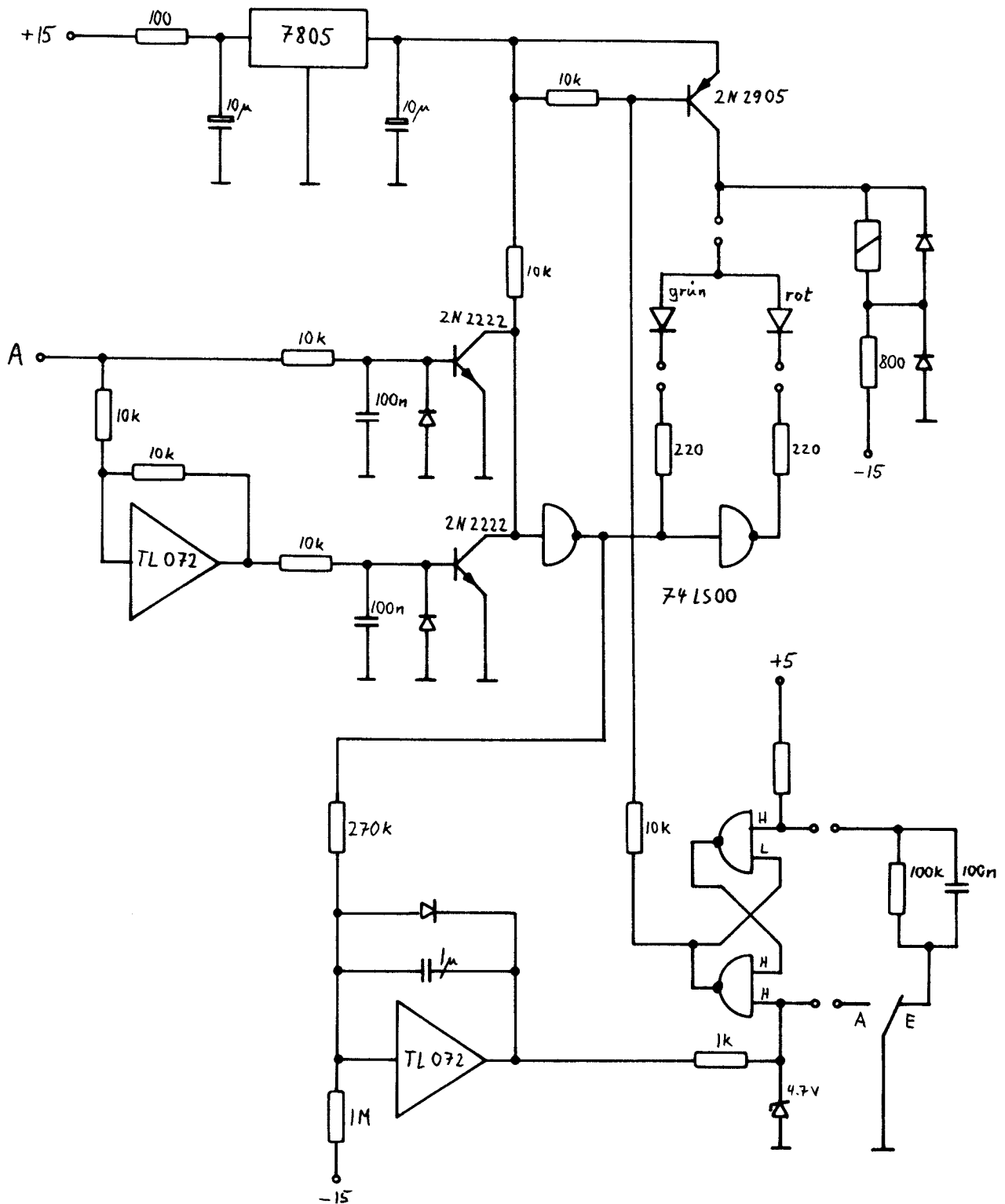
9. Anhang

Schaltpläne der gesamten Elektronik

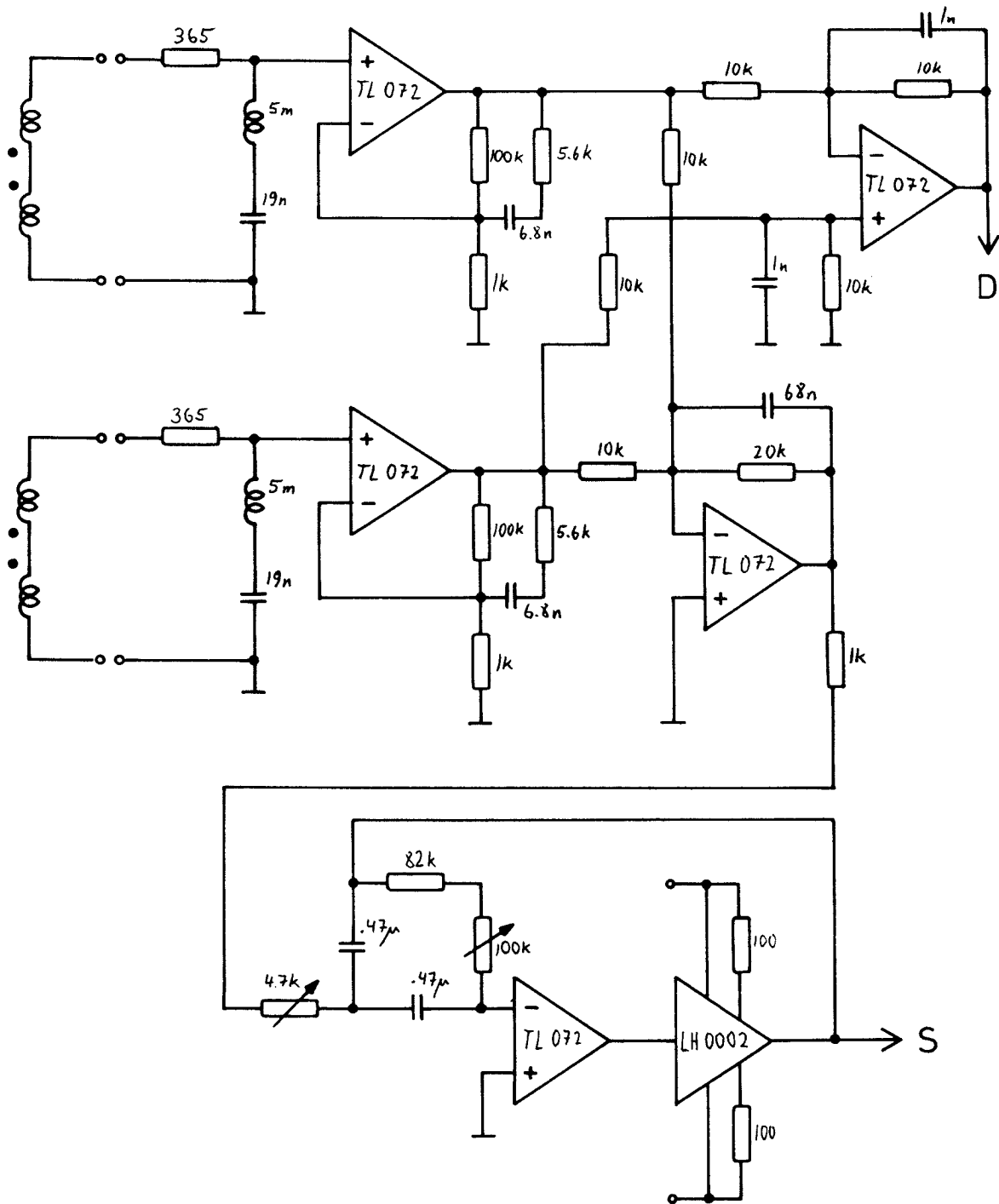
- 9.1 Magnetische Aufhängung
- 9.2 Statusanzeige und Überlastungsschutz für die magnetische Aufhängung
- 9.3 Seitenstabilisierung
- 9.4 Drehzahlmessung
- 9.5 Antriebsoszillator
- 9.6 Antriebsendstufe
- 9.7 Stromversorgung



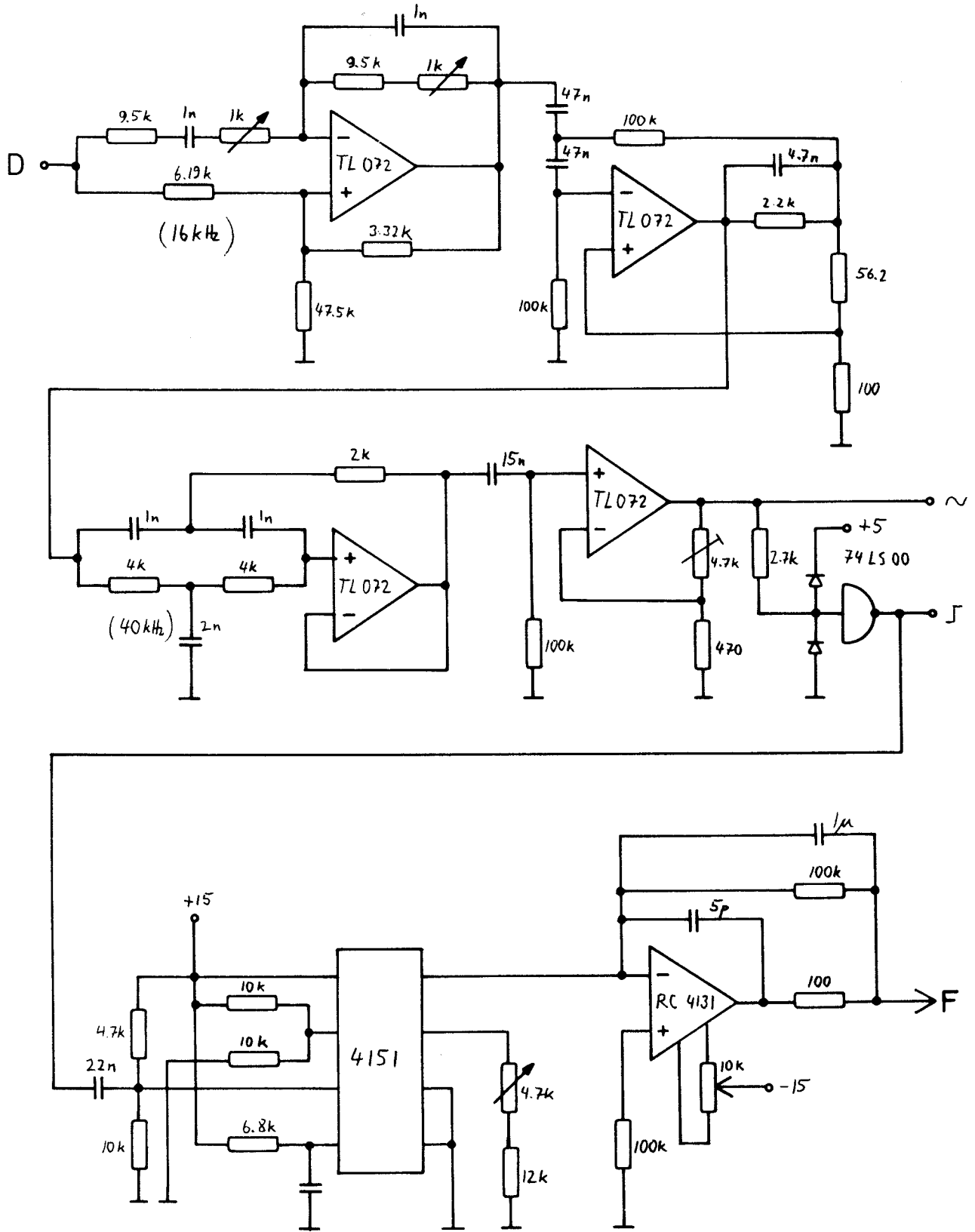
9.1 Magnetische Aufhängung



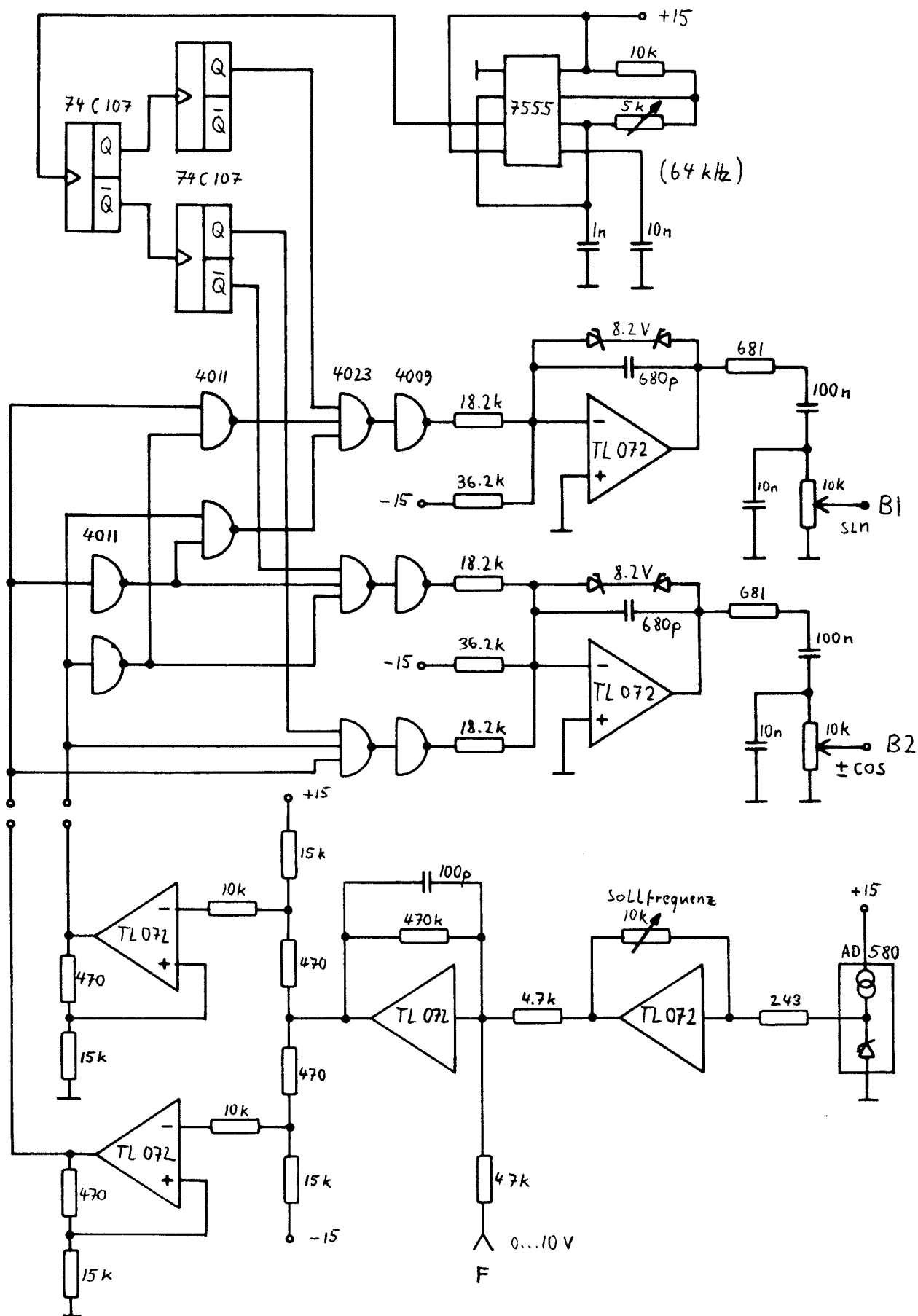
9.2 Statusanzeige und Überlastungsschutz für die magnetische Aufhängung



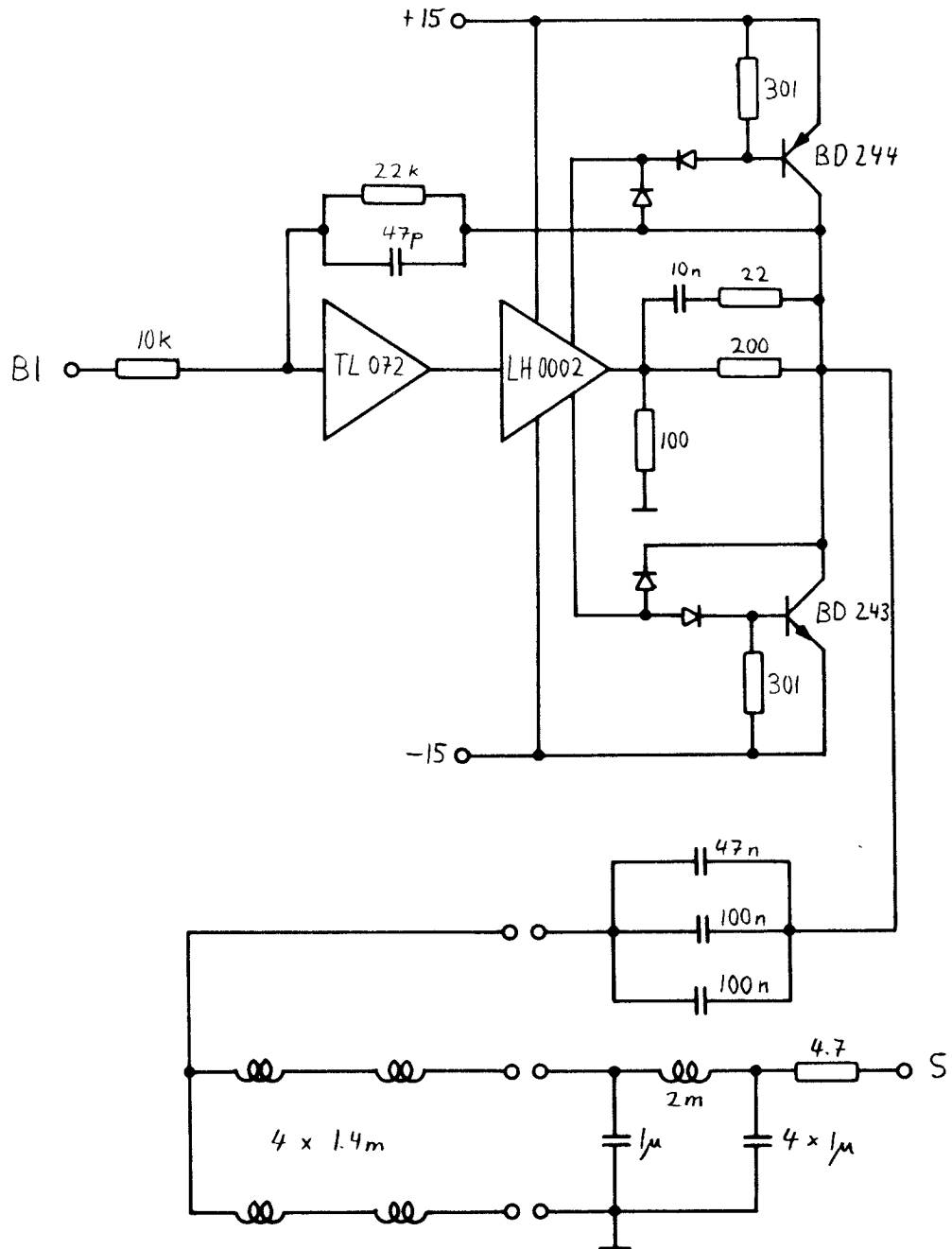
9.3 Seitenstabilisierung



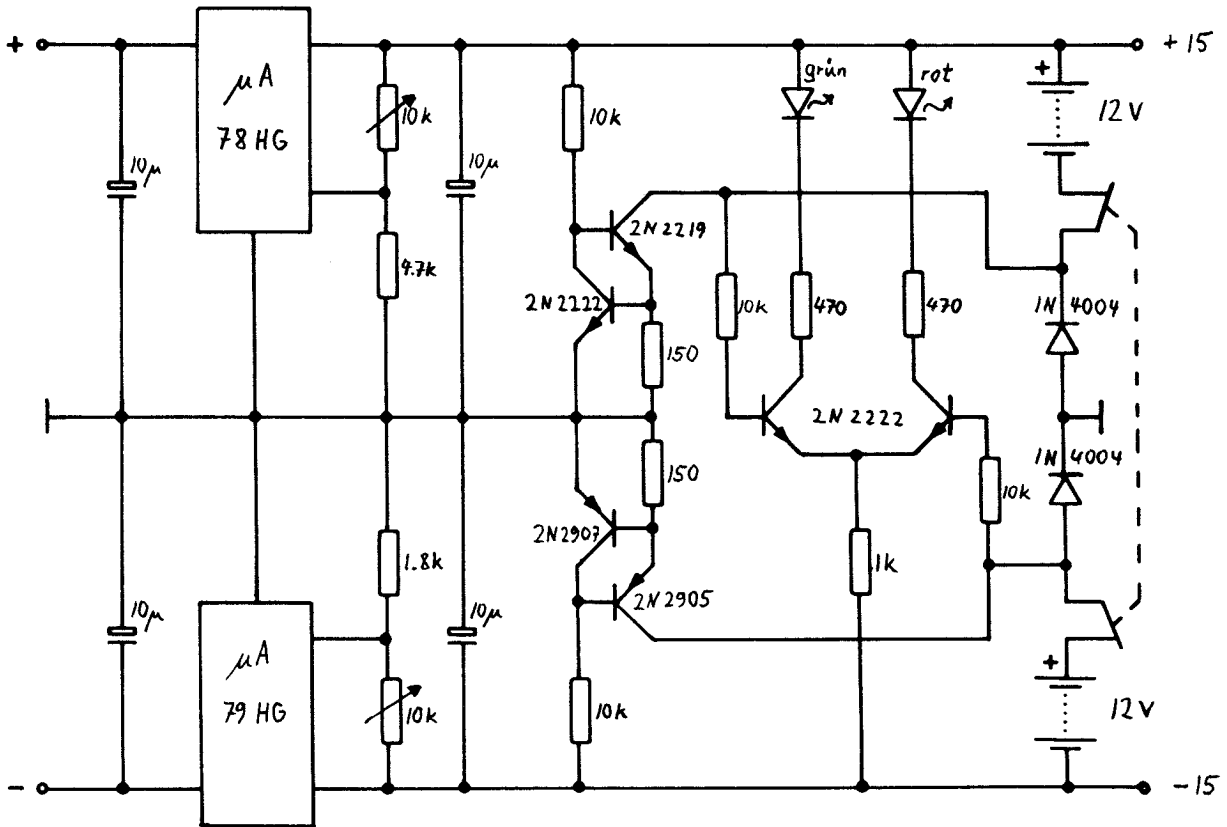
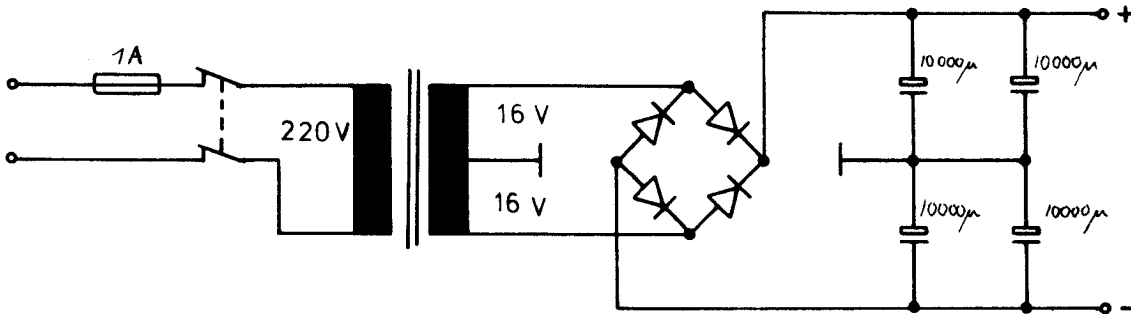
9.4 Drehzahlmessung



9.5 Antriebsoszillator



9.6 Antriebsendstufe



9.7 Stromversorgung

Danksagung

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. George Comsa, der diese Arbeit angeregt hat und es mir ermöglichte, sie am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchzuführen.

Herrn Dr. Jan K. Fremerey danke ich für viele Anregungen und die jederzeit gewährte Unterstützung. Dieser Dank gilt auch allen Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Karl Boden, für die gute Zusammenarbeit.

Viele Mitarbeiter des Instituts haben zu dieser Arbeit beigetragen, ihnen allen danke ich herzlich, besonders den Angestellten der mechanischen Werkstatt für den sorgfältigen Bau der Apparatur, und Frau Flentje und Herrn Birmans für die Analyse der Proben.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch Frau Maria Kober für Ihre Sorgfalt beim Schreiben des Manuskripts.

