

Hausarbeit zur Ersten Staatsprüfung  
für das Lehramt an Gymnasien  
aus dem Fach Physik  
bei Prof. Dr. Ferdinand Haider

**Aufbau und didaktische Bearbeitung  
eines Praktikumsversuchs zur  
Diffusion in einem Silber - Zink - System**



Monika Müller  
Institut für Physik  
Lehrstuhl für Experimentalphysik I  
Universität Augsburg  
1997

# Inhaltsverzeichnis

0. Vorwort.....	4
1. Einleitung.....	5
2. Theoretische Grundlagen der Diffusion.....	6
2.1. Diffusionskoeffizient und Ficksche Gesetze [03SEI].....	6
2.2. Mechanismen der Diffusion .....	10
2.2.1. Leerstellenmechanismus [01HAS].....	10
2.2.3. Zwischengittermechanismus [05BÖH, S83f].....	12
2.3. Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient .....	13
2.3.1. Matano-Analyse [06MAT,S109-111].....	13
2.3.2. Heumann-Methode [07HEU, S179].....	15
2.4. Partielle Diffusionskoeffizienten.....	16
2.4.1. Kirkendall-Effekt.....	16
2.4.2. Darken-Gleichungen[07HEU, S.172].....	17
2.5. Diffusion über mehrere Phasen [08HEU, S151ff].....	18
2.6. Kontrollfragen zu Kapitel 2.....	20
3. Untersuchungsmethoden der Mikrostruktur .....	21
3.1. Die Elektronenmikroskopie .....	21
3.1.1. Grundprinzipien der Funktionsweise eines Elektronenmikroskops [10CAH, S.153ff.].....	21
3.1.2. Das Rasterelektronenmikroskop JSM - 25S [11REM].....	23
3.2. Das EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) [13EDX].....	25
3.2.1. Röntgenstrahlung.....	25
3.2.2. Röntgenspektren.....	26
3.3. Kontrollfragen zu Kapitel 3.....	27
4. Das System Silber - Zink.....	29
4.1. Das Phasendiagramm .....	29
4.2. Diffusion im System Ag- Zn [07HEU].....	30
5. Probenherstellung.....	33
6. Die Probenpräparation.....	36
7. Versuchsdurchführung.....	38
8. Die Meßergebnisse.....	42
8.1. Parabolisches Wachstumsgesetz.....	43
8.2 Die EDX - Messung.....	46
8.2.1. Die $c(x)$ - Kurve.....	46
8.2.2. Vergleich der EDX - Messung mit dem Phasendiagramm.....	51
8.2.3. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach Matano.....	52
8.2.4. Bestimmung der partiellen Diffusionskoeffizienten.....	53
8.2.5. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach Heumann.....	54
9. Der Versuchstag.....	56
9.1. Die Vorbereitung.....	56
9.2. Der zeitliche Ablauf.....	57
9.3. Das Protokoll.....	59
10. Didaktische Überlegungen.....	60
10.1. Die Planung des Versuchs.....	60
10.1.1. Grundsätze und Rahmenbedingungen.....	61
10.1.2. Entscheidungsbereiche.....	62
10.2. Die Durchführung.....	65
10.3. Die Überprüfung.....	65
10.4. Der Versuchstag im Überblick.....	66
Schlußbemerkung.....	68
Literaturverzeichnis.....	68
Erklärung des Verfassers:.....	71
Anhang 1: Versuchsanleitung.....	72
1. Theorie.....	72
2. Versuchsdurchführung.....	73
3. Auswertung.....	74
Anhang 2: Meßprotokolle.....	75
1. parabolisches Wachstumsgesetz.....	75

2. EDX - Messung.....76  
Anhang 3: Datenblätter zu den verwendeten Chemikalien..... 77  
Anhang 4: Anleitung zur Probenherstellung..... 78

## 0. Vorwort

In dieser schriftlichen Hausarbeit wurden zum Thema Diffusion in einem Silber-Zink-System die theoretischen Grundlagen erläutert und ein Versuchsablauf entworfen und didaktisch aufgearbeitet.

Einen solchen Versuch für ein Praktikum aufzubauen, das gerade erst im Entstehen ist, erschien mir als sehr reizvolle und für einen Lehramtsstudenten, der normalerweise selten die Gelegenheit hat, in die Laborarbeit eines Physikers „hineinzuschnuppern“, auch sehr interessante Aufgabe.

Die Zeit, in der ich an dieser Aufgabe arbeitete, durfte ich am Lehrstuhl für Experimentalphysik I verbringen, was mir eine völlig neue Sicht auf das Universitätsleben und die Laborarbeit eröffnete.

Bedanken möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung und die wertvollen Anregungen bei Herrn Prof. Dr. Ferdinand Haider und bei Herrn Prof. Dr. Konrad Samwer für die Möglichkeit, die Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen.

Weiterer danke ich den Laboranten Gabi Hager und Andreas Spörhase, die mir bei Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein besonderes Dankeschön gilt dabei der Laborantin Uta Bete, die mir bei der Arbeit mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem EDX sehr geholfen hat.

Abschließend möchte ich allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Experimentalphysik I für die nette Aufnahme und das hervorragende Arbeitsklima danken.

Augsburg, September 1997    Monika Müller

---

---

## 1. Einleitung

In der Festkörperphysik stellt man sich oft die Frage, wie lange bestimmte Atome in festen Legierung dafür brauchen von einem Punkt zum anderen zu „diffundieren“. Seit Faraday ist schon bekannt, daß solche Bewegungen der Atome im Festkörper stattfinden können.

Zum einen ist das Wissen über die Diffusion im Festkörper nötig, um die Kinetik von Festkörperreaktionen zu beschreiben. Zum anderen ist der „atomare Mechanismus der Diffusion“ an sich sehr interessant, „...denn er gibt Aufschluß über die Eigenschaften von Gitterbaufehlern, hauptsächlich Leerstellen, ohne die im dichtest gepackten Metall kein Platzwechsel von Atomen möglich wäre.“

[01HAS, S.142]

Nun soll in Augsburg ein Materialwissenschaftliches Praktikum am Beispiel des bereits bestehenden Praktikums in Göttingen entstehen. Daher wurden im Rahmen von Zulassungsarbeiten für das 1. Staatsexamen Praktikumsversuche aufgebaut, unter anderem auch der zum hier vorliegenden Thema der Diffusion in einem Silber-Zink-System.

In der vorgelegten Arbeit werde ich zunächst auf einige materialwissenschaftliche Grundlagen der Diffusion eingehen und anschließend die Probenherstellung, den Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung beschreiben. Außerdem soll auf die, aus didaktischer Sicht, wichtigen Lernziele sowohl der vorgelegten Theorie als auch der praktischen Durchführung des Versuchs in einem eigenen Kapitel näher eingegangen werden.

Der hier beschriebene Versuch soll den Studenten die zugrunde gelegte Theorie der Diffusion, die Verwendung des Rasterelektronenmikroskops und die Arbeit mit dem EDX näherbringen.

Im weiteren ist der Arbeit eine ausgearbeitete Versuchsanleitung für die zukünftigen Praktikanten angehängt.

## 2. Theoretische Grundlagen der Diffusion

Besteht in einer Phase ein Konzentrationsgefälle, so hat es das Bestreben sich auszugleichen. Dieser Ausgleich findet durch Wanderung der Bestandteile von Gebieten höherer Konzentration zu denen niedrigerer Konzentration statt. Dieser Vorgang, Diffusion genannt, setzt freiwillig ein und ist nicht reversibel. Voraussetzung dafür, daß zwei Gebilde miteinander im Gleichgewicht sind, ist die Gleichheit der chemischen Potentiale. Eine Phase mit Konzentrationsgefälle kann sich also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, da das chemische Potential eines Bestandteils einer homogenen Phase allgemein von der Konzentration abhängt.[02MAS]

### 2.1. Diffusionskoeffizient und Ficksche Gesetze [03SEI]

Betrachtet man einen Stab, bestehend aus einer einphasigen Legierung, in dem in Richtung der Längsachse ein

Konzentrationsgefälle besteht, so tritt bei einer Temperatur dicht unterhalb der Soliduslinie eine Wanderung von Atomen auf, um das

Konzentrationsgefälle abzubauen. Durch den gedachten Querschnitt diffundiert dabei stets

eine Menge des gelösten Stoffes, die proportional zu dem Konzentrationsgefälle dieser Stelle ist.

Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist der Diffusionsstrom

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{1. Ficksches Gesetz} \quad (1)$$

Dabei ist  $\frac{\partial c}{\partial x}$  das Konzentrationsgefälle innerhalb des Stabes und D bezeichnet

den Diffusionskoeffizienten mit der Dimension  $\left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$ .

Man kann für den Diffusionsstrom auch  $J = \frac{m}{q}$  schreiben, wobei m dabei die

Anzahl der Atome ist, die pro Zeiteinheit durch den Querschnitt q diffundiert.

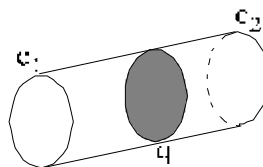


Abb. 2.1: Legierungsstab mit Konzentrationsgefälle [4]

Da die Versuchsbedingungen aber nur schwer so einzurichten sind, daß man die diffundierende Stoffmenge bei gleichbleibendem Konzentrationsgefälle ermitteln kann, ist diese Gleichung im allgemeinen nicht zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten geeignet.

Bei der 2. Fickschen Gleichung dagegen verfolgt man den Verlauf der Konzentration entlang des Diffusionsweges nach einer bestimmten Zeit, oder den zeitlichen Verlauf der Konzentration an einer bestimmten Stelle. Sie läßt sich mit der Kontinuitätsgleichung

$$\dot{c} = -\text{div}J \quad (\text{Kontinuitätsgleichung}) \quad (3)$$

aus der 1. Fickschen Gleichung ableiten und lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \mathbf{2. Ficksches\ Gesetz} \quad (2)$$

Um die Gültigkeit dieser Gleichung zu gewährleisten, muß  $D$  konzentrationsunabhängig sein. Sie kann aber bei geringen Konzentrationsdifferenzen oder auch für Überschlagsrechnungen in vielen Fällen trotzdem verwendet werden. Ist der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig, so muß die 2. Ficksche Gleichung folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4)$$

Für die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten wird auch häufig das mittlere Verschiebungsquadrat aller diffundierten Atome  $\overline{x^2}$  verwendet, das ungefähr der mittleren Eindringtiefe entspricht.

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 c(x,t) dx \quad (5)$$

Leitet man diese Beziehung nach der Zeit ab, setzt die Kontinuitätsgleichung ein und führt anschließend eine partielle Integration durch, ergibt sich Folgendes:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \overline{x^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \dot{c} dx = D \int_{-\infty}^{\infty} x^2 c'' dx \\ &= D \left[ x^2 c' \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} 2xc' dx \right] \\ &= -2D \left[ xc \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} c(x,t) dx \right] \\ &= 2D \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \overline{x^2} = 2Dt \quad \text{oder} \quad D = \frac{\overline{x^2}}{2t}. \quad (6)$$

Dieser Zusammenhang wird das *parabolische Wachstumsgesetz* genannt.

Um die 2. Ficksche Gleichung für die Auswertung von Diffusionsversuchen verwenden zu können, muß man sie integrieren, wofür bestimmte Randbedingungen erfüllt sein müssen. Eine relativ einfache ist der „zweifach unendliche“ Diffusionsraum, realisiert durch ein langes Rohr mit konstantem Querschnitt, das zur Zeit  $t=0$  in der Mitte durch eine senkrechte Fläche in zwei Räume mit unterschiedlichen Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  geteilt ist. Diese scharfe Grenze läßt sich besonders gut bei festen Stoffen realisieren, da hier keine Konvektionserscheinungen auftreten. Durch Diffusion findet in dem Rohr eine Konzentrationsverschiebung statt.

Eine weitere Bedingung ist, daß die Berührungsfläche der Diffusionsräume möglichst von Übergangswiderständen durch schlechtes Anliegen oder durch Oxidation freigehalten werden muß.

Zunächst wird die 2. Ficksche Gleichung mit Hilfe des Ansatzes von Boltzmann

$$\lambda(x,t) = \frac{x}{\sqrt{Dt}} \quad (7)$$

auf eine gewöhnliche Differentialgleichung zurückgeführt:

$$\lambda \frac{dc}{d\lambda} = -2 \frac{d^2c}{d\lambda^2} \quad (8)$$

Führt man nun die Substitution  $\frac{\partial c}{\partial \lambda} = y$  durch, so erhält man  $\lambda y = -2 \frac{\partial y}{\partial \lambda}$  und

daraus die Lösung  $y = A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4}\right)$ , wobei A eine Konstante ist.

Durch Integration über  $\lambda$  erhält man daraus:

$$c(x,t) = A \int_{-\infty}^{\frac{x}{\sqrt{Dt}}} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4}\right) d\lambda + B \quad (9)$$

mit der Integrationskonstanten B. Betrachtet man nun die Randbedingungen und setzt zunächst

$$c(x,t) = \begin{cases} c_1 & \text{für } x < 0 \\ c_2 & \text{für } x > 0 \end{cases},$$

so ergeben sich folgende Zusammenhänge:

1. Fall:  $t \rightarrow 0, x < 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow -\infty$

$$c(x, t) = c_1 = B$$

2. Fall:  $t \rightarrow 0, x > 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow +\infty$

$$A \int_{-\infty}^{\frac{x}{\sqrt{Dt}}} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4}\right) d\lambda + B = c_2$$

$$A * 2\sqrt{p} + B = c_2$$

$$A = \frac{c_2 - c_1}{2\sqrt{p}}$$

Setzt man die so berechneten Konstanten A und B in die Gleichung (9) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} c(x, t) &= c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2\sqrt{p}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{\sqrt{Dt}}} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4}\right) d\lambda \\ &= c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2\sqrt{p}} \left\{ \underbrace{\int_{-\infty}^0 \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4}\right) d\lambda}_{\sqrt{p}} + \int_0^{\frac{x}{\sqrt{Dt}}} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4}\right) d\lambda \right\} \end{aligned}$$

Mit  $\xi = \frac{\lambda}{2}$  gilt schließlich:

$$c(x, t) = \frac{c_2 + c_1}{2} + \frac{c_2 - c_1}{2} \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{Dt}}} \exp(-\xi^2) d\xi}_{\Psi(x, t)} \quad (10)$$

Die Konzentration in der Grenzfläche bleibt konstant gleich der halben Ausgangskonzentration. Eine Fläche parallel zur Grenzfläche mit einer anderen

Konzentration ( $c$ ) wandert von dieser weg. Nach obiger Gleichung ist  $\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

konstant, also:  $x = konst \cdot \sqrt{t}$ , bzw.  $x^2 = konst \cdot t$ , vgl. parabolisches Wachstumsgesetz.

## 2.2. Mechanismen der Diffusion

Die elementaren Metalle weisen im allgemeinen sehr einfache geometrische Verhältnisse in ihren Gittern auf:

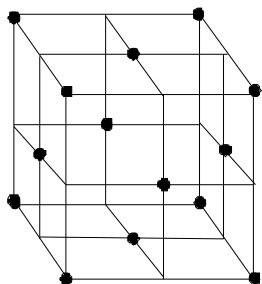


Abb. 2.2.: kubisch-flächen-zentriertes Gitter

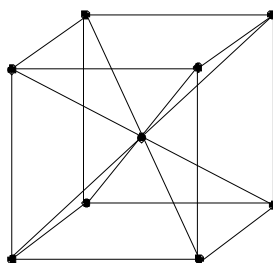


Abb. 2.3.: kubisch-raum-zentriertes Gitter

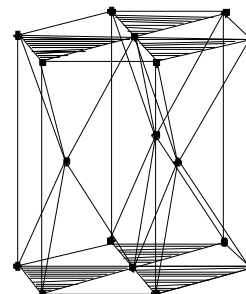


Abb. 2.4.: hexagonales Gitter

In diesen Abbildungen sind die Atome nur als Punkte markiert, man muß sich die Atome jedoch als Kugeln vorstellen, die sich berühren. In dieser Vorstellung eines „idealen“ Gitters besteht kein Platz für eine Diffusion von Atomen. Tatsache ist aber, daß Atome unter bestimmten Bedingungen ihren Platz verlassen können, was man allgemein als Platzwechselreaktion bezeichnet. [03SEI, S. 73f]

### 2.2.1. Leerstellenmechanismus [01HAS]

Dieser Vorgang ist der häufigste Mechanismus der Diffusion in Metallen, da im Festkörper im allgemeinen nur bei einem vorhandenen leeren Nachbarplatz der Platzwechsel eines Atoms möglich ist.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gitterplatz - auf dem sonst ein Teilchen der Atomsorte B - sitzt, leer vorgefunden wird, ist durch

$$c_L(T) = \exp\left(\frac{S_{LB}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{LB}}{kT}\right) \quad (11)$$

gegeben. Dabei ist  $S_{LB}$  die Bildungsentropie einer Leerstelle und  $E_{LB}$  die Bildungsenergie, die pro Leerstelle aufgebracht werden muß.

Also erwartet man für die Sprungwahrscheinlichkeit eines B-Atoms pro Sekunde  $\Gamma_B = c_L v_L$  wobei  $v_L$  die Sprungfrequenz des benachbarten Atoms in die Leerstelle hinein, oder die der Leerstelle selbst darstellt.

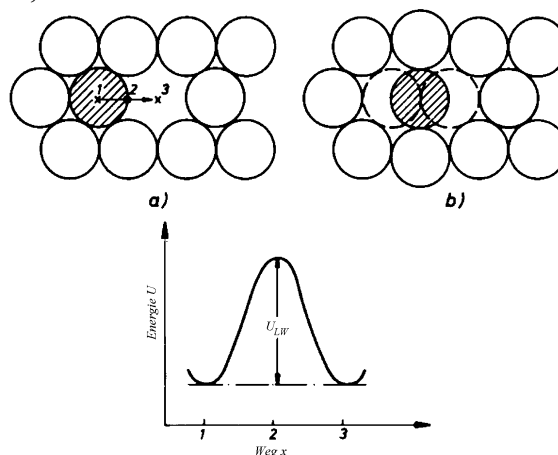


Abb. 2.5.: Veranschaulichung der Wanderungsenergie einer Leerstelle [5BÖH, S87]

Das springende Atom kann sich seinen Durchgang aber nur unter Aufbringung einer Verzerrungsenthalpie  $F_{LW}$  verschaffen, die thermisch entsprechend einem

Boltzmannfaktor aufgebracht wird:  $v_L = v_0 \exp\left(-\frac{F_{LW}}{kT}\right)$

Dabei ist  $F_{LW} = E_{LW} - TS_{LW}$ , wobei  $E_{LW}$  die Leerstellenwanderungsenergie und  $S_{LW}$  die Wanderungsentropie darstellt.

Nach Einstein gilt für den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und

Sprungwahrscheinlichkeit  $D = \frac{a^2}{6} \Gamma$ , wobei  $a$  die Sprungweite ist.

Setzt man nun die oben genannten Bedingungen in diese Gleichung ein, so ergibt sich daraus für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$D_B = D_0 \exp\left(-\frac{E_{LD}}{kT}\right). \quad (12)$$

Dabei ist  $E_{LD}$  die Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung:

$$E_{LD} = E_{LB} + E_{LW}. \quad (13)$$

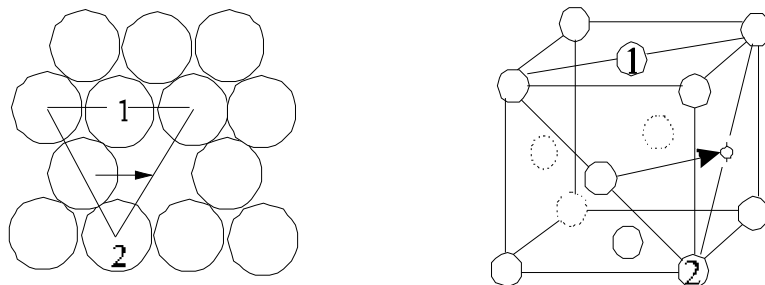


Abb. 2.6.: Die Nachbaratome (1,2) müssen beim Sprung eines Atoms in eine Leerstelle ausweichen [01HAS, S145]

### 2.2.3. Zwischengittermechanismus [05BÖH, S83f]

Im Fall der interstitiellen Lösung ist stets nur ein Bruchteil der Zwischengitterplätze besetzt. Ein interstitiell gelöstes Atom hat daher genügend unbesetzte benachbarte Zwischengitterplätze, so daß es bei Überschreitung der Energiebarriere seinen Platz wechseln kann. (Bsp.: FeC)

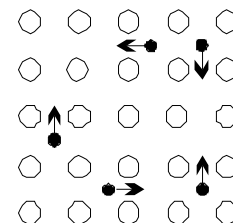


Abb. 2.7.: Zwischengitterdiffusion interstitiell gelöster Elemente [5BÖH, S84]

Im Fall eines Substitutionsmischkristalls ist es möglich, daß die Wanderung der Atome über Zwischengitterplätze stattfindet. Dabei verläßt ein Atom seinen Gitterplatz und diffundiert als Zwischengitteratom, um dann später wieder einen freien Platz im Gitter einzunehmen.

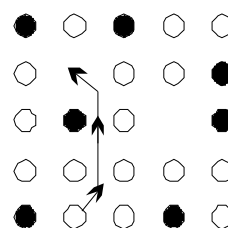


Abb. 2.8.: Zwischengitterdiffusion in Substitutionsmischkristallen [05BÖH, S84]

Dieser Vorgang kann vor allem bei bestrahlungsinduzierter Diffusion auftreten, spielt aber für die normale Diffusion in Metallen keine Rolle.

## 2.3. Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

Um einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten zu berechnen, muß die „Konzentrations - Weg - Kurve“ bekannt sein. Sie kann zum Beispiel durch Messungen mit einer Mikrosonde oder dem EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ermittelt werden. Die Kurve läßt sich aber auch nach der Heumann-Methode aufstellen. Auf beide Methoden wird später eingegangen. Ist der Kurvenverlauf bekannt, so kann der Diffusionskoeffizient, wie im folgenden Kapitel beschrieben, berechnet werden.

### 2.3.1. Matano-Analyse [06MAT,S109-111]

In einer Legierung kann ein Diffusionskoeffizient vorliegen, der konzentrationsabhängig ist, folglich kann die Bestimmung nicht nach den in Kapitel 2.1 beschriebenen Methoden erfolgen. Dieser sog. Interdiffusionskoeffizient wird im Folgenden mit  $\tilde{D}$  bezeichnet. Dabei liegt das Problem vor, daß sich  $\tilde{D}$  aus dem Zusammenwirken individueller Diffusionskoeffizienten (partielle Diffusionskoeffizienten) der Legierungspartner ergibt, auf die im nächsten Kapitel eingegangen wird.

Die 2. Ficksche Gleichung  $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right)$  kann in den meisten Fällen kaum gelöst werden. Sind aber die Anfangs- und Grenzbedingungen durch die Beziehungen

$$\text{bei } t = 0 : c = 1 \text{ für } x > 0 \text{ und } c = 0 \text{ für } x < 0$$

$$\text{und für } x = \pm\infty : \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

gegeben, nimmt die Gleichung unter der Voraussetzung des Boltzmannansatzes

$\lambda(c) = \frac{x}{\sqrt{t}}$  eine praktikable Form an:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( \tilde{D} \frac{dc}{d\lambda} \right) \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung der oben genannten Bedingungen ergibt sich folgende Lösung der Gleichung:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2} \frac{d\lambda}{dc} \int_0^c \lambda dc \quad \text{mit der Bedingung} \quad \int_0^1 \lambda dc = 0. \quad (15)$$

Für den Spezialfall  $t = \text{const.}$  ergibt sich daraus:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c x dc \quad \text{mit der Bedingung} \quad \int_0^1 x dc = 0. \quad (16)$$

Wird also eine Probe, bestehend aus zwei Metallen ausreichender Dicke, für bestimmte Zeitintervalle  $t$  bei einer bestimmten Temperatur geheizt, und ist der Konzentrationsverlauf über die Probe bekannt, so kann der Diffusionskoeffizient  $D$  für jeden Konzentrationswert  $c$  ermittelt werden. Dazu muß sowohl die

Steigung der  $c(x)$ -Kurve  $\frac{dx}{dc}$  als auch der Wert des Integrals  $\int_0^c x dc$  graphisch aus dem Kurvenverlauf ermittelt werden.

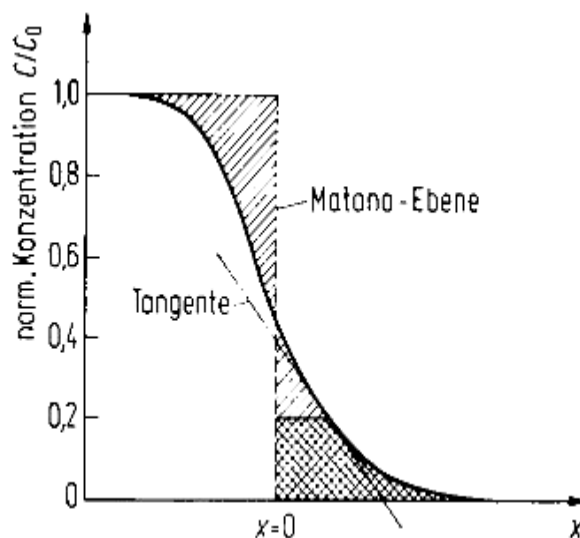


Abb. 2.9.: Matano - Analyse  
zur Bestimmung des  
Interdiffusionskoeffi-  
zienten bei  $c=0,2$   
[01HAS,S.152]

Dabei wird als erstes die Matano-Ebene ( $x=0$ ) festgelegt, die sich aus der

Bedingung  $\int_0^1 x dc = 0$  ergibt. (Die Fläche oberhalb muß gleich der Fläche

unterhalb der Kurve sein). Die Lage der Matano-Ebene kennzeichnet also genau die Stelle der Probe, an der sie so in zwei Hälften geteilt ist, daß gleich viele

Atome aus der einen Hälfte verschwunden, wie in der anderen dazugekommen sind.

Die doppelt schraffierte Fläche in der Abbildung stellt das Integral  $\int_0^c xdc$  dar.

Aus der Steigung der Tangente an den Punkt der Konzentration  $c$  erhält man schließlich den noch fehlenden Wert für  $\frac{dx}{dc}$ .

### 2.3.2. Heumann-Methode [07HEU, S179]

Man kann den Verlauf der  $c(x)$ -Kurve auch annähern, ohne ihn explizit durch Messungen aufzunehmen.

Die Lage der Matano-Ebene erhält man dabei entweder durch Anbringen von Markierungen außerhalb der Diffusionszone, aus denen man den Abstand zur Trennfläche zur Zeit  $t=0$  mißt, oder aus dem parabolischen Wachstumsgesetz bei der Diffusion über verschiedene Zeiten.

Aus den, für die Versuchstemperatur als bekannt vorausgesetzten Löslichkeitsgrenzen der einzelnen Phasen und aus der Wachstumsbreite erhält man das lineare Konzentrationsgefälle. Betrachtet man eine gemessene  $c(x)$ -Kurve, so erkennt man, daß sie durch die Linearisierung des Konzentrationsgefälles in der Mitte des Konzentrationsbereiches am besten angenähert wird. Daher ist es sinnvoll, den Diffusionskoeffizienten für die mittlere Konzentration zu bestimmen.

Für die Mischkristalle auf den Seiten der beiden reinen Komponenten tritt die Schwierigkeit auf, daß man das Konzentrationsgefälle hier nicht mehr genau angeben kann. Es läßt sich jedoch eine obere Grenze für den Diffusionskoeffizienten angeben, indem man die ungefähre Breite der Diffusionszone mit Hilfe geeigneter Ätzmethoden ermittelt.

Die Auswertung der so erhaltenen Kurve erfolgt wieder wie vorher beschrieben nach Matano.

## 2.4. Partielle Diffusionskoeffizienten

### 2.4.1. Kirkendall-Effekt

Hier betrachtet man ein Diffusionspaar A - B mit Massenfluß relativ zur ursprünglichen Grenzfläche, bei dem ein Diffusionspartner schneller diffundiert als der andere.

In einem Mischkristall springen ein A-Atom und ein B-Atom nicht mit derselben Wahrscheinlichkeit in eine benachbarte Leerstelle. Daraus ergibt sich für eine Atomsorte eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit, was wiederum zu einem Leerstellenstrom in die entgegengesetzte Richtung führt.

Aus diesem Effekt kann eine Leerstellenübersättigung folgen, woraus eine Ausscheidung der Leerstellen in Form von Poren folgt.[05BÖH, S.85]

Mit diesem Effekt erklärt sich die Verschiebung der ursprünglichen Grenzfläche, wie sie in der folgenden Abbildung dargestellt ist:

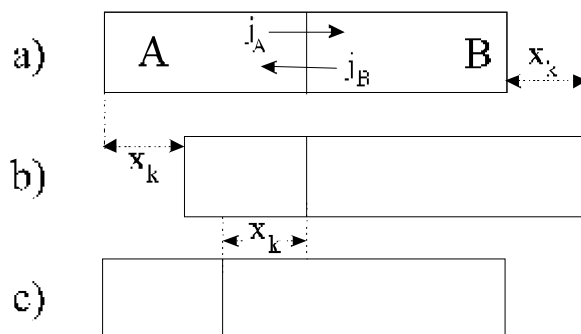


Abb. 2.10.: Kirkendall - Verschiebung der Schweißnaht um  $x_k$ , wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit von A [01HAS, S.153]

Durch Markierung der Grenzfläche mit Hilfe dünner Stäbchen kann der Effekt der Grenzflächenwanderung sichtbar gemacht werden.

Tritt bei einer Legierung der Kirkendall-Effekt auf, so deutet das eindeutig auf eine Diffusion über den Leerstellenmechanismus hin.

### 2.4.2. Darken-Gleichungen [07HEU, S.172]

Um den Kirkendall-Effekt zu erklären, wurden 1947 von Darken erstmals den Diffusionspartnern verschiedene Diffusionskoeffizienten zugeordnet. Es gelang ihm, eine Beziehung zwischen dem nach Matano bestimmten Diffusionskoeffizienten und den partiellen Diffusionskoeffizienten herzustellen. [03SEI, S.129ff]

Für die gesamte Anzahl von Atomen  $M$  einer Komponente, die in der Zeit  $t$  in eine andere hineindiffundiert, gilt, daß sie die Trennfläche passiert haben muß. Daher ergibt sich die Anzahl aus der Beziehung

$$M = D \int_0^t \frac{\partial c}{\partial x} q dt. \quad (17)$$

Dabei ist  $t$  die Diffusionszeit,  $q$  der Querschnitt und  $D = \text{const}$  (weil  $c$  in der Trennfläche konstant ist)

Aus dem parabolischen Wachstumsgesetz ergibt sich für die Zeitabhängigkeit

des Konzentrationsgefälles in der Trennfläche die Beziehung  $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{b}{\sqrt{t}}$ , wobei

$b = \text{const}$ . Daraus folgt für die Anzahl  $M$ :

$$M = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t 2t \quad (18)$$

bzw. für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{1}{2t} \frac{1}{\frac{\partial c}{\partial x}} \int_0^\infty q (c_2 - c) dx \quad (19)$$

Ist dabei  $q$  über den gesamten Diffusionsbereich konstant, so geht diese Beziehung in die von Matano über.

Auch für den Fall unterschiedlicher partieller Diffusionskoeffizienten und damit einer Verschiebung der Trennfläche, liegt der Nullpunkt in der ursprünglichen Trennebene; der Diffusionsstrom hat dort sein Maximum.

Analog zu den oben aufgeführten Beziehungen ergeben sich für Komponenten A und B:

$$M_A = D_A \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t 2t \quad (18a)$$

$$M_B = D_B \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t 2t \quad (18b)$$

$$D_A = \frac{1}{2t} \frac{1}{\frac{\partial c}{\partial x}} \int_0^\infty q(c_2 - c) dx \quad (19a)$$

$$D_B = \frac{1}{2t} \frac{1}{\frac{\partial c}{\partial x}} \int_{-\infty}^0 q(c - c_1) dx \quad (19b)$$

Daraus lassen sich die partiellen Diffusionskoeffizienten für die Schweißnahtkonzentration berechnen.

Setzt man  $c_1=0$  und  $c_2=1$ , so erhält man über Flächenbetrachtungen die Darken-Gleichungen:

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A \quad (20)$$

$$(D_A - D_B) \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\Delta}{2t}$$

$N_A, N_B$ : Molenbrüche;  $\frac{\partial N}{\partial x}$ : Gefälle der Molenbrüche;  $\Delta$ : Abstand Matano - Schweißnahtebene

Die Gleichungen (19a) und (19b) sind allgemein anwendbar. Man kann durch sie beispielsweise feststellen, ob eine Komponente an der Diffusion teilnimmt oder nicht.

Durch die unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten kann auf der Seite des Elements mit dem höheren Diffusionskoeffizienten Löcherbildung einsetzen, was dazu führt, daß die Matano-Auswertung fehlerhaft wird.

## 2.5. Diffusion über mehrere Phasen [08HEU, S151ff]

Bisher wurde die Diffusion nur über eine Phase betrachtet. Die Verhältnisse ändern sich bei der Diffusion über mehrere Phasen nicht wesentlich. Hier muß nur zusätzlich zu den bereits gestellten Bedingungen gelten, daß die Phasenreaktionen genügend schnell ablaufen müssen, um zu garantieren, daß die

Diffusion nicht gehemmt wird. Es muß also sichergestellt sein, daß die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, was durch genügend lange Zeiten realisiert wird.

Die folgende Abbildung zeigt schematisch den Verlauf einer  $c(x)$ -Kurve mit den Mischkristallen  $\alpha$  und  $\delta$  auf Seiten der reinen Komponenten, bzw. den Phasen  $\beta$  und  $\gamma$ .

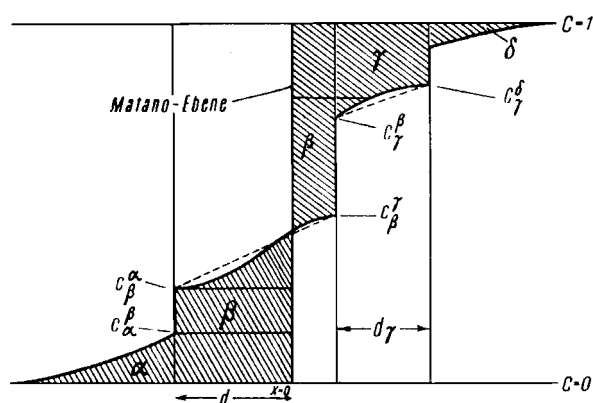


Abb. 2.11.: Schema einer  $c(x)$ -Kurve bei Diffusion über mehrere Phasen [07Heu, S.178]

Eine solche Kurve läßt sich, falls die nötigen Bedingungen erfüllt sind, wie bei einer einphasigen Diffusion nach Matano auswerten:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_{c_1}^{c_2} x dc \quad (21)$$

Dabei muß die Kurve an jeder Stelle differenzierbar und integrierbar sein, was nach W. Jost [09JOS] für eine  $c(x)$ -Kurve bei mehrphasiger Diffusion auch an den Sprungstellen zutrifft.

Daher ist es möglich, für jede Konzentration den auf die Matano-Ebene bezogenen Diffusionskoeffizienten zu berechnen, die dabei entweder in einer Phase oder an einer Phasengrenze liegen kann. Sie wird, wie auch bei der einphasigen Diffusion, durch Flächengleichheit ober- und unterhalb der Kurve festgelegt.

Die Auswertung nach Matano liefert hier einen Überblick über die Diffusionskoeffizienten in den einzelnen Phasen. Dazu wird die mittlere Phasenbreite gemessen, das Konzentrationsgefälle in den Phasen linear gesetzt und daraus die mittleren Diffusionskoeffizienten berechnet. Durch die Linearisierung des Konzentrationsverlaufs innerhalb der einzelnen Phasen wird die wirkliche Kurve natürlich nur approximiert, und es ergibt sich ein mit

Fehlern behafteter Wert. Daher ist es auch nicht notwendig, die Änderung des Atomvolumens mit der Konzentration zu beachten.

Es ist auch hier zweckmäßig, den Diffusionskoeffizienten für die mittlere Konzentration der betreffenden Phase zu bestimmen, da, wie in der Abbildung zu erkennen ist, die Steigung des linearen Konzentrationsgefälles mit der wahren  $c(x)$ -Kurve dort am besten übereinstimmt.

So ergibt sich zum Beispiel für den Diffusionskoeffizienten der  $\gamma$ -Phase:

$$\tilde{D} = \frac{1}{2t} \frac{d\gamma}{c_{\gamma}^{\delta} - c_{\gamma}^{\beta}} \int_1^{\frac{1}{2}(c_{\gamma}^{\delta} + c_{\gamma}^{\beta})} x dc \quad (22)$$

([07HEU, S.178f.])

Auch bei der Diffusion über mehrere Phasen tritt eine - unter Umständen beträchtliche - Wanderung der Schweißnahtfläche auf. Es lassen sich also die partiellen Diffusionskoeffizienten wie vorher nach den Darken-Gleichungen für die Konzentration der Schweißnahtfläche berechnen.

## 2.6. Kontrollfragen zu Kapitel 2

- Was ist Diffusion?
- Was sagen die Fickschen Gesetze aus?
- Welche Bedingungen müssen für die Anwendung der 2. Fickschen Gleichung erfüllt sein?
- Wie erhält man das parabolische Wachstumsgesetz?
- Welche Diffusionsmechanismen gibt es und wo spielen sie eine Rolle?
- Wie berechnet man konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten?
- Was ist der Kirkendall-Effekt?
- Was versteht man unter Lochbildung?
- Was ist die Bedeutung der Darken-Gleichungen?
- Wie führt man eine Matano-Analyse durch?
- Was versteht man unter der Heumann-Methode?

### 3. Untersuchungsmethoden der Mikrostruktur

In diesem Kapitel werden Möglichkeiten beschrieben, die für die Untersuchung der Diffusionsproben angewendet werden können.

Es besteht eine Fülle von Methoden zur Untersuchung der Mikrostruktur, deren Ziel die Analyse der Atomart, der Phasenstruktur oder auch des Gefüges sein kann. Hier wird aber nur auf diejenigen eingegangen, die im Rahmen der Arbeit von Bedeutung sind. Für den geplanten Versuch wird zur Analyse der Proben das Rasterelektronenmikroskop JSM - 25S und das EDX verwendet.

#### 3.1. Die Elektronenmikroskopie

Bereits 1940 begann die Entwicklung von TEM (transmission electron microscop) und SEM (scanning electron microscop) Instrumenten. Trotz der Tatsache, daß beide Mikroskope ähnlichen optischen Aufbau haben, bleibt die Funktionsweise und die Art der Informationen doch unterschiedlich.

Um 1970 wurde damit begonnen, die Möglichkeiten der beiden Instrumente zu kombinieren, woraus das sog. scanning transmissionelectron microscop (STEM) entstand. Dieser Name wurde jedoch weitgehend durch den Begriff des analytical electron microscop (AEM) verdrängt. [10CAH, S.152]

##### 3.1.1. Grundprinzipien der Funktionsweise eines Elektronenmikroskops [10CAH, S.153ff.]

Unabhängig vom Typ des AEM bleibt die prinzipielle Funktionsweise gleich. Durch Ablenkspulen wird ein gebündelter Strahl rasterförmig über die Probe geleitet, um daraus ein Bild zu produzieren. Hält man den Strahl auf einer Stelle fest, kann eine Mikroanalyse durchgeführt werden. Diese Wirkungsweise entspricht der eines SEM. Es ergeben sich aber grundsätzliche Unterschiede zwischen der Wechselwirkung von Elektronen und Probe bei der Untersuchung einer dünnen Probe mit einem AEM und der einer größeren Probe mit einem SEM.

In der folgenden Abbildung sind schematisch die aus der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe entstehenden Signale dargestellt, die in Detektoren aufgefangen und anschließend, z.B. auf dem Schirm einer Kathodenstrahlröhre, zu einer Abbildung zusammengesetzt werden können.

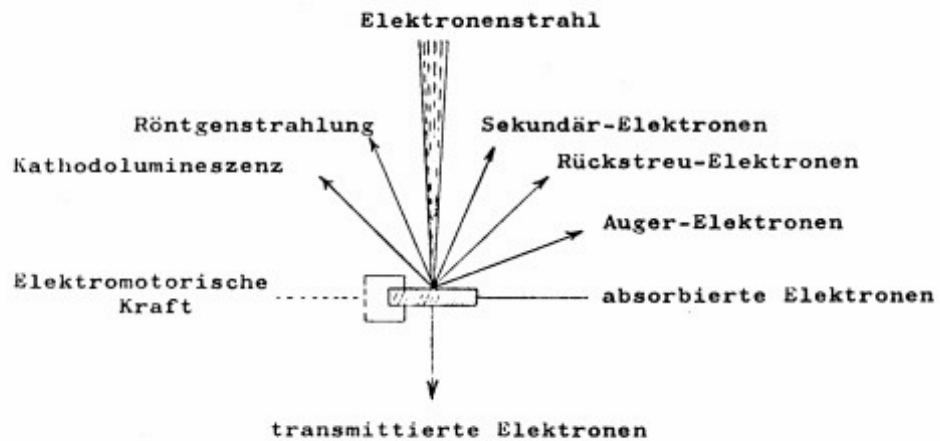


Abb. 3.1.: Informationen aus der Probe [11REM]

Jede dieser Informationen ist in bestimmter Weise für die weitere Analyse der Probe von Bedeutung. Auf einige der Signale wird nun speziell eingegangen.

Sekundärelektronen:

Die Sekundärelektronen sind schwach gebundene Elektronen aus der äußeren Hülle der Atome in der Probe mit Energien  $\leq 50$  eV. Sie werden beim SEM für die Herstellung der Bilder verwendet. Auch beim AEM können diese Elektronen Anwendung finden, um Oberflächeninformationen aus der Probe zu erhalten.

Rückstreuelektronen:

Sie werden ebenfalls im SEM verwendet. Es handelt sich hierbei um Elektronen mit Energien  $\geq 0,5 E_0$ , die die Oberfläche der Probe nach elastischen oder inelastischen Streuprozessen verlassen. Im AEM kann aus diesen Elektronen ein Bild der Probenoberfläche gewonnen werden, bei dem man Bereiche unterschiedlicher Orientierung oder unterschiedlicher durchschnittlicher Atomzahl erkennen kann.

„Die Intensität der Rückstreuelektronen nimmt mit der Ordnungszahl  $Z$  der streuenden Atome zu.“ [12HOR, S.166]

Röntgenstrahlung:

Die Röntgenstrahl - Spektroskopie ist von den verschiedenen Möglichkeiten, die das AEM bietet, die meist genutzte und aussagekräftigste Art der Untersuchung. Die von der bestrahlten Fläche der Probe ausgesendeten Röntgenstrahlen werden detektiert, um aus ihnen quantitative Informationen über die Zusammensetzung der Probe zu erhalten.

### 3.1.2. Das Rasterelektronenmikroskop JSM - 25S [11REM]

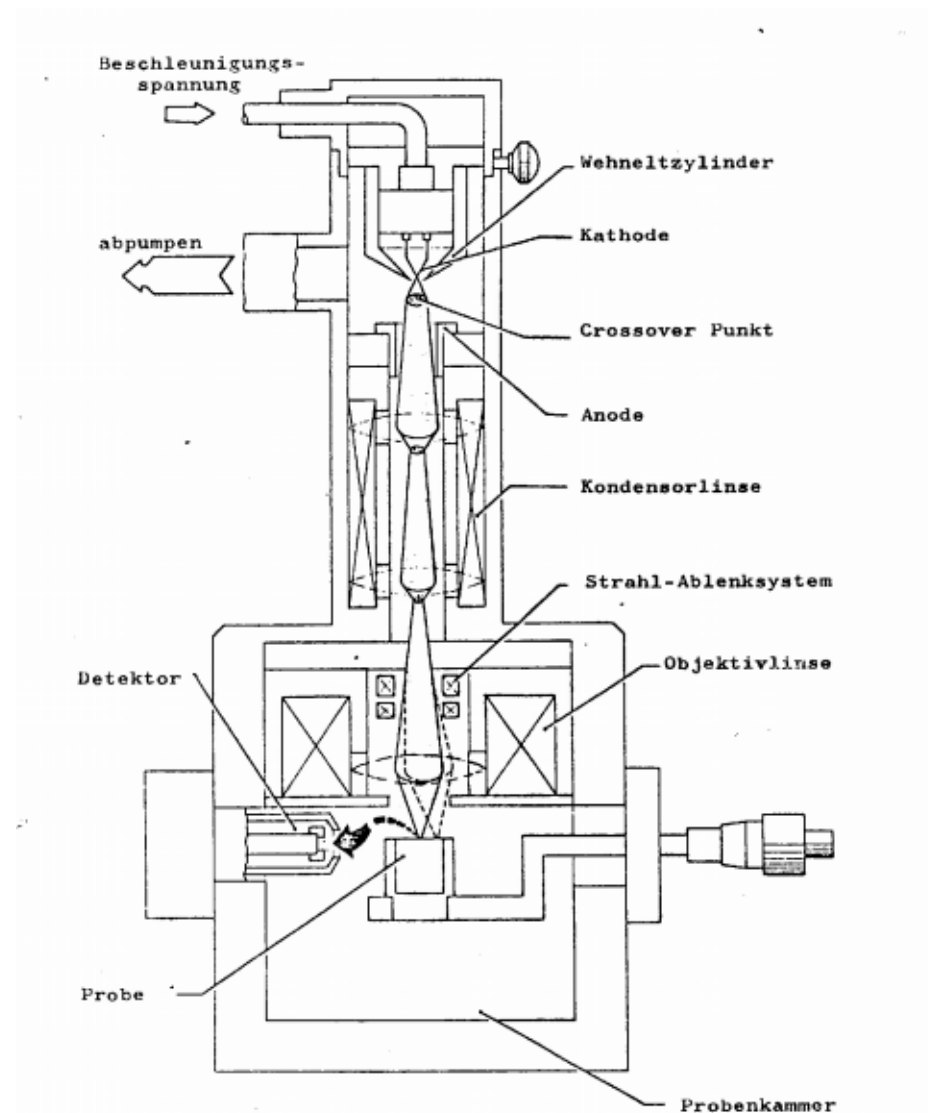


Abb. 3.2.: Arbeitsprinzip des JSM - 25S[11REM, S.2]

Im Elektronenmikroskop werden Elektronen unter Hochvakuum aus der Raumladungswolke eines beheizten Wolframdrahtes gelöst, mit einer

Elektronenkanone beschleunigt und anschließend gebündelt. Am ersten Fokussierungspunkt (Crossover) liegt als Vorstufe des Elektronenstrahls ein loses Strahlenbündel vor. Dieses wird fokussiert und trifft dann auf die Probe. Die Helligkeit dieses Strahls ist durch das lockere Strahlenbündel, das durch die Beschleunigungsspannung verändert werden kann, festgelegt. Bei genügend großer Helligkeit kann die Auflösung durch die Veränderung der Bündelung des Elektronenstrahls auf einen kleineren Durchmesser verbessert werden. Durch Ablenkspulen bewegt sich der Elektronenstrahl rasterartig über die Probe. Die ausgelösten Signale ( Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen, etc. wie oben beschrieben) ändern sich dabei mit den Veränderungen der Probenoberfläche, bzw. mit der Zusammensetzung der Probe. Durch die Wiedergabe dieses qualitativen Unterschieds der Signalintensität (hell / dunkel) entsteht das Bild auf dem Schirm.

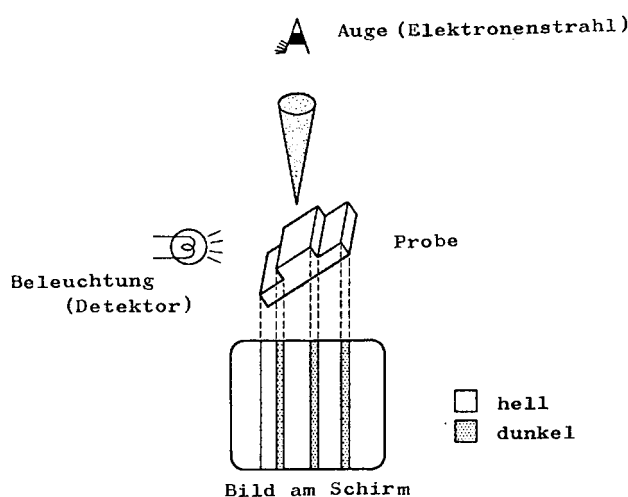


Abb. 3.3.: Kontrast des Rasterbildes [11REM, S.4]

Bei Bildern, die mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen werden, muß beachtet werden, daß der Kontrast des Sekundärelektronenbildes nicht mit dem eines lichtoptischen Bildes übereinstimmen muß. Der Grund dafür ist die Abhängigkeit des Kontrastes von Schwankungen im Signal der Sekundärelektronen, das von der Probe ausgeht, und durch die Oberflächenbeschaffenheit derselben wesentlich beeinflusst wird. Außerdem wirken die aufgenommenen Bilder so, als würden sie aus der Richtung des Elektronenstrahls beobachtet und vom Detektor aus beleuchtet.

Als wesentlicher Vorteil des Rasterelektronenmikroskops wird oft die große Tiefenschärfe aufgeführt, die verglichen mit der des Lichtmikroskops bei gleicher Vergrößerung mehrere 100 mal größer ist, und sich auch bei steigender Vergrößerung nicht wesentlich verringert.

Daher können feinstrukturierte, dreidimensionale Oberflächen bei sehr hohen Vergrößerungswerten betrachtet werden.

## 3.2. Das EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) [13EDX]

### 3.2.1. Röntgenstrahlung

Die Elektronen von Atomen befinden sich in Schalen um den Atomkern angeordnet. Wird ein Elektron aus einer inneren Schale des Atoms entfernt, so wird das entstandene Loch durch den Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale unter Emission von

Röntgenstrahlung aufgefüllt.

Die Energie, die ein Elektron an seine Schale bindet, ändert sich mit zunehmender Ordnungszahl des jeweiligen Elements und mit der Entfernung der Schale vom Atomkern.

Für den Übergang eines Elektrons von einer höheren in eine niedrigere Schale

entspricht die Energie der emittierten Röntgenstrahlung der Differenz aus den Energieniveaus der beiden Schalen.

Falls die Energieniveaus der Schalen der Atome eines Elements bekannt sind, kann also anhand der von ihm ausgestrahlten Röntgenstrahlung das jeweilige Element identifiziert werden.

Die Schalen um den Atomkern werden der Reihe nach von innen nach außen mit K-, L-, M-Schale, usw. bezeichnet.

Entsprechend nennt man die emittierte Röntgenstrahlung nach der Schale, in der die Lücke aufgefüllt wurde. Zur weiteren Kennzeichnung wird die

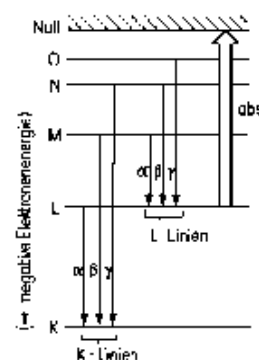


Abb. 3.4.: Niveauschema für Röntgenübergänge [14MAY, S.178]

Röntgenstrahlung durch die Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  beschrieben, abhängig davon ob das Elektron eine, zwei oder drei Schalen entfernt war.

Jede emittierte Röntgenstrahlung repräsentiert also ein bestimmtes Element und den Übergang zwischen zwei bestimmten Energieniveaus innerhalb eines Atoms.

Dieser Zusammenhang soll mit der folgenden Abbildung nochmals veranschaulicht werden.

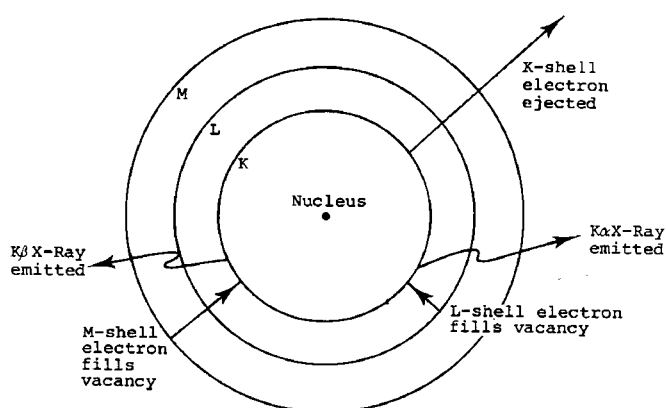


Abb. 3.5.: Aussendung von Röntgenstrahlung, dargestellt am Beispiel des Bohr'schen Atommodells [13EDX]

### 3.2.2. Röntgenspektren

Die beiden wichtigsten Methoden zur Messung von Röntgenspektren sind einerseits die Beobachtung von Röntgeninterferenzen an Kristallgittern (WDX: Wellenlängendispersive Röntgenanalyse), und andererseits die Messung der Energie der von der Röntgenstrahlung durch Photoeffekt ausgelösten Elektronen (EDX: Energiedispersive Röntgenanalyse). [14MAY, S.176]

Beim EDX ist also die zweite Methode von Bedeutung:

Die Röntgenstrahlen treffen hier auf einen Halbleiterdetektor ( Si(Li) ). Das anschließend vom Detektor ausgesendete Signal wird verstärkt und digitalisiert, und schließlich in spektrale Informationen über Röntgenstrahlenergie und Intensität umgewandelt.

Auf diese Weise wird für einen Bereich der Probe Röntgenstrahlung verschiedener Energie in einem Spektrum dargestellt, wobei die Countrate der Röntgenstrahlen gegen deren Energie aufgetragen ist.

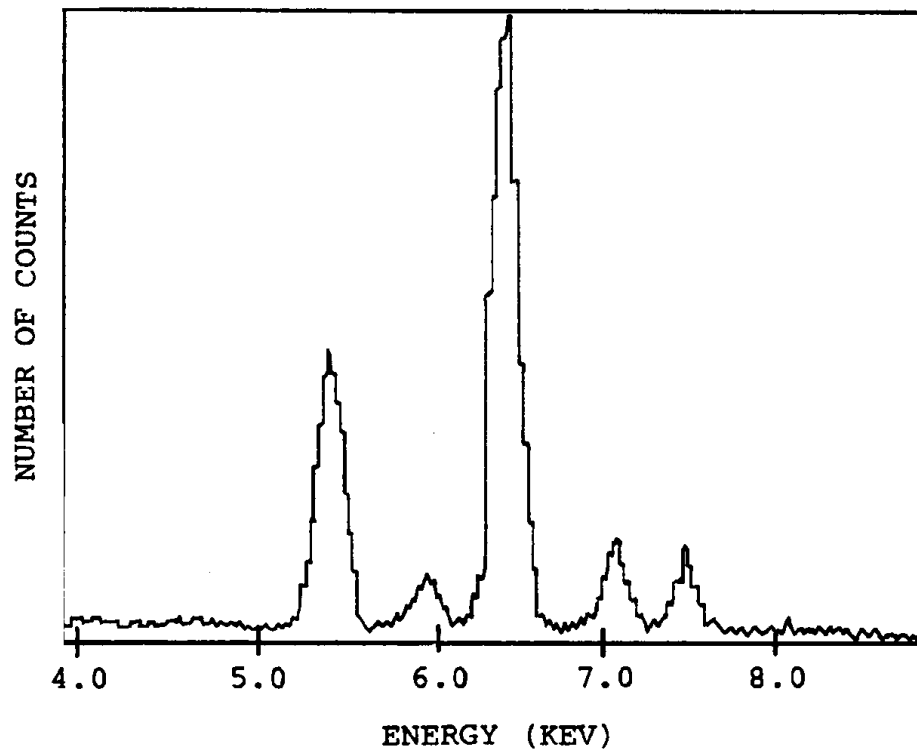


Abb. 3.6.: typisches Spektrum einer EDX - Messung [13EDX]

In einem derartigen Spektrum stellt die Höhe eines Peaks bei einer bestimmten Energie die Zahl der Röntgenquanten dar. Die Intensität eines Peaks ist näherungsweise proportional zum Gewichtsanteil des betreffenden Elements in der vorliegenden Legierung.

### 3.3. Kontrollfragen zu Kapitel 3

- Wie funktioniert ein Elektronenmikroskop?
- Welche Signale entstehen bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe?
- Welche Informationen können aus den verschiedenen Signalen gewonnen werden?

- Was ist ein Rasterelektronenmikroskop?
- Wie ist die Funktionsweise beim EDX?
- Was sind Röntgenspektren und wie kann man sie messen?
- Welche Informationen kann man für den hier vorliegenden Versuch aus den aufgenommenen Spektren gewinnen?

## 4. Das System Silber - Zink

Bevor nun auf die eigentliche Versuchsdurchführung eingegangen wird, soll in diesem Kapitel das System Silber - Zink allgemein beschrieben werden, wobei auch Meßergebnisse aus einer bereits bestehenden Arbeit aufgeführt werden, um später einen Vergleich zu eigenen Ergebnissen zu haben.

### 4.1. Das Phasendiagramm

In der folgenden Abbildung ist das Phasendiagramm des Systems Silber - Zink dargestellt.

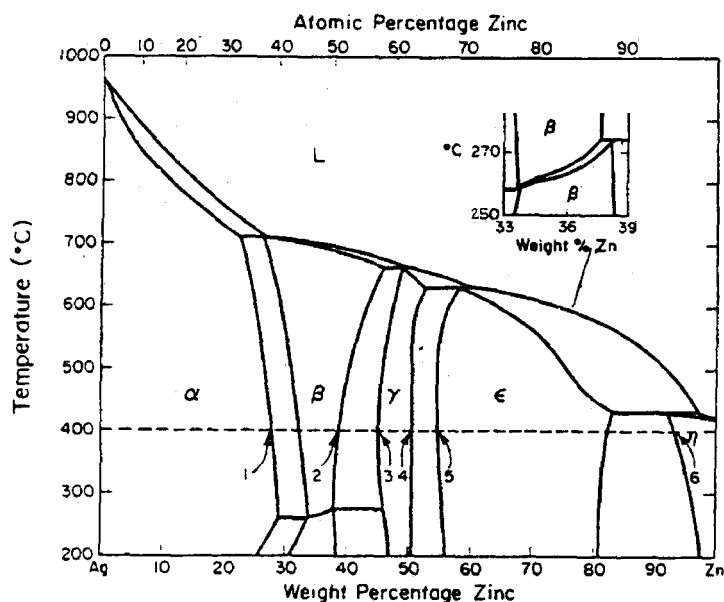


Abb. 4.1.: Phasendiagramm Ag-Zn [15WILL, S.643]

Interessant ist dabei der als gestrichelte Linie markierte Bereich bei 400°C, da der Versuch bei dieser Temperatur durchgeführt werden soll.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Phasengrenzen und über das Molvolumen bei 400°C.

	$\alpha/\beta$	$\beta/\alpha$	$\beta/\gamma$	$\gamma/\beta$	$\gamma/\varepsilon$	$\varepsilon/\gamma$	$\varepsilon/\eta$	$\eta/\varepsilon$
At % Zn	39,0	44,5	5,13	58,5	62,8	66,9	88,0	96,0
Gew.%Zn	27,9	32,7	39,0	46,0	50,6	55,1	81,6	93,6
Position	1		2	3	4	5		6

Tab. 4.1.: Zusammensetzung der Phasengrenzen und Molvolumen bei 400°C [15WIL, S.644]

## 4.2. Diffusion im System Ag- Zn [07HEU]

Die experimentellen Daten in diesem Abschnitt sind alle aus [07HEU] entnommen. Darin wurden jeweils Proben der reinen Metalle zur Diffusion gebracht. Die Ergebnisse sind also mit denen vergleichbar, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erwartet werden.

Nach dem Phasendiagramm (Abb.4.1.) existieren die  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -Phase, sowie ein ausgedehntes  $\alpha$ -Mischkristallgebiet auf der Ag-Seite.

In der o.g. Arbeit traten alle drei Verbindungen auf, und das parabolische Wachstumsgesetz war erfüllt.

Durch Anbringung von Markierungsdrähtchen konnte der Abstand der Matano - Ebene zur Schweißnahtebene festgestellt werden. Dieser entspricht auch der Wanderung der Schweißnahtebene.

Kennt man weiter die Gleichgewichtskonzentrationen für das vorliegende System, so erhält man folgende  $c(x)$ -Kurve mit linearem Konzentrationsgefälle:

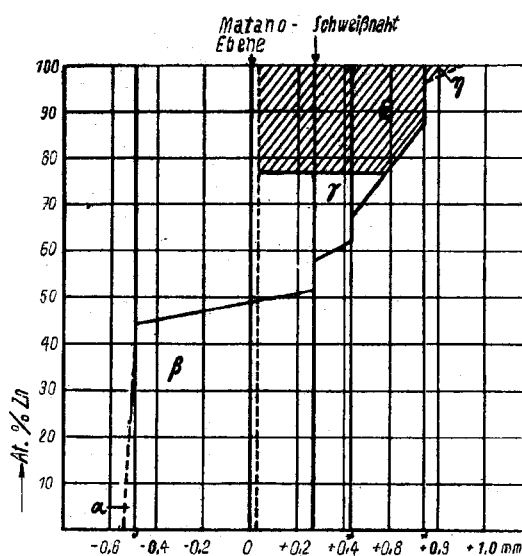


Abb. 4.2.:  $c(x)$ -Kurve im System Ag - Zn (Temperatur: 400°C, Glühzeit: 52h)

Aufgetragen sind hier At% Zn, der Nullpunkt wurde in die Matano - Ebene gelegt. Hierbei fällt auf, daß die Fläche auf der Zn - Seite der Matano - Ebene

nicht wie in Kap. 2.3.1. erläutert genauso groß ist wie die auf der Ag - Seite, sondern vielmehr die auf der Zn - Seite von der  $c(x)$ -Kurve eingeschlossene Fläche größer ist. Die Ebene, die Flächengleichheit gewährleisten würde, liegt bezogen auf die Matano - Ebene um ca. 0,03mm in Richtung der Zn - Seite verschoben.

Der Grund für diese Unstimmigkeit liegt darin, daß die Konstanz des Querschnitts, der für die Matano-Analyse vorausgesetzt ist, auf der Zn - Seite nicht mehr gegeben ist. Die unterschiedlichen Diffusionsströme rufen eine Lochbildung auf der Seite der schneller diffundierende Komponente hervor. Auch in den Ag - Zn - Diffusionsproben ist mit solch einer Lochbildung zu rechnen, woraus sich auch die Abweichung der Flächengleichheit bezüglich der Matano-Ebene erklärt.

Daraus läßt sich schließen, daß die Prüfung auf Flächengleichheit ein Kriterium für die Lochbildung während der Diffusion darstellt.

Da es sich bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten lediglich um eine größenordnungsmäßige Bestimmung handelt, wird auf den oben genannten Effekt bei der Berechnung keine Rücksicht genommen.

Der Fehler, um den der Diffusionskoeffizient deshalb vom wahren Wert abweicht kann bis zu 10% betragen. Dies ist jedoch bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten noch ein sehr geringer Fehler, da angesichts der relativ ungenauen Auswertemethoden (Als Beispiel dafür sei hier das Auszählen der Fläche für die Festlegung der Matano-Ebene auf Millimeterpapier genannt.) nur eine Bestimmung der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten realistisch erscheint..

Die für die Auswertung nach Gleichung 22 aus Kapitel 2 benötigte Fläche wird z.B. durch Auszählen auf Millimeterpapier erhalten, wie in der obigen Abbildung (Abb.4.2.) exemplarisch für die  $\epsilon$ -Phase durch die schraffierte Fläche dargestellt ist.

Die Daten, die in der oben genannten Arbeit erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Phase	Breite in $\text{cm} \cdot 10^2$	$\Delta c$ in %	Fläche * $10^2$	DK in $\text{cm}^2/\text{sec}$
$\beta$	8,0	7,25	2,6	$7,1 \cdot 10^{-8}$
$\gamma$	1,3	4,25	2,3	$1,9 \cdot 10^{-8}$
$\varepsilon$	3,2	21,15	1,6	$6,5 \cdot 10^{-9}$

Tab. 4.2.: Ag-Zn,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $t=52\text{h}$

Mit Hilfe der Darken-Gleichungen (Gl.20) kann man nun noch die partiellen Diffusionskoeffizienten für die gewanderte Schweißnahtebene berechnen. Diese liegt im Silber - Zink - System am Rand der  $\gamma$ -Phase auf der Seite der  $\beta$ -Phase.

A % Zn	$D_{\text{Ag}}$ in $\text{cm}^2/\text{sec}$	$D_{\text{Zn}}$ in $\text{cm}^2/\text{sec}$	$D_{\text{Zn}}/D_{\text{Ag}}$
61	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	4

Tab. 4.3.: partielle Diffusionskoeffizienten

Die hier aufgeführten Werte sind, wie oben schon angemerkt mit großen Fehlern behaftet und können daher nicht als genaue Werte angesehen werden. Sie liefern aber einen Überblick über das Diffusionsverhalten im System Silber - Zink.

## 5. Probenherstellung

In der vorliegenden Arbeit soll der Vorgang der Diffusion am System Silber - Zink beobachtet werden. Zu diesem Zweck wurden Diffusionsproben aus den beiden Materialien hergestellt.

Als Ausgangsmaterial wurden Silber- ( $\varnothing 7,0\text{mm}$ , 99,99%, Goodfellow) und Zinkstäbe ( $\varnothing 12,7\text{mm}$ , 99,5%, Alfa) bestellt.

Des weiteren wurde Edelstahl benötigt, der in der Werkstatt vorhanden war.

Aus dem oben genannten Material wurden die Diffusionsproben hergestellt (vgl. auch Anhang 4).



Abb. 5.1.: Material und fertige Probe

Zunächst wurde aus dem Edelstahl der Probenmantel mit einem Außendurchmesser von 18mm und einem Innendurchmesser von 14,5mm und einer Länge von ca. 25mm angefertigt.

Dieser „Mantel“ um die Probe ist nötig, da Zink und Silber unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten haben und sich die Proben dadurch beim Glühen im Ofen lockern würden, wodurch der Kontakt zwischen den beiden Materialien, der für die Diffusion nötig ist, nicht mehr gewährleistet wäre.

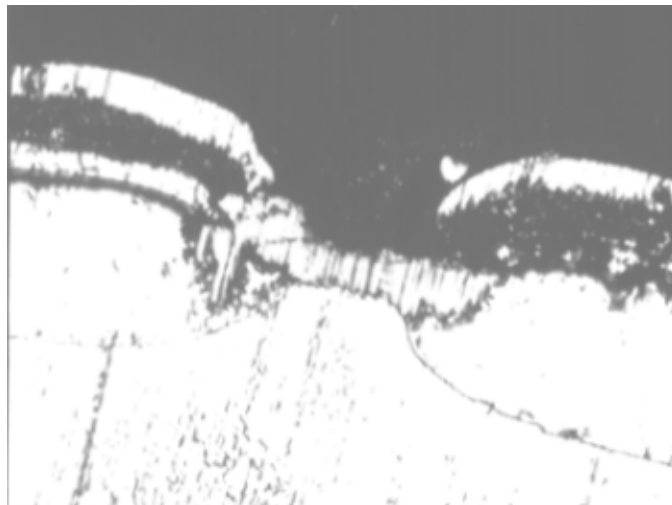
Anschließend drehte man das Zink auf 14,65 mm Außendurchmesser.

Um den Zink - Zylinder nun in den Stahlmantel einzupressen, wurde der Stahl auf ca. 350°C erhitzt und das Zink in flüssigem Stickstoff gekühlt, wobei beide Teile vorher im Ultraschallbad gereinigt wurden.

Der nächste Arbeitsschritt bestand darin, aus dem so erhaltenen Zylinder einen Innendurchmesser von 5,93mm auszudrehen, und das Silber auf den Außendurchmesser 5,96mm zu polieren. Auch diese beiden Teile wurden nach der Reinigung ineinander gepreßt, indem man das Silber vorher in flüssigem Stickstoff kühlte.

Bei der Reinigung des Silbers und des Zinks im Stahlmantel ist zu beachten, daß die Verbindungsfläche zwischen Silber und Zink absolut sauber sein muß, um den Diffusionsvorgang zu ermöglichen.

Daher stellte sich die Reinigung nur mit dem Ultraschallbad als ungeeignet heraus, was sich an dem folgenden Bild erkennen läßt:



*Abb. 5.2.: Diffusion nach 80 min bei 400°C*

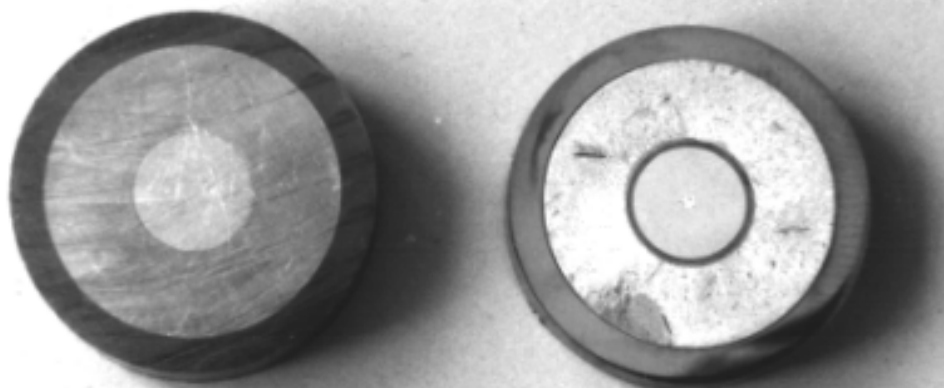
Man sieht hier, daß die einzelnen Diffusionsphasen nicht durchgehend vorhanden sind, was an Rückständen auf der Verbindungsfläche liegen kann.

Als geeignete Reinigungsmittel erwiesen sich

für das Zink:  $90\text{ml H}_2\text{O} + 6\text{ml H}_2\text{O}_2 + 4\text{ml H}_2\text{SO}_4$

und für das Silber:  $25\text{ml H}_2\text{O} + 15\text{ml H}_2\text{O}_2 + 60\text{ml NH}_3$ .

Aus den fertigen Proben, die eine Länge von ca. 2,5cm haben, werden dünnere Scheiben einer Dicke von ca. 5mm abgesägt, mit denen schließlich der Versuch durchgeführt werden kann:



*Abb. 5.3.: fertige Diffusionsprobe und geprüfte Diffusionsprobe*

## 6. Die Probenpräparation

Bevor im nächsten Kapitel der Versuch und die erhaltenen Meßergebnisse vorgestellt werden, wird hier zunächst die Probenpräparation beschrieben.

Für jede Schlifffherstellung müssen, abhängig von der Art der Probe, mehrere Schritte durchgeführt werden. „Ein einwandfreier, zur makro- und mikroskopischen Beobachtung geeigneter Schliff muß eine repräsentative, randscharfe, ebene Fläche des zu untersuchenden Werkstoffes haben, die sein Gefüge eindeutig erkennen läßt und die keine, bei der Herstellung verursachten Veränderungen wie Verformungen, Ausbrüche, Kratzer und Verschmierungen aufweist.“[16PET, S.1]

Bei den hier vorliegenden Ag - Zn - Proben verläuft die Schlifffherstellung über die Präparationsschritte Schleifen, Polieren, Reinigen und Ätzen.

Die Herstellung des Schliffs beginnt hier mit dem Schleifen der Probenoberfläche, wobei eine ca. 0,5 mm dicke Schicht von der Probe entfernt wird. Dies dient dazu, daß einerseits eventuelle Kratzer und Unebenheiten entfernt, und andererseits die späteren Meßergebnisse nicht von den Effekten der Diffusion in der Probenoberfläche verfälscht werden.

Das Schleifen erfolgt nacheinander mit Schleifpapier der Körnung 600 und 800. Anschließend wird die Probe poliert, wobei Diamantsuspension der Körnung  $6\mu$  und  $3\mu$  verwendet wird. Dieser Arbeitsschritt wird erst beendet, wenn die Probenoberfläche ganz blank erscheint.

Anschließend wird die Probe unter Wasser abgespült und im Ultraschallbad von Poliermittelrückständen gereinigt.

Die so fertig polierte Schliffffläche zeigt im allgemeinen kein Gefüge, da das Licht überall gleich reflektiert wird. Um Gefügebestandteile erkennen zu können, müssen sie das Licht mit verschiedener Intensität reflektieren, wobei zur Abgrenzung ein Reflexionsunterschied von mindestens 10% nötig ist. Dies ist unter anderem dann gegeben, wenn die auftretenden Bestandteile verschiedenfarbig sind. [16PET, S.29]

Bei den hier vorliegenden Proben bedeutet dies, daß die einzelnen Phasen verschiedenfarbig sein müssen, um sie später erkennen zu können. Dieser Effekt wird durch Ätzen mit den geeigneten Chemikalien erreicht.

Als geeignete Ätzlösung wird hier ein Gemisch aus Wasser, Wasserstoffperoxid und Ammoniak in der folgenden Zusammensetzung verwendet:

10 ml H<sub>2</sub>O

12,5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

30 ml NH<sub>3</sub>

Die Probe wird in dieser Lösung für 30 sec. angeätzt und anschließend gut mit destilliertem Wasser abgespült.

Die Ätzlösung muß für jeden Versuchstag frisch angesetzt werden.

Für die Verwendung der Chemikalien sind die Informationen der Datenblätter und die allgemeinen Vorschriften zur Benutzung des Chemieraumes zu beachten.

Die Datenblätter für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> liegen der Arbeit als Anlage (Anlage 3) bei.

## 7. Versuchsdurchführung

Der hier beschriebene Diffusionsversuch soll, wie bereits in der Einleitung angemerkt, den Studenten die Theorie der Diffusion, sowie natürlich die Arbeit mit den verschiedenen verwendeten Geräten näherbringen.

Da der Versuch zusammen mit anderen im Rahmen eines Blockpraktikums durchgeführt werden soll, ist er darauf ausgelegt an einem Tag komplett abgeschlossen zu werden.

Der genaue zeitlichen Ablauf wird im nächste Kapitel über den Versuchstag beschrieben.

Der Versuch beginnt damit, den Ofen auf vierhundert Grad zu heizen, was ca. eine dreiviertel Stunde in Anspruch nimmt.

Das EDX muß rechtzeitig, also mindestens einen halben Tag vor der Benutzung mit Stickstoff eingekühlt werden, um zu gewährleisten, daß die Dotierung des Kristalls nicht zerstört wird. Für das Praktikum ist es also ratsam dies schon am Vortag zu erledigen.

Hat der Ofen die Temperatur von 400°C erreicht, wird die Probe für 20 Minuten zum Glühen hineingegeben.

Währenddessen kann im Chemieraum bereits die Ätzlösung angemischt werden, wobei auf den sachgemäßen Umgang mit den Chemikalien zu achten ist.

Nach 20 Minuten Glühzeit wird die Probe aus dem Ofen entfernt und abgeschreckt, um den Diffusionsvorgang zu stoppen.

Anschließend wird, wie bereits im Kapitel über die Probenpräparation beschrieben, die oberste Schicht der Probe durch Schleifen abgetragen und durch anschließendes Polieren eine glatte Oberfläche hergestellt. Die Probe wird nun im Ultraschallbad von Poliermittelrückständen gereinigt und in der vorbereiteten Ätzlösung 30 Sekunden lang angeätzt.

Das so hergestellte Schliffbild kann nun im Rasterelektronenmikroskop angeschaut und die einzelnen Phasenbreiten ausgemessen werden.

Dazu müssen die Praktikanten zuerst in die grundsätzliche Funktionsweise und die Bedienung des Rasterelektronenmikroskops eingewiesen werden.

Um die Probe in den Probenhalter einbauen zu können, wird sie mit einem Klebeplättchen auf einem zylinderförmigen Alu - Probenteller befestigt, der dann in den Probenhalter des Geräts eingebaut werden kann.

Das Gerät wird zum Einbauen der Probe belüftet und anschließend wieder bis zu einem Druck von mindestens  $2 \cdot 10^{-5}$  bar evakuiert. Erst dann darf die

Hochspannung angelegt und der Strom für das Filament hochgeregelt werden.

Ist ein Bild auf dem Schirm zu erkennen, wird eine geeignete Stelle gesucht und soweit vergrößert, daß man die entstandenen Phasen ausmessen kann.

Zu diesem Zweck wird auf dem Bildschirm ein Millimetermaßstab angebracht, mit dem man die Phasenbreiten relativ einfach bestimmen kann. Je nach gewählter Vergrößerung ist auf dem Bildschirm ein Maßstab abgebildet, so daß man mit Hilfe der dazu am Bildschirm angelegten Legende die abgemessenen Werte später in  $\mu\text{m}$  umrechnen kann.

Von jeder Phase werden so drei verschiedene Werte an verschiedenen Stellen aufgenommen, um einen Mittelwert der Phasenbreiten zu erhalten.

Sind alle drei Phasen ausgemessen worden, kann man die Probe wieder ausbauen.

Der oben beschriebene Vorgang

Glühen  $\rightarrow$  Präparieren  $\rightarrow$  Phasenbreiten ausmessen

wird noch zweimal wiederholt, wobei beim zweiten Durchlauf die Glühzeit 30 Minuten und beim dritten Durchlauf 80 Minuten beträgt.

Die Zeit während des zweiten Heizdurchgangs wird genutzt um nochmals auf die Theorie der Diffusion und die daraus zu erwartenden Meßergebnisse einzugehen.

Die 80 Minuten beim letzten Glühen liegen zeitlich günstig für eine Mittagspause und sie können je nach Wunsch der Praktikanten und des Betreuers

gleich dazu genutzt werden, die Funktionsweise und die Bedienung des EDX, bzw. des dazugehörigen Auswerteprogramms besprochen werden.

Der letzte Teil des Versuchs besteht nun darin, eine Konzentrations - Weg - Kurve aufzunehmen.

Dazu bleibt die Probe im Rasterelektronenmikroskop eingebaut und das EDX wird eingeschaltet. Am Computer startet man das Auswerteprogramm (C:\ISL\ISL2) und stellt die Zeit ein, die für die Messung eines Spektrums verwendet werden soll. Vorgegebener Wert ist hier vom Programm aus 100 Sekunden, es hat sich jedoch aus mehreren Messungen ergeben, daß eine Zeit von 50 Sekunden völlig ausreicht, um sinnvolle Ergebnisse zu erzielen und die Untergrundstrahlung klein gegenüber der gewünschten Strahlung zu halten.

Aufgenommen werden die einzelnen Spektren, aus denen man später die  $c(x)$ -Kurve ermittelt, an einer Linie entlang über alle Phasen. Dabei werden im Bereich des reinen Silbers, bzw. des reinen Zinks jeweils drei etwa äquidistante Punkte ausgewählt und in jeder der drei Mischphasen ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) fünf Meßpunkte gleichmäßig über die Phase verteilt.

An jeder dieser Stellen wird eine Punktmessung ausgeführt. Dazu muß auf der Konsole des Elektronenmikroskops von Vollbild auf Punkt umgeschaltet werden, wodurch der Elektronenstrahl auf einen Punkt fokussiert und damit die Messung genauer wird. Im Programm kann dann anschließend die Messung gestartet werden.

Es ist darauf zu achten, daß bei allen Messungen die Countrate in etwa konstant bei ca. 2000 counts/s liegt. Würde die Countrate zwischen den einzelnen Messungen zu stark variieren, ergäbe es keinen Sinn, die einzelnen Spektren miteinander zu vergleichen und somit wäre eine Auswertung nicht möglich.

Für die Auswertung wird bei jeder Messung der Abstand zum vorhergehenden Meßpunkte festgehalten und aus den einzelnen Spektren die Peakfläche des Silber-peaks und die des Zink- $K_{\alpha}$ -peaks ermittelt.

Beim Silber - Peak wird hier die komplette Fläche betrachtet, da die einzelnen Peaks ( $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta 1}$ ,  $L_{\beta 2}$ ,  $L_{\gamma}$ ) nicht zu trennen sind. (vgl. Abb.8.1.)

Nach jeder Messung wird das Spektrum ausgedruckt, um den Studenten die Möglichkeit zu geben, auch später den Verlauf der Messungen nachvollziehen zu können und nicht nur über eine Ansammlung von Zahlen zu verfügen. Außerdem wird ein Photo von dem betrachteten Gebiet der Probe für jeden Praktikanten gemacht.

## 8. Die Meßergebnisse

In der Vorbereitungsphase zu diesem Praktikumsversuch wurden mehrmals Messungen durchgeführt, wie sie auch später von den Praktikanten realisiert werden sollen. Die Ergebnisse aus diesen Versuchsdurchgängen sind in diesem Kapitel zusammengefaßt.

Die Messungen wurden jeweils an zwei Proben vorgenommen, die, wie in Kap. 5 beschrieben, hergestellt wurden. Die Proben werden hier zur Unterscheidung mit Probe I bzw. II bezeichnet.

Zu beachten ist hierbei noch, daß die Heizintervalle bei beiden Proben unterschiedlich lang waren:

Probe I: 20 min. → 40 min. → 120 min.

Probe II: 20 min. → 30 min. → 80 min.

Außerdem wurden bei der Probe I die Phasengrenzen unter dem Lichtmikroskop und nicht unter dem Rasterelektronenmikroskop ausgemessen.

Da der Versuch im Praktikum komplett mit dem Rasterelektronenmikroskop (wie bei Probe II) durchgeführt werden soll, wurden die oben angegebenen kürzeren Zeiten gewählt, um zu vermeiden, daß der Versuch die zeitlichen Schranken eines Praktikumstages sprengt. Der größere Zeitaufwand bei der ausschließlichen Verwendung des Rasterelektronenmikroskops kommt vom Probeneinbau, bei dem jedesmal die Kammer neu evakuiert werden muß, was natürlich beim Lichtmikroskop wegfällt.

Die im folgenden aufgeführten Meßergebnisse werden mit den Literaturwerten aus Kapitel 4 verglichen.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei den Literaturwerten eine Glühzeit von insgesamt 52 Stunden zu Grunde liegt, was die Meßergebnisse natürlich um vieles genauer werden läßt.

## 8.1. Parabolisches Wachstumsgesetz

Zum Nachweis des parabolischen Wachstumsgesetzes wurden bei beiden Proben nach jedem Heizdurchgang aus drei Meßwerten pro Phase die Mittelwerte der Phasenbreiten ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Probe I:

Heizdauer	Phasenbreite $\beta/\mu\text{m}$	Phasenbreite $\gamma/\mu\text{m}$	Phasenbreite $\varepsilon/\mu\text{m}$
20 min	63,33	8,00	27,67
40 min	120,00	17,33	53,33
120 min	223,33	33,33	100,67

Tab. 8.1.: parabolisches Wachstumsgesetz Probe I

Probe II:

Heizdauer	Phasenbreite $\beta/\mu\text{m}$	Phasenbreite $\gamma/\mu\text{m}$	Phasenbreite $\varepsilon/\mu\text{m}$
20 min	70,8	7,66	35,2
30 min	121,33	16,67	60,1
80 min	216,33	35,33	105,33

Tab. 8.2.: parabolisches Wachstumsgesetz Probe II

Um das parabolische Wachstumsgesetz nachzuweisen trägt man die Phasenbreite gegen die Wurzel aus der Zeit, die geheizt wurde, auf. Dabei muß sich eine Gerade ergeben, deren Steigung nach Gleichung (6)  $\sqrt{2D}$  beträgt. In den folgenden beiden Diagrammen sind die Werte aus den Tabellen dargestellt.

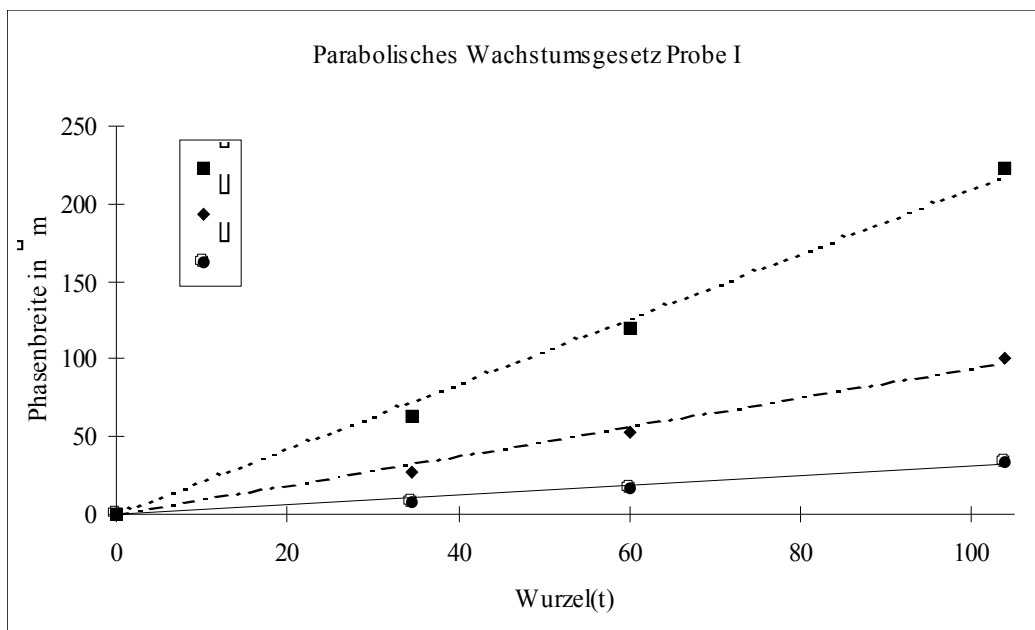


Diagramm 8.1.: Parabolisches Wachstumsgesetz Probe I

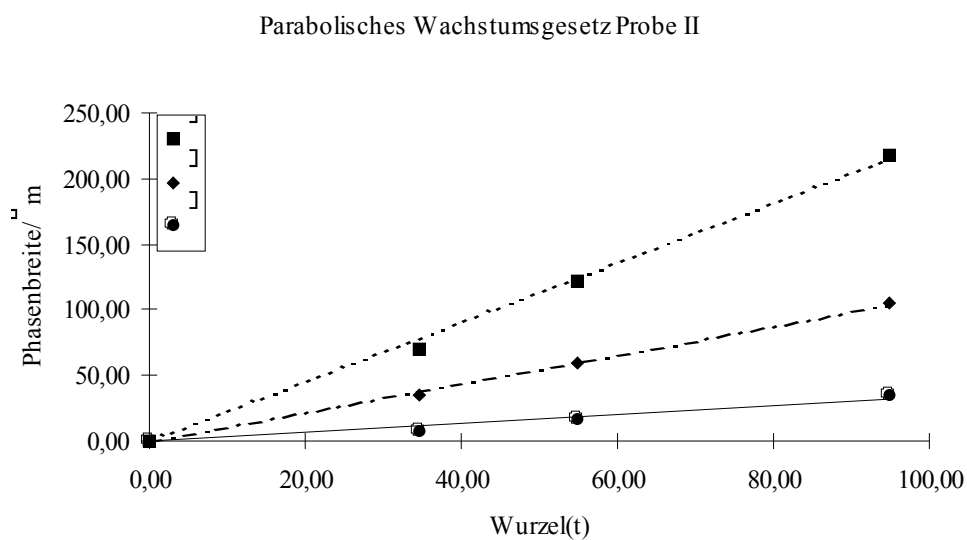


Diagramm 8.2.: Parabolisches Wachstumsgesetz Probe II

Aus den beiden Diagrammen (8.1. und 8.2.) kann man sehr gut erkennen, daß der erwartete lineare Verlauf der Phasenbreite gegen die Wurzel aus der Zeit erfüllt ist. Das parabolische Wachstumsgesetz kann also als gültig betrachtet werden.

Aus dem parabolischen Wachstumsgesetz  $D = \frac{\overline{x^2}}{2t}$  lassen sich mit den

Steigungen der jeweiligen Kurven die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Phasen berechnen. Die Ergebnisse aus dieser Rechnung sind in der folgende Tabelle zusammengefaßt:

	$D_\beta$ [cm <sup>2</sup> /sec]	$D_\gamma$ [cm <sup>2</sup> /sec]	$D_\varepsilon$ [cm <sup>2</sup> /sec]
Probe I	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$0,05 \cdot 10^{-8}$	$0,44 \cdot 10^{-8}$
Probe II	$2,54 \cdot 10^{-8}$	$0,06 \cdot 10^{-8}$	$0,60 \cdot 10^{-8}$

Tab. 8.3.: Diffusionskoeffizienten aus parabolischem Wachstumsgesetz

Die beiden Messungen ergeben reproduzierbare Ergebnisse, die größenordnungsmäßig im Bereich der aus der Literatur erwarteten Werte liegen.

Die beiden Werte der  $\gamma$ -Phase weisen eine große Abweichung (Faktor 38, bzw. 32), von den Literaturwerten (Tab.4.2.) auf, die aus der Matano-Analyse erhalten wurden. (Dasselbe gilt übrigens auch für die Werte, die man erhält, wenn man die Phasenbreiten aus Kap.4. einsetzt.)

Ein Grund dafür können die Diffusionsvorgänge in den anderen Phasen sein, die das Wachstum der  $\gamma$ -Phase und damit den Wert  $D_\gamma$  mit beeinflussen. Das läßt darauf schließen, daß durch das parabolische Wachstumsgesetz nur eine Abschätzung der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten möglich ist.

Weiter ist zu beachten, daß die  $\gamma$  - Phase auf beiden Seiten relativ „unscharfe“ Ränder hat, was das Ablesen der Phasenbreite schwierig macht. Außerdem ist sie die Phase mit der geringsten Breite, was Ablesefehler beim Bestimmen der Phasenbreite mehr als bei den beiden anderen Phasen ins Gewicht fallen läßt.

## 8.2 Die EDX - Messung

### 8.2.1. Die $c(x)$ - Kurve

Mit dem EDX wurden an regelmäßig über die Phasen verteilten Stellen (ca. 5 Punkte pro Phase) Messungen durchgeführt.

Exemplarisch für alle Messungen ist hier das Spektrum einer solchen Messung abgebildet.

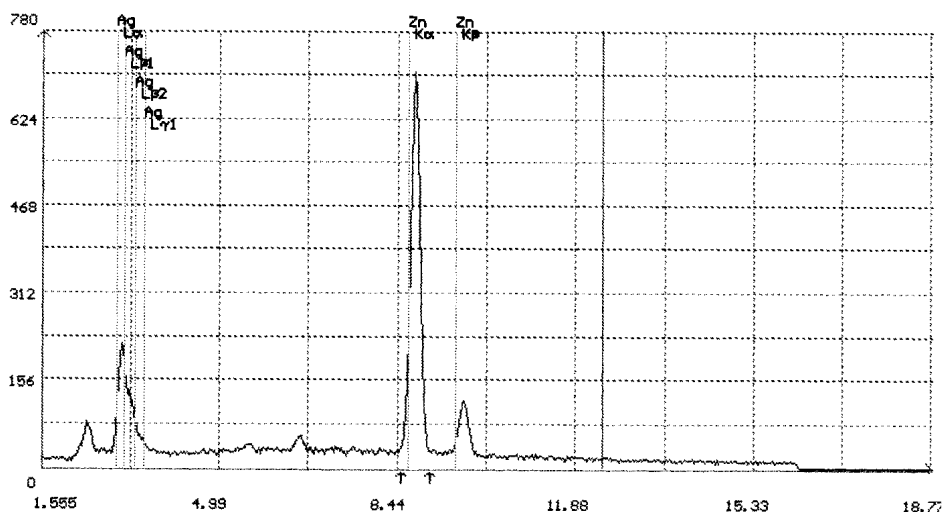


Abb. 8.1.: Probe II - Messung bei 36,04% Ag und 63,96% Zn

Aus den aufgenommenen Spektren wurde, mit Hilfe des zum EDX gehörenden Programms, jeweils die Flächen des Ag - Peaks und des Zn -  $K_{\alpha}$  - Peaks bestimmt.

Zum Ag - Peak ist hier noch zu bemerken, daß der ganze Peak zu dieser Betrachtung herangezogen wird, da die einzelnen Peaks für  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta 1}$ ,  $L_{\beta 2}$ ,  $L_{\gamma 1}$  nicht zu trennen sind. Da die Flächen später zur Berechnung der Konzentrationen ins Verhältnis gesetzt werden, kann so verfahren werden.

Die erhaltenen Zn- und Ag- Peakflächen werden nun um den Untergrund bereinigt. Aus den Meßreihen erkennt man, daß weder für Zink noch für Silber an den Stellen, an denen das jeweils andere Element in reiner Form vorliegt, 0

counts gemessen werden, wie man das eigentlich erwarten würde. Also ermittelt man für die Meßreihe des Zinks aus den Werten der Phase, in der das Silber in reiner Form vorliegt, das Minimum und zieht dieses von den allen Werten ab. Für die Meßreihe des Silbers verfährt man analog.

Anschließend werden die counts von Silber und von Zink für jeden Meßpunkt addiert und ins Verhältnis zu den Peakflächen des Ag - bzw. Zn - Peaks gesetzt. So erhält man die Konzentration von Ag bzw. Zn an der jeweiligen Stelle.

Da die so ermittelten Konzentrationswerte den Gewichtsanteil des jeweiligen Elements widerspiegeln, muß man die Werte noch in At% umrechnen, um später die Matano-Auswertung durchführen zu können. Für diese Umrechnung wurde für Ag die relative Atommasse von 65,38 g/mol und für Zink 107,868 g/mol verwendet[18HAM].

Um die Ortskoordinate des jeweiligen Meßpunkts festzulegen, wurden bei Probe I die Strecken mit dem Lineal am Bildschirm abgemessen. Diese Meßmethode erwies sich als relativ umständlich, da der jeweils letzte Meßpunkt nur sehr ungenau wieder gefunden werden konnte, und außerdem der Lichtpunkt für die Punktmessung und die Probe selbst gleichzeitig verschoben werden mußten, um den neuen Meßpunkt zu erreichen. Dieses Vorgehen bringt selbstverständlich sehr große Fehler in die Messung ein. Die Ergebnisse aus dieser Messung werden hier aber der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

Bei Probe II wurde am Bildschirm des Rasterelektronenmikroskops ein Koordinatensystem angebracht. Dies erleichtert die Messung, da man den Punkt, an dem die Messung ausgeführt werden soll, in den Koordinatenursprung legen kann, und so erstens einen guten Anhaltspunkt zum Finden des nächsten Meßpunkts hat, und man dazu nur die Probe selbst bewegen muß.

Diese Vorgehensweise bei der EDX-Messung wird später auch im Praktikum angewendet werden.

Die Meßwerte, die auf die oben beschriebenen Weisen erhalten wurden, sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt und in Diagrammen dargestellt.

Probe I:

Weg / $\mu\text{m}$	Gew% Ag	Gew% Zn	At% Ag	At% Zn
0	99,16	0,84	98,62	1,38
25	100	0	100	0
50	99,49	0,51	99,17	0,83
75	98,27	1,73	97,18	2,82
135	72,86	27,14	61,93	38,07
195	74,38	25,62	63,77	36,23
255	72,38	27,62	61,37	38,63
285	68,25	31,75	56,57	43,43
315	64,37	35,63	52,27	47,73
323	50,32	49,68	38,04	61,96
331	49,02	50,98	36,82	63,18
339	48,22	51,78	36,08	63,92
347,5	48,05	51,95	35,92	64,08
358	47,11	52,89	35,06	64,94
375	19,36	80,64	12,70	87,30
392	16,66	83,34	10,81	89,19
409	13,92	86,08	8,92	91,08
426	13,68	86,32	8,76	91,24
442,5	13,27	86,73	8,48	91,52
459	12,63	87,37	8,06	91,94
487,5	1,51	98,49	0,92	99,08
516	0	100	0	100
544,5	0,49	99,51	0,30	99,70

Tab. 8.4.: EDX - Meßergebnisse Probe I

Die Werte aus der Tabelle sind in den beiden folgenden Diagrammen aufgetragen. Aus diesen Graphen werden später die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Phasen berechnet.

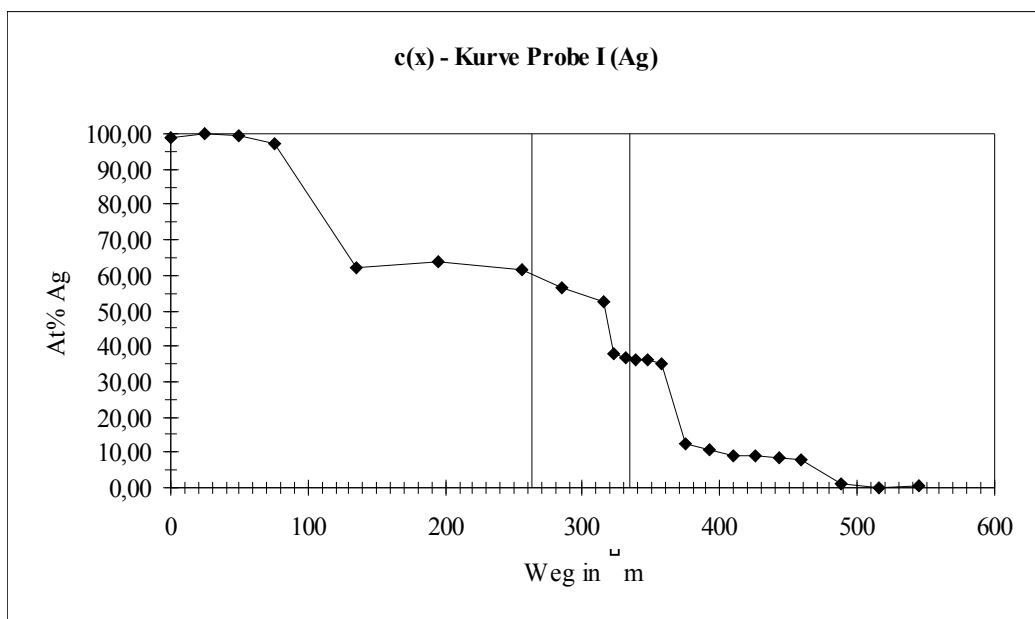


Diagramm 8.3.: Probe I: c(x) - Kurve für Ag

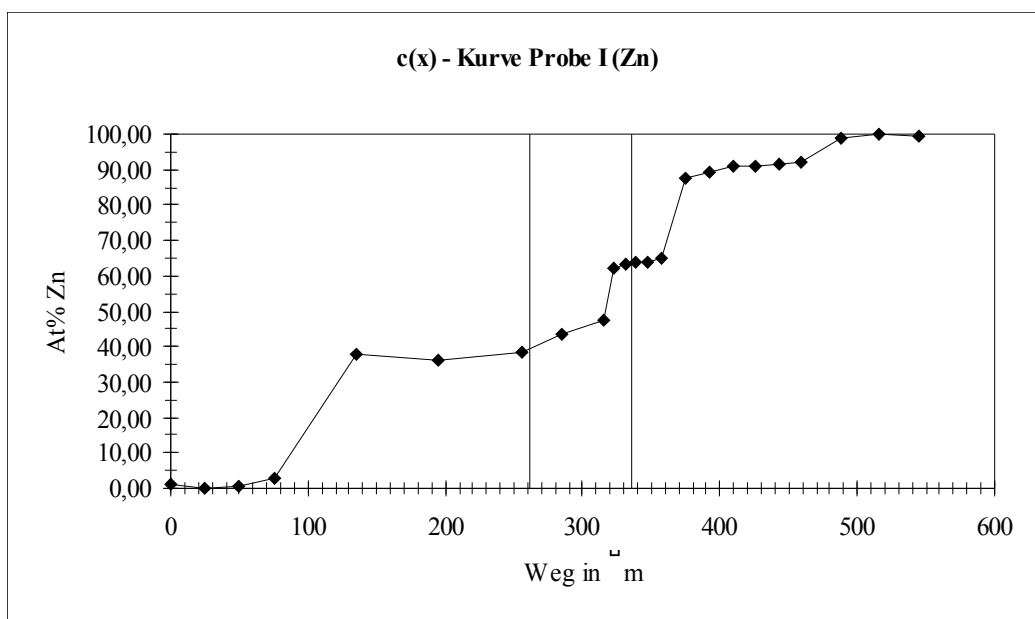


Diagramm 8.4.: Probe I: c(x) - Kurve für Zn

Man erkennt in beiden Diagrammen den stufenförmigen Verlauf, der für die Konzentrations-Weg-Kurven zu erwarten ist.

Die durchgezogene Linie ist die aus der Flächengleichheit ermittelte Matano-Ebene, die gestrichelte ist die Schweißnahtebene.

Probe II:

Weg / $\mu\text{m}$	Gew% Ag	Gew% Zn	At% Ag	At% Zn
0	99,63	0,37	99,39	0,61
50	99,42	0,58	99,04	0,96
120	100	0	100	0
125	95,25	4,75	92,40	7,60
152,5	68,54	31,46	56,90	43,10
190	63,32	36,68	51,13	48,87
252,5	62,45	37,55	50,20	49,80
325	59,85	40,15	47,46	52,54
332,5	53,83	46,17	41,41	58,59
342	52,83	47,17	40,44	59,56
351	52,07	47,93	39,70	60,30
360	49,38	50,62	37,16	62,84
370	46,88	53,12	34,85	65,15
377,5	21,37	78,63	14,14	85,86
402,5	19,40	80,60	12,73	87,27
420	15,90	84,10	10,28	89,72
437,5	14,50	85,50	9,32	90,68
455	15,07	84,93	9,71	90,29
462,5	4,17	95,83	2,57	97,43
502	0	100	0	100
542,5	0,17	99,83	0,11	99,89

Tab. 8.5.: EDX - Meßergebnisse Probe II

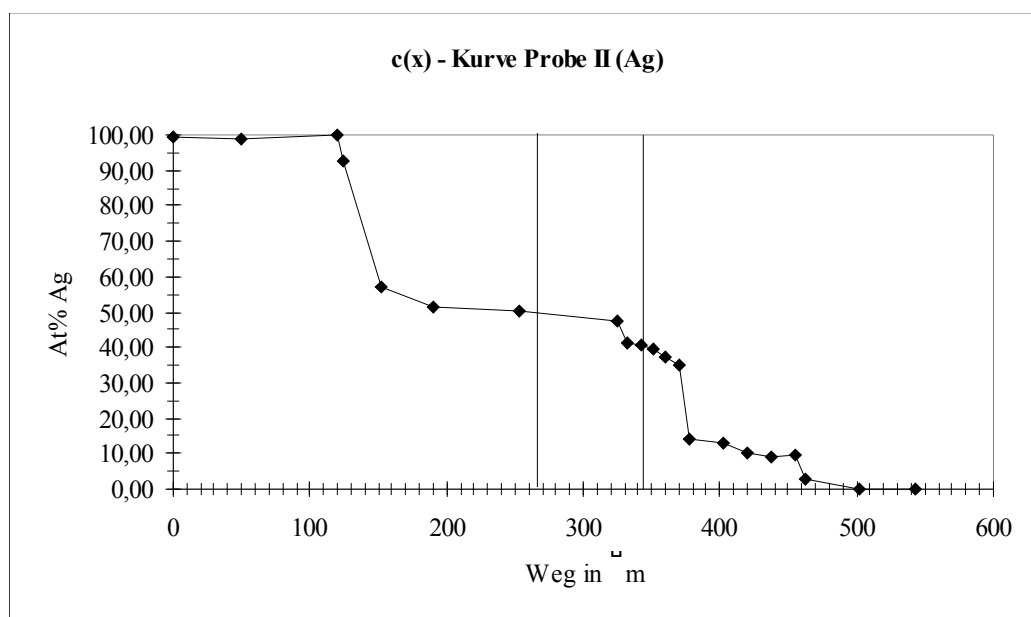


Diagramm 8.5.: ProbeII: c(x) - Kurve für Ag

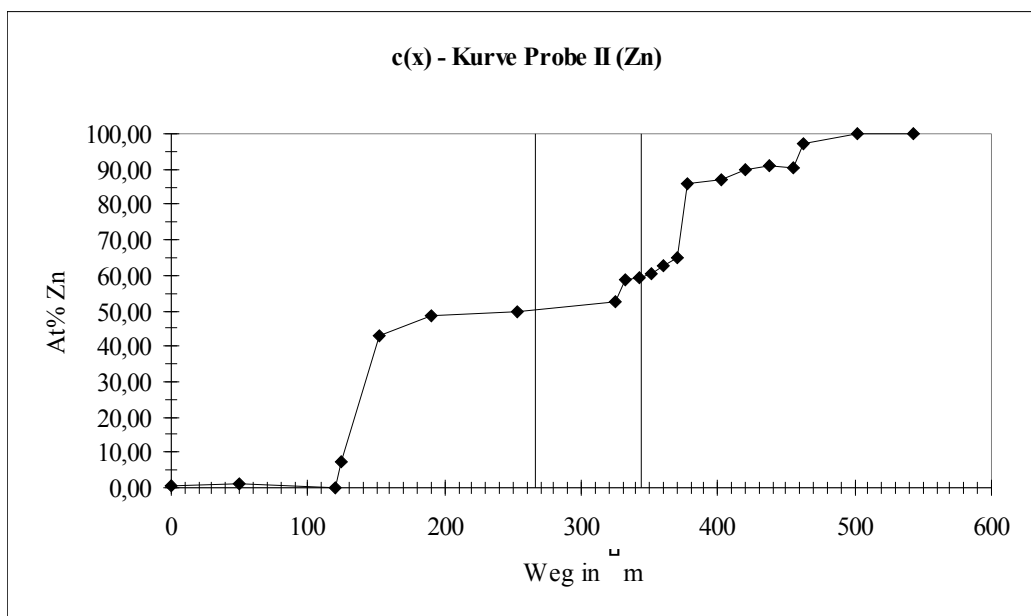


Diagramm 8.6.: ProbeII:  $c(x)$  - Kurve für Zn

Da man aus den Diagrammen erkennt, daß, wie auch zu erwarten war, die Graphen für Ag relativ genau das Komplement zu denen des Zn darstellen, wird für die weitere Auswertung bei beiden Proben jeweils nur die  $c(x)$  - Kurve für Zn herangezogen.

### 8.2.2. Vergleich der EDX - Messung mit dem Phasendiagramm

Hier sind die Konzentrationen der Phasengrenzen aus den Messungen der beiden Proben mit den aus dem Phasendiagramm erwarteten Werten verglichen.

	Phasendiagramm	Probe I	Probe II
$c_{\alpha}^{\beta}$	39	2,82	7,60
$c_{\beta}^{\alpha}$	43	38,07	43,10
$c_{\beta}^{\gamma}$	51	47,73	52,54
$c_{\gamma}^{\beta}$	57	61,96	58,59
$c_{\gamma}^{\epsilon}$	63	64,94	65,15
$c_{\epsilon}^{\gamma}$	66	87,30	85,86
$c_{\epsilon}^{\eta}$	88	91,94	90,68
$c_{\eta}^{\epsilon}$	95	99,08	97,43

Tab. 8.6.: Vergleich der Konzentrationswerte

Die Werte für das Phasendiagramm sind aus [17MAS, S.86] entnommen.

An den Werten, vor allem bei  $c_\delta^\gamma$  fällt auf, daß sie teilweise große Abweichungen zu den aus der Literatur erwarteten Werten aufweisen.

Auf die Fehlerquellen, die bei Probe I durch das Bestimmen der x - Werte auftreten, wurde bereits vorher eingegangen.

Ein Ablesefehler liegt aber natürlich bei beiden Methoden vor.

Zusätzlich muß man jedoch die Tatsache berücksichtigen, daß zum einen sehr wenig Meßpunkte aufgenommen wurden, was vor allem an den Phasengrenzen zu fehlerhaften Werten führen kann. Zum anderen ist die Gefahr, daß die countrate des EDX schwankt, was die Werte natürlich verfälscht, sehr groß.

### 8.2.3. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach Matano

Nach Matano sollen nun, wie in Kapitel 2.3.1. und 2.5 beschrieben, die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Phasen bestimmt werden.

Dazu wird zunächst über die Flächengleichheit die Matano - Ebene ermittelt (Sie ist in den Diagrammen 8.3. bis 8.6. bereits eingezeichnet).

Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wird Gleichung (22) auf die verschiedenen Phasen angewendet:

$$D_\beta = \frac{1}{2t} \frac{d\beta}{c_\beta^\gamma - c_\beta^\alpha} \int_0^{\frac{1}{2}(c_\beta^\alpha + c_\beta^\gamma)} xdc$$

$$D_\gamma = \frac{1}{2t} \frac{d\gamma}{c_\gamma^\delta - c_\gamma^\beta} \int_1^{\frac{1}{2}(c_\gamma^\beta + c_\gamma^\delta)} xdc$$

$$D_\varepsilon = \frac{1}{2t} \frac{d\varepsilon}{c_\varepsilon^\eta - c_\varepsilon^\gamma} \int_1^{\frac{1}{2}(c_\varepsilon^\gamma + c_\varepsilon^\eta)} xdc$$

Dabei sind  $d\beta$ ,  $d\gamma$ ,  $d\varepsilon$  jeweils die Phasenbreiten.

Wendet man diese Formeln auf die  $c(x)$ -Kurven der beiden Proben an, so ergeben sich folgende Werte:

	$D_\beta$	$D_\gamma$	$D_\epsilon$
Probe I	$6,42 \cdot 10^{-8}$	$2,40 \cdot 10^{-8}$	$1,76 \cdot 10^{-8}$
Probe II	$6,89 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$

Tab.8.7.: Diffusionskoeffizienten aus der Matano - Auswertung

Berücksichtigt man die oben angesprochenen Fehler, die bei der ganzen Messung gemacht wurden, so kann man auch für diese Werte sagen, daß sie im Rahmen der Meßgenauigkeit die aus der Literatur erwarteten widerspiegeln.

#### 8.2.4. Bestimmung der partiellen Diffusionskoeffizienten

Im folgenden sollen mit Hilfe der Darken-Gleichungen (20)

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A$$

$$(D_A - D_B) \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\Delta}{2t}$$

die partiellen Diffusionskoeffizienten für Silber und Zink bestimmt werden. Dazu mußte zunächst die Lage der Schweißnaht für beide Proben bestimmt werden, die in den Diagrammen 8.3. - 8.6. bereits eingezeichnet ist.

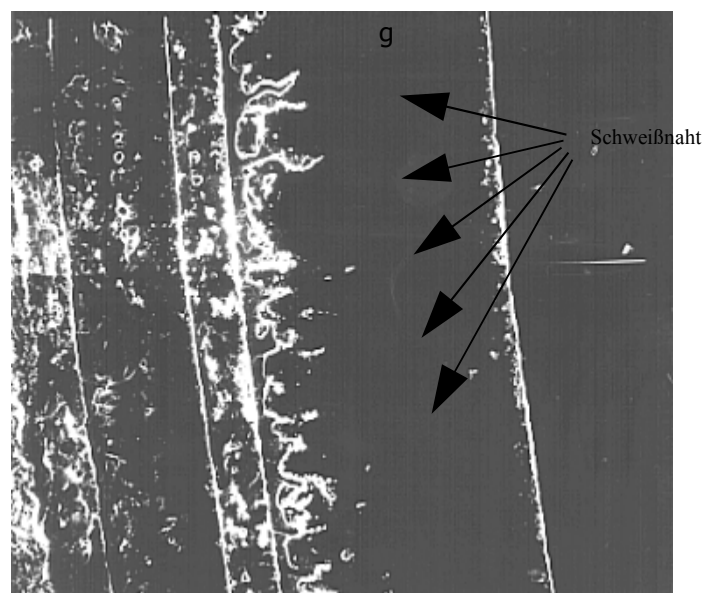


Abb.8.2.: Probe II: Rasterelektronenmikroskop-Bild mit markierter Schweißnaht

Wertet man also die Diagramme 8.4 und 8.6. mit den Darken-Gleichungen aus, so erhält man folgende Ergebnisse:

	At% Zn	$D_{Ag}$	$D_{Zn}$	$D_{Zn}/D_{Ag}$
Probe I	60	$0,89 \cdot 10^{-8}$	$3,24 \cdot 10^{-8}$	3,64
Probe II	64	$0,93 \cdot 10^{-8}$	$3,22 \cdot 10^{-8}$	3,5

Tab.8.8.: partielle Diffusionskoeffizienten

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen aus der Literatur (Tab.4.3.), so erkennt man, daß sie im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut übereinstimmen.

### 8.2.5. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach Heumann

Zum Abschluß sollen nun noch die Diffusionskoeffizienten nach der Methode von Heumann berechnet werden. Dazu wird die  $c(x)$  - Kurve mit den Konzentrationswerten der Phasengrenzen aus dem Phasendiagramm (Tab.8.6.) und den Phasenbreiten aus den Tabellen 8.1. und 8.2. aufgestellt. Es werden hier aber nur die  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\varepsilon$ -Phase berücksichtigt.

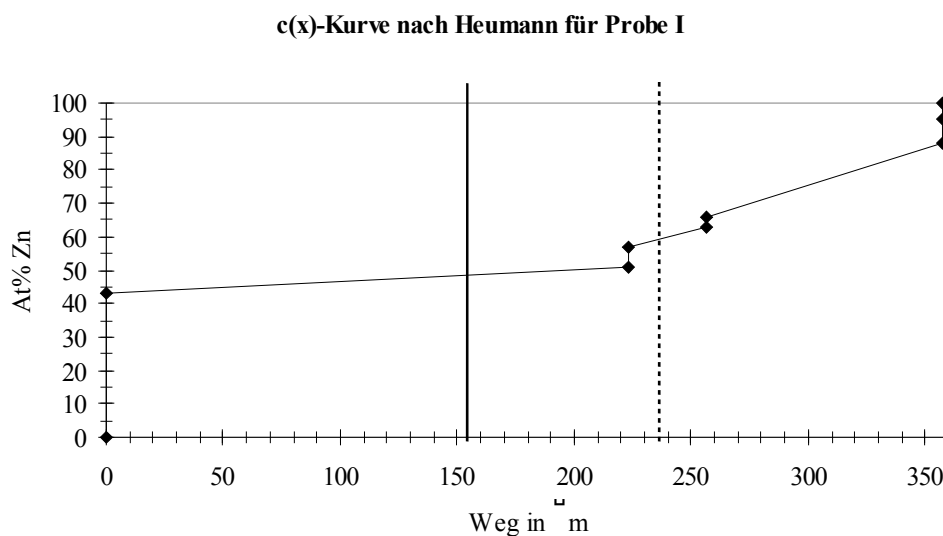


Diagramm 8.7.: Probe I:  $c(x)$  - Kurve nach Heumann

c(x)-Kurve nach Heumann für Probe II

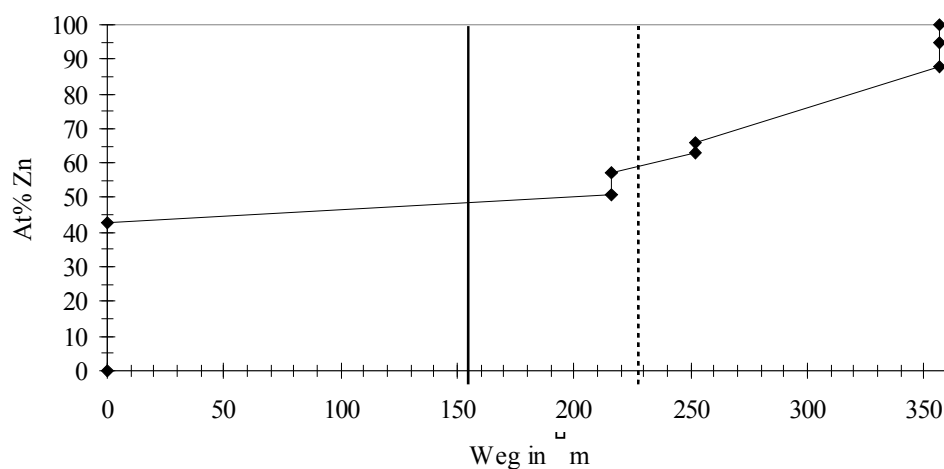


Diagramm 8.8.: Probe II: c(x) - Kurve nach Heumann

In beiden Diagrammen stellt die durchgezogene Linie wieder die Matano - Ebene, die gestrichelte wieder die Schweißnahtebene dar.

Aus diesen c(x)-Kurven ergeben sich wie vorher nach Matano folgende Ergebnisse:

	$D_{\beta}$	$D_{\gamma}$	$D_{\epsilon}$
Probe I	$13,10 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	$0,90 \cdot 10^{-8}$
Probe II	$16,29 \cdot 10^{-8}$	$1,76 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-8}$

Tab.8.9.: Diffusionskoeffizienten nach Heumann

Mit Hilfe der Darken-Gleichungen ergeben sich hier die partiellen Diffusionskoeffizienten:

	At% Zn	$D_{Ag}$	$D_{Zn}$	$D_{Zn}/D_{Ag}$
Probe I	58	$0,55 \cdot 10^{-8}$	$2,10 \cdot 10^{-8}$	3,81
Probe II	58	$0,93 \cdot 10^{-8}$	$2,91 \cdot 10^{-8}$	3,13

Tab.8.10.: partielle Diffusionskoeffizienten

Berücksichtigt man die Näherungen, die bei der Heumann-Methode gemacht werden, so entsprechen auch die so erhaltenen Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit den Literaturwerten.

---

## 9. Der Versuchstag

### 9.1. Die Vorbereitung

Ein Praktikumsversuch will vorbereitet sein - sowohl vom Praktikanten als auch vom Betreuer!

Was die Vorbereitung der Studenten betrifft, so sollten sie sich mit dem Gebiet, das in dem betreffenden Versuch abgedeckt ist, beschäftigen haben. Mit „beschäftigt haben“ sind hier nicht „auswendig gelernte Schlagworte“ oder „lückenloses Wissen“ gemeint. Vielmehr wird erwartet, daß sich der Praktikant über die verschiedenen Zusammenhänge, die während des Versuchs nachgewiesen werden, wie hier zum Beispiel das parabolische Wachstumsgesetz, informiert um dann in der Lage zu sein im Gespräch mit dem Versuchsbetreuer die noch nicht verstandenen oder unklaren Aspekte zu klären, bzw. zu diskutieren. Dies setzt natürlich ein gewisses Interesse seitens der Studierenden voraus, das aber zu Anfang sicherlich mit einer interessanten Versuchsanleitung, die auch ohne Begleitlektüre verständlich ist, geweckt werden kann. Wer liest schon gern erst die ganze Begleitlektüre, bevor er den Sinn hinter einem Praktikumsversuch entdeckt?

Daher wird der Anleitung zum Versuch diese Arbeit beigelegt, womit die wichtigen Zusammenhänge für den Versuch abgedeckt sind.

Dies soll natürlich nicht bedeuten, daß die Begleitlektüre unwichtig ist, sie soll vielmehr zur weiteren Erklärung und zur Weiterführung des Themas dienen, da kein Praktikumsversuch den Anspruch hat, ein Thema vollständig abzudecken.

Zur Vorbereitung des Betreuers gehört selbstverständlich auch die Theorie. Er sollte in der Lage sein, den Studenten die Sachverhalte erklären zu können, und auf deren Fragen einzugehen. Außerdem muß er mit den Geräten, die verwendet werden vertraut sein, um unnötige Verzögerungen wegen Bedienungsproblemen zu vermeiden, da jedem Praktikanten nach einer gewissen Zeit, die er nur mit Warten verbracht hat, die Lust vergeht, vor allem weil das Ende des Versuchstages so schnell in weite Ferne rücken kann.

---

---

Des Weiteren muß für das Vorhandensein der benötigten Materialien, wie Chemikalien, Schleifpapier, Probenhalter, etc. gesorgt sein. Außerdem sollte der Stickstoffbehälter am EDX möglichst schon am Abend vorher gefüllt werden.

## 9.2. Der zeitliche Ablauf

Der zeitliche Ablauf des Versuchs ist wie folgt geplant:

- Einschalten des Ofens:

Das Programm des Ofens wird auf 400°C für den Zeitraum der Glühphasen also für insgesamt ca. 4 ½ Stunden eingestellt.

Die Zeit zum Aufheizen beträgt **45 min**.

Diese Dreiviertelstunde bietet die Möglichkeit den Versuchsablauf und die Theorie mit den Praktikanten zu besprechen.

- **20 min** Glühen der Probe:

Während sich die Probe im Ofen befindet, wird im Chemieraum die Ätzlösung angemischt.

- Abschrecken - Polieren - Reinigen - Ätzen:

Hierbei wird den Studenten zunächst die Benutzung der Schleifmaschine erläutert.

Die Proben werden mit Schleifpapier der Körnungen 600 und 800 geschliffen und anschließend mit Diamantsuspension der Körnungen 6 und 3 poliert. Anschließend werden sie im Ultraschallbad von Poliermittelrückständen gereinigt und 30 Sekunden lang geätzt.

Dieser Vorgang dauert insgesamt ca. **20 min**.

- Kurze Einführung ins Rasterelektronenmikroskop:

Es wird mit den Studenten kurz die Funktionsweise eines Elektronenmikroskops besprochen.

Dauer ca. **10min**.

- Phasenbreiten messen:

Dazu muß die Probe ins Rasterelektronenmikroskop eingebaut werden. Während die Kammer evakuiert wird, kann den Praktikanten die Benutzung des Rasterelektronenmikroskops weiter erläutert werden.

Anschließend werden pro Phase drei Meßwerte aufgenommen.

Die Kammer wird nach dem Ausbau der Probe wieder evakuiert.

Dauer: ca. **25min**.

- **30 min** Glühen der Probe
- Abschrecken - Polieren - Reinigen - Ätzen: **15 min**
- Phasenbreiten ausmessen: **25 min**
- **80 min** Glühen der Probe

Mittagspause und kurze Besprechung zum EDX.

- Abschrecken - Polieren - Reinigen - Ätzen: **15 min**
- Phasenbreiten ausmessen: **25 min**
- EDX - Messungen:

Es werden wie in Kapitel 7.1 beschrieben an insgesamt 21 Stellen Spektren aufgenommen und die Peakflächen bestimmt.

Die Spektren werden ausgedruckt und der Probenausschnitt fotografiert.

Dauer: ca. **120 min**

- Schlußbesprechung: ca. **20min**

Zum Abschluß des Versuchs sollte noch eine kurze Zusammenfassung erfolgen.

Dabei kann auch Näheres zum Protokoll besprochen werden.

Nimmt man alle angegebenen Zeiten, die übrigens relativ großzügig bemessen sind zusammen, so erhält man eine Versuchsdauer von 7h 30min, wobei die Zeit fürs Mittagessen schon dabei ist. Das bedeutet bei einem Beginn um 9:00 ist der Versuch um ca. 16:30 Uhr beendet.

Während des ganzen Versuchsablaufes sollte darauf geachtet werden, daß den Praktikanten der Ablauf und die Hintergründe klar werden, und daß keine Fragen von deren Seite übergangen werden.

### 9.3. Das Protokoll

Aus meiner eigenen Erfahrung mit Praktika weiß ich, daß Protokolle zu Praktikumsversuchen oft nur einen lästigen Nebeneffekt darstellen, um an die erforderlichen Punkte zu kommen. Das liegt unter anderem auch daran, daß der Theorieteil sich auf stures Abschreiben von Büchern oder alten Protokollen beschränkt.

Daher soll im Protokoll zu diesem Versuch der Theorieteil nicht eine Abhandlung über sämtliche Zusammenhänge des Themas sein. Statt dessen soll jeder einzelne Student angeleitet vom Betreuer auf die Teile der Besprechung eingehen, bei denen Unklarheiten auftraten, um so das Besprochene zu festigen. Damit soll vermieden werden, daß das Schreiben des Protokolls uninteressant wird.

Ansonsten soll die Theorie nur in der Auswertung als Vergleich und Erläuterung herangezogen werden.

Die Auswertung wird anhand der in der Versuchsanleitung gestellten Aufgaben ausgearbeitet.

Allgemein sollte für das Erstellen der Praktikumsprotokolle gelten, daß Qualität und nicht Quantität wichtig ist.

Für die Korrektur des Betreuers ist besonders wichtig, daß sie mit der nötigen Sorgfalt durchgeführt wird.

Die Kommentare des Betreuers sollten möglichst ausführlich ausfallen, da sie dem Praktikanten so auch nach längerer Zeit noch ermöglichen die gemachten Fehler nachzuvollziehen.

Außerdem ist eine ausführliche Korrektur auch eine Anerkennung für die Arbeit, die sich jeder Einzelne beim Erstellen eines solchen Protokolls macht, was dazu anregen kann, sie mit mehr Spaß anzugehen.

## 10. Didaktische Überlegungen

Nach einem Wörterbuch der Pädagogik [19PÄD] kommt der Begriff der Didaktik vom griechischen *didaskhein*, was soviel bedeutet wie lehren und unterweisen aber auch lernen und belehrt werden. Bis heute gibt es keinen allgemein verbindlichen oder einheitlich verwendeten Begriff von Didaktik, es stehen vielmehr verschiedene Theorien zur Diskussion. Im weitesten Sinne versteht man unter Didaktik die Theorie des Lehrens und Lernens in allen möglichen Situationen und Zusammenhängen; im engeren Sinn die Theorie des Unterrichts oder die „Theorie der Bildungsinhalte bzw. des Lehrplans“.

Auch beim Aufbau eines Praktikumsversuchs muß man sich nun Gedanken machen, wie der Versuch didaktisch aufbereitet werden kann. Für den Betreuer ergeben sich hierbei die folgenden Kompetenzbereiche:

- die Planung des Versuchs,
- die Durchführung mit den Praktikanten
- und die anschließende Überprüfung

Für alle drei Bereiche werden vom Praktikumsbetreuer theoretische Kenntnisse über den Inhalt des Versuchs erwartet. [20WIA, S.208]

Auf die oben genannten drei Bereiche soll im folgenden näher eingegangen werden. Die Ausführung wird sich im Wesentlichen an [20WIA, Kap.7] halten.

### 10.1. Die Planung des Versuchs

Wie jeder, der schon einmal die Gelegenheit hatte, einen Versuch durchzuführen, weiß, erscheint es fast unmöglich, einen solchen bis ins kleinste Detail zu planen. Zu schnell kann der Ablauf durch unvorhersehbare Zwischenfälle (z.B.: Probleme mit verwendeten Geräten, eine Messung die wiederholt werden muß, etc.) durcheinander geraten.

Trotzdem ist es natürlich für einen Praktikumsversuch wichtig, ihm, soweit möglich, durch Planung ein Grundgerüst zu verleihen, um die Durchführung zu erleichtern.

---

Dabei sind einige allgemeinen Grundsätze und Rahmenbedingungen, sowie Entscheidungsbereiche zu beachten.

### *10.1.1. Grundsätze und Rahmenbedingungen*

Als Grundsätze gelten zum Beispiel:

- Differenzierung und Individualisierung:

Der Versuch soll dem spezifischen Lern- und Leistungsprofil, den Interessen und Neigungen und dem Arbeitsverhalten der Praktikanten durch thematische, intentionale, methodische und mediale Anpassungsmaßnahmen gerecht werden.

- Motivierung:

Bei den Praktikanten soll angesichts eines Sachverhalts Interesse und Aufmerksamkeit geweckt werden.

- Aktivierung/ Selbsttätigkeit:

Die Praktikanten sollen ihren Drang zur Aktivität auf den Lerninhalt richten, und sich so durch eigenes Handeln in ihrem Wissen und Können weiterentwickeln.

Dieses Prinzip beinhaltet auch die didaktische Mitentscheidung der Praktikanten bei der Planung und Durchführung des Versuchs.

- Strukturierung des Inhalts:

Dem Praktikanten soll die Komplexität des Sachverhalts durch Zerlegung in Teilschritte leichter zugänglich gemacht werden.

- Mehrperspektivität:

Die Praktikanten sollen möglichst vielfache Assoziationen zu den neuen Informationen aufbauen können, und die Inhalte in der Vernetzung mit anderen Gebieten sehen.

- Lernerfolgssicherung:

Durch didaktische Maßnahmen bei der Durchführung (z.B. klare Zielsetzung), durch schrittweise Fixierung von Teilergebnissen, durch Anfertigen eines Protokolls und durch mündliche oder schriftliche Erfolgsbestätigungen sollen

---

---

Lerninhalte und Lernziele beim Praktikanten gegen Vergessen abgesichert werden.

Die Rahmenbedingungen haben unübersehbare Lern- und Sozialisationseffekte. Daher müssen die anthropogenen und soziokulturellen Bedingungen, unter denen das Praktikum abläuft, vorher ermittelt werden.

Unter anthropogenen Voraussetzungen sind alle Bedingungen, die von den beteiligten Personen eingebracht werden, zu verstehen.

Im Bezug auf den Praktikumsversuch sind dies:

– auf seiten des Praktikanten:

Diplom- oder Lehramtsstudent, Anzahl der Fachsemester, vorangegangene Praktika, allgemeine Vorkenntnisse, spezielle Interessen, Lernfähigkeiten, persönliche Ziele, etc.

– auf seiten des Betreuers:

pädagogische Konzeption, didaktische Fähigkeiten, fachwissenschaftliche Kompetenz, Erwartungen gegenüber den Praktikanten, etc.

Unter soziokulturellen Voraussetzungen versteht man alle Faktoren aus dem sozialen, kulturellen und politischen Umfeld, die den Praktikanten, oder den Betreuer beeinflussen können.

### *10.1.2. Entscheidungsbereiche*

Die Didaktik macht klar, daß die Auswahl von Zielen, Inhalten, Methoden und Medien wohl überlegt sein will, und daß jeder dieser Bereiche direkt mit den anderen in Verbindung steht.

So wird sich bezogen auf das Praktikum jeder Betreuer auch überlegen müssen, welches Ziel er mit welcher Methode verdeutlichen wird.

Anschaulich wird dieser Zusammenhang am Berliner Modell, das von Heimann, Otto und Schulz begründet wurde.

---

---

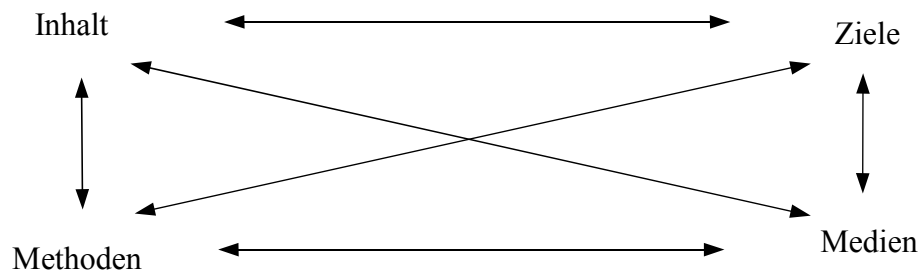


Abb. 10.1.: Berliner Modell

- **Die Ziele:**

Sinn eines Praktikumsversuchs ist es unter anderem, den Praktikanten verschiedene Sachverhalte nahezubringen. Jeder Praktikumsbetreuer sollte sich deshalb im klaren sein welche Ziele er in dem Versuch erreichen will. Diese Ziele sollten verständlich formuliert sein, um sie für die Praktikanten verständlich zu machen.

Bei den Zielen unterscheidet man in der Didaktik im allgemeinen nach Richtzielen, Grob, bzw. Teilzielen und Feinzielen.

Unter Richtzielen versteht man bezogen auf das Praktikum zum Beispiel die Festigung theoretisch erlernter Sachverhalte (z.B. aus Vorlesungen oder Seminaren) durch praktische Anwendung, oder den Einblick in den Laboralltag.

Grobziele liegen auf einem mittleren Abstraktionsniveau und sind für diesen Versuch zum einen die Theorie der Diffusion in der Praxis anzuwenden und zum anderen das Arbeiten mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem EDX.

Die Feinziele unterteilen nun die Grobziele in konkrete Abschnitte und sollten daher so präzise wie möglich formuliert sein.

---

---

- **Die Inhalte:**

Die Inhalte stellen die materielle Grundlage für den zielgerichteten Lernprozeß dar. So müssen bei einem Praktikumsversuch der Tagesablauf festgelegt und die Teilschritte geplant und ausformuliert sein.

Um dies zu erreichen, beginnt man mit der Sachanalyse, also einer fachwissenschaftlichen Aufarbeitung des Themas (hier Diffusion, Elektronenmikroskopie). Anschließend wird in der didaktischen Analyse entschlossen, welche Sachverhalte davon für den Praktikanten im Bezug auf den Versuch von Bedeutung sind.

In der didaktischen Reduktion wird nun versucht, die ausgesuchten Zusammenhänge zu vereinfachen und zu elementarisieren, um sie verständlicher zu machen.

Bei der abschließenden didaktischen Sequenzierung geht es darum, die erhaltenen Elemente nach der thematischen Struktur des Inhalts anzuordnen.

- **Methoden:**

Methoden regeln den Lernweg, über den von Lerninhalten aus die Lernziele erreicht werden können.

Methodisches Handeln umfaßt:

- *Induktion* (vom Beispielfall zum allgemeinen Prinzip) und *Deduktion* (mit allgemeinen Regeln den Einzelfall klären) als *Denkmethoden*
  - *ganzheitlich-analytisches* (ein untergliederter Gesamteindruck des Lerninhalts wird zum differenzierten Gesamtbild) und *elementhaft-synthetisches* (Erkenntnisvorgang läßt sich in Teilprozesse gliedern) *Vorgehen*
  - *Experimente* in den Naturwissenschaften
  - *Arbeitstechniken* für den Umgang mit den diversen Geräten
  - *Sozialformen* (Einzelarbeit, Partnerarbeit oder Gruppenarbeit)
  - *Aktionsformen* (etwas zeigen oder vormachen, von den Praktikanten selber ausführen lassen etc.)
  - *Kommunikationsformen* (Vortrag, Denkanstoß, Frage, Gespräch, etc.)
- 
-

- **Die Medien:**

Medien sind Träger gespeicherter Informationen, und dienen somit als „Mittler“ im Lernprozeß.

Man unterscheidet hier zwischen personalen und nichtpersonalen Medien.

Als personales Medium ist bei einem Praktikumsversuch der Betreuer (Mimik, Gestik, Sprache) anzusehen.

Nichtpersonale Medien sind zum Beispiel Tafeln, Papier, Bücher, Schaubilder, Vordrucke (Bsp.: Meßprotokoll), Computerprogramme, etc.

## 10.2. Die Durchführung

Bei der Durchführung kommt es darauf an, daß die Praktikanten die vorgegebenen Ziele zu denen ihres eigenen Lernens machen, daß sie sich die Inhalte tatsächlich aneignen und methodisch bewußt machen und die Probleme und Sachverhalte selbständig bearbeiten können.

Dabei werden an den Betreuer einige Anforderungen gestellt. Er muß

- Planungsüberlegungen in Handlungen umsetzen;
- fordern und fördern, was bedeutet, daß Leistungsfähigkeit nicht ohne Anforderungen festgestellt werden kann, dazu aber immer auch eine gewisse Hilfestellung gehört;
- Kenntnisse vermitteln;
- flexibel reagieren;
- abwägen und entscheiden;
- auf unvorhersehbare Situationen reagieren (Bsp.: defektes Gerät).

## 10.3. Die Überprüfung

Bei dem Praktikumsversuch wird eigentlich zweimal eine Überprüfung durchgeführt.

Zu Beginn findet ein Gespräch über die wichtigen theoretischen Zusammenhänge statt, in dem die Praktikanten zeigen können, daß sie sich mit dem zugrundeliegenden Thema befaßt haben, und die grundlegenden

Zusammenhänge verstanden haben. Ist dies nicht der Fall, sollte es möglich sein, Unklarheiten in diesem Gespräch zu beseitigen. Dabei können sowohl die Kontrollfragen aus den Kapiteln 2 und 3, als auch die Stichpunkte aus der Versuchsanleitung (Anhang 1) als Anhaltspunkte herangezogen werden. Als Abschluß des Versuches wird zur zweiten Überprüfung von jedem Praktikanten ein Protokoll angefertigt. Dieses sollte sorgfältig und in der nötigen Ausführlichkeit korrigiert werden, um den Praktikanten die Möglichkeit zu geben, die gemachten Fehler auch später wieder nachvollziehen zu können. Außerdem erleichtert es sowohl dem Betreuer als auch den Praktikanten die Nachbesprechung, in der noch bestehende Fragen zum Protokoll oder zum Versuch geklärt werden sollen.

#### 10.4. Der Versuchstag im Überblick

Im folgenden ist die Planung des Versuchstages als zeitlicher Ablauf mit Feinzielen, Inhalten, Methoden und Medien zusammengefaßt.

Zeit	Feinziele	Inhalte	Methoden	Medien
5min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bedienung des Ofens</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vorheizen auf 400 Grad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arbeitstechnik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Betreuer</li> <li>• Ofenprogramm</li> </ul>
$\frac{3}{4}$ h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antworten zu den Kontrollfragen</li> <li>• Versuchsablauf kennen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gespräch zur Klärung der Theorie</li> <li>• Beschreibung des Versuchs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gespräch, Fragen, Diskussion</li> <li>• Induktion, Deduktion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versuchsanleitung</li> <li>• Bücher</li> <li>• Papier</li> <li>• Schaubild</li> </ul>
$\frac{1}{2}$ h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kenntnisse über die Chemikalien</li> <li>• Verwendung von Chemikalien</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Probe zum Glühen(20min) in den Ofen</li> <li>• Ätzlösung ansetzen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arbeitstechnik</li> <li>• Partnerarbeit</li> <li>• Vortrag</li> <li>• Gespräch</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ofen</li> <li>• Chemieraum</li> <li>• Datenblätter</li> <li>• Versuchsanleitung</li> <li>• Betreuer</li> </ul>

½ h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schliffherstellung</li> <li>• Umgang mit Polierscheiben und Ultraschallbad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Probe abschrecken</li> <li>• schleifen, polieren und reinigen</li> <li>• Probe ätzen (30 sec)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arbeitstechnik</li> <li>• Gespräch</li> <li>• Partnerarbeit</li> <li>• Experiment</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polierscheibe</li> <li>• Ultraschallbad</li> <li>• Chemieraum</li> <li>• Betreuer</li> </ul>
¾ h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kenntnisse über Raster-Elmi und Bedienung</li> <li>• Probe einbauen können</li> <li>• Erkennen der einzelnen Phasen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klärung der theoretische Grundlagen</li> <li>• Probe einbauen</li> <li>• Phasenbreiten ausmessen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arbeitstechnik</li> <li>• Gespräch</li> <li>• Experiment</li> <li>• Partnerarbeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anleitung</li> <li>• Schaubild</li> <li>• Betreuer</li> <li>• Raster-Elmi</li> <li>• Meßprotokoll</li> </ul>
1¼ h	wie vorher	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 30 min Glühen</li> <li>• abschrecken</li> <li>• schleifen, polieren, reinigen</li> <li>• ätzen</li> <li>• Phasenbreiten ausmessen</li> </ul>	wie vorher	wie vorher
80min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kenntnisse über die Funktionsweise des EDX</li> <li>• Kenntnisse über Röntgenspektren</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 80 min Glühen</li> <li>• Mittagspause</li> <li>• Gespräch über die Theorie zum EDX</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gespräch</li> <li>• Arbeitstechnik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Betreuer</li> <li>• Anleitung</li> <li>• Schaubild</li> </ul>

$\frac{3}{4}$ h	wie vorher	<ul style="list-style-type: none"> <li>• abschrecken</li> <li>• schleifen, polieren, reinigen</li> <li>• ätzen</li> <li>• Phasenbreiten ausmessen</li> </ul>	wie vorher	wie vorher
2 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spektren mit dem EDX-Programm aufnehmen und auswerten können</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aufnahmen von Spektren 5 Punkten pro Phase</li> <li>• Peakflächen bestimmen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vortrag</li> <li>• Arbeitstechnik</li> <li>• Experiment</li> <li>• Partnerarbeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Betreuer</li> <li>• Raster-Elmi</li> <li>• EDX</li> <li>• Programm</li> <li>• Meßprotokoll</li> </ul>

## Schlußbemerkung

In dem halben Jahr, das ich damit verbrachte, diesen Versuch auszuarbeiten, habe ich einen sehr interessanten Einblick sowohl in das Thema, als auch in die Laborarbeit eines Physikers gewonnen.

Die Arbeit an dem Thema Diffusion, sowie überhaupt die Arbeit an dem Versuchsaufbau hat mir sehr gut gefallen, und ich hoffe, daß es mir gelingen wird, einen Teil meiner überwiegend positiven Erfahrungen aus diesem halben Jahr an die Praktikanten weiterzugeben, wenn im Herbst 1997 dieses Praktikum das erste Mal stattfindet.

Abschließend möchte ich nochmals darauf hinweisen, daß die Grundidee zu diesem Versuch aus Göttingen stammt, wo er in das regelmäßig stattfindende metallphysikalische Praktikum integriert ist.

In diesem Sinne wünsche ich allen zukünftigen Praktikanten und Betreuern dieses Versuchs viel Spaß daran und ein gutes Gelingen.

---

## Literaturverzeichnis

- [01HAS] P. Haasen, Physikalische Metallkunde, 2. Auflage, Springer Verlag, 1984
- [02MAS] G. Masing, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Springer Verlag,  
1950
- [03SEI] W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer Verlag, Berlin, 1955
- [04WAS] G. Wassermann, Praktikum der Metallkunde und Werkstoffprüfung,  
Springer Verlag, 1965
- [05BÖH] H. Böhm, Einführung der Metallkunde, Mannheim, 1968
- [06MAT] C. Matano, Japanese journal of physics, **8**, 1933, S.109ff
- [07HEU] Th. Heumann, Zeitschrift für physikalische Chemie, **201**, 1952,  
S162-189
- [08HEU] Th. Heumann, A. Kottmann, Zeitschrift für Metallkunde, **44**, 1953,  
S. 139ff
- [09JOS] W. Jost, Zeitschrift für Physik, **127**, 1950, S163-167
- [10CAH] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Materials Science and Technology  
Volume 2A, Characterization of Materials Part I, VCH-  
Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992
- [11REM] Bedienungsanleitung für das Rasterelektronenmikroskop JSM - 25S
- [12HOR] E. Hornbogen, H. Warlimont, Metallkunde, Springer Verlag, 1991

- 
- [13EDX] PGT-System III, Bedienungsanleitung EDX
- [14MAY] T. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Stuttgart, Teubner, 1994
- [15WILL] D.S. Williams, R.A. Rapp, J.P. Hirth, Multilayer Diffusional Growth in Silver-Zinc-Alloys, American Society for Metals and the Metallurgical Society of Aime, 1981, S.639-652
- [16PET] G. Petzow, Metallographisches Ätzen, Gebrüder Borntraeger, Stuttgart, 1976
- [17MAS] Th. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Vol. 1, 1987,
- [18HAM] A. Hammer, K. Hammer, Physikalische Formeln und Tabellen, 5. Auflage, Lindauer Verlag, München
- [19PÄD] W. Böhm, Wörterbuch der Pädagogik; 14: Auflage, Alfred Körner Verlag Stuttgart, 1994
- [20WIA] W. Wiater, Unterrichten und Lernen in der Schule, Auer Verlag, Donauwörth, 1993
- 
-

**Erklärung des Verfassers:**

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen Hilfsmittel, als die im Literaturverzeichnis angegebenen, verwendet habe.

Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut, oder dem Sinn nach entnommen sind, wurden mit entsprechenden Quellenangaben als Entlehnung kenntlich gemacht.

Augsburg, den 24.09.97

---

Monika Müller

---

## Anhang 1: Versuchsanleitung

### 1. Theorie

Um die Vorbereitung auf diesen Versuch zu erleichtern, ist dieser Anleitung die vorliegende Arbeit beigelegt.

Im Folgenden sind die wesentlichen Zusammenhänge in Stichpunkten aufgeführt, die bei der Vorbereitung den roten Faden ziehen sollen.

- Ficksche Gesetze
- parabolisches Wachstumsgesetz
- Zusammenhang zwischen parabolischem Wachstumsgesetz und Fickschen Gesetzen
- Leerstellenmechanismus
- Lochbildung
- Diffusionskoeffizient
- partielle Diffusionskoeffizienten
- Phasen
- Phasenwachstum (diffusionsgesteuert?)
- Kirkendall-Effekt
- Darken-Gleichungen
- Auswertung nach Matano
- Matano-Ebene
- Heumann-Methode
- Phasendiagramm Ag - Zn
  
- Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (Grundprinzip)
- EDX (Anwendung)

Über die beigelegte Zusammenfassung hinaus dient die beigelegte Begleitlektüre zur weiteren Vertiefung der Sachverhalte.

Als Quelle hierzu sei weiter auch das Kapitel über Diffusion aus Vorlesung Materialwissenschaften empfohlen.

---

---

## 2. Versuchsdurchführung

- Der Ofen muß auf 400°C vorgeheizt werden.
- Im Chemieraum wird nach Anweisung des Betreuers die Ätzlösung aus  
10 ml H<sub>2</sub>O + 12,5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 ml NH<sub>3</sub>  
angesetzt.

### **Vorsicht bei der Benutzung von Chemikalien!!**

- Die Probe (Ein Zylinder aus Silber eingepreßt in einen Hohlzylinder aus Zink umgeben von einem Mantel aus Edelstahl) wird für Glühzeiten von 20, 30 und 80 min in den Ofen gelegt.
- Nach jedem Glühen wird nach folgendem Schema ein Schliff hergestellt:
  - \* Schleifen der Probe mit Schleifpapier der Körnung 600 und 800
  - \* Polieren der Probe mit Diamantsuspension der Körnung 6µ und 3µ
  - \* Reinigen der Probe von Poliermittelrückständen im Ultraschallbad
  - \* Probe ätzen (30 sec.)
  - \* Einbauen der Probe ins Rasterelektronenmikroskop
  - \* Ausmessen der Phasenbreiten
  - \* Probe ausbauen und Kammer evakuieren
- Nach dem letzten Durchgang bleibt die Probe eingebaut. Es werden nun über die drei Phasen in regelmäßigen Abständen Meßpunkte aufgenommen. Die Anzahl der Punkte ist aus dem Meßprotokoll ersichtlich.
- Die Zeit für die Messungen wird auf 50sec eingestellt, die countrate sollte ca. bei 2000 cts/s liegen, und die gewählte Vergrößerung muß notiert werden.

- Der Punkt für die Punktmessung wird in den Mittelpunkt des Koordinatensystems auf dem Bildschirms bewegt. Mit Hilfe dieses Koordinatensystems kann der Abstand zwischen den Meßpunkten festgestellt werden.
- Beim Aufnehmen der Meßpunkte wird folgendermaßen vorgegangen:
  - \* Abstand zum letzten Punkt bestimmen
  - \* auf Punktmessung umschalten
  - \* Messung im Programm starten
  - \* Peakflächen ausmessen
- Zum Abschluß kann noch eine Aufnahme von der Probe gemacht werden.

### 3. Auswertung

- Tragen Sie die gemessenen Phasenbreiten in einem Diagramm auf. Ist das parabolische Wachstumsgesetz erfüllt? Berechnen Sie die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Phasen!
- Fertigen Sie aus den Werten der EDX-Messungen eine  $c(x)$ -Kurve an. Beachten Sie dabei, daß die Werte um die Untergrundstrahlung bereinigt werden müssen.
- Vergleichen Sie die Werte aus der  $c(x)$  - Kurve mit denen aus dem Phasendiagramm.
- Bestimmen sie die Matano - Ebene und berechnen sie die Diffusionskoeffizienten nach der Methode von Matano.
- Bestimmen Sie die partiellen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Darken – Gleichungen
- Stellen Sie die  $c(x)$  - Kurve nach der Methode von Heumann auf, und berechnen Sie anschließend die Diffusionskoeffizienten nach Matano, sowie die partiellen Diffusionskoeffizienten.

## Anhang 2: Meßprotokolle

### 1. parabolisches Wachstumsgesetz

Gruppe: \_\_\_\_\_

Datum: \_\_\_\_\_

	Zeit	20 min	30 min	80 min
<b><math>\beta</math> Phase</b>	Vergrößerung			
	1. Meßwert			
	2. Meßwert			
	3. Meßwert			
	Mittelwert			
	Wert in $\mu\text{m}$			
<b><math>\gamma</math> Phase</b>	Vergrößerung			
	1. Meßwert			
	2. Meßwert			
	3. Meßwert			
	Mittelwert			
	Wert in $\mu\text{m}$			
<b><math>\varepsilon</math> Phase</b>	Vergrößerung			
	1. Meßwert			
	2. Meßwert			
	3. Meßwert			
	Mittelwert			
	Wert in $\mu\text{m}$			

## 2. EDX - Messung

Gruppe: \_\_\_\_\_

Datum: \_\_\_\_\_

count-Rate: \_\_\_\_\_

Vergrößerung : \_\_\_\_\_

Phase	Weg	Weg/ $\mu\text{m}$	Ag - Peakfläche	Zn - Peakfläche
<b>Ag</b>				
<b><math>\beta</math></b>				
<b><math>\gamma</math></b>				
<b><math>\epsilon</math></b>				
<b>Zn</b>				

---

## **Anhang 3: Datenblätter zu den verwendeten Chemikalien**

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

- siehe beigefügte pdf-Dokumente -

---

## Anhang 4: Anleitung zur Probenherstellung

### Herstellung von Silber-Zink-Proben im Edelstahlmantel

1. Edelstahl außen  $\varnothing$  18 mm, innen  $\varnothing$  14 mm und Länge 23 mm
2. Edelstahl nach Lehre  $\varnothing$  14,5 mm passen
3. Lehre  $\varnothing$  14,53 mm darf nicht passen!
4. Zink auf  $\varnothing$  14,65 mm gedreht (parallel), Fase 0,5 mm
5. Zink gereinigt und mit Stickstoff abgekühlt. Edelstahl gereinigt und auf ca. 350°C erhitzt.
6. Einpressen
7. Plandrehen und ausdrehen nach Lehre  $\varnothing$  5,93 mm (ohne Schmiermittel). Lehre muß schwer passen.
8. Silber plandrehen und außen  $\varnothing$  nicht unter  $\varnothing$  5,96 mm, polieren, beide Metalle ätzen.
9. Silber in Stickstoff kühlen.
10. Silber in das Zink einpressen.

Ag - Reinigungsmittel: 60 ml Ammoniak  
15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
25 ml H<sub>2</sub>O

oder

Zn - Reinigungsmittel: 90 ml H<sub>2</sub>O

---

---