

# Einfluss von Kreuzkorrelationen auf die Interdiffusion in aluminiumreichen Al-Ni-Schmelzen

## Dissertation

zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften

in der Fakultät für Physik und Astronomie  
der Ruhr-Universität Bochum

von

**Elke Sondermann**

angefertigt am

Institut für Materialphysik im Weltraum,  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

Köln 2015



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen der Diffusion . . . . .	5
2.1.1	Ficksche Gesetze . . . . .	5
2.1.2	Mikroskopische Beschreibung . . . . .	7
2.1.3	Darken-Gleichung . . . . .	9
2.1.4	Thermodynamischer Faktor . . . . .	11
2.1.5	Strukturfaktor . . . . .	14
2.2	Molekulardynamik Simulation . . . . .	16
2.3	Quasi-elastische Neutronenstreuung . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Messmethode und experimenteller Aufbau</b>	<b>21</b>
3.1	Messmethoden . . . . .	21
3.2	Scherzellenofen für Röntgenradiographie . . . . .	23
3.2.1	Aufbau des Scherzellenofens . . . . .	23
3.2.2	Charakterisierung des Scherzellenofens . . . . .	28
3.3	Röntgenquellen und Detektoren . . . . .	32
3.4	Auswerteverfahren . . . . .	33
3.5	Herstellung der Proben . . . . .	38
3.6	Forschungsrakete MAPHEUS . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
4.1	Diskussion möglicher Fehlerquellen . . . . .	45
4.1.1	Wahl des Konzentrationsunterschieds . . . . .	46
4.1.2	Segregation . . . . .	47

4.1.3	Blockade durch Oxide . . . . .	48
4.1.4	Temperaturgradienten . . . . .	48
4.1.5	Marangoni-Konvektion . . . . .	49
4.1.6	Wahl des Probendurchmessers . . . . .	51
4.1.7	Dichteschichtung . . . . .	52
4.1.8	Scherkonvektion . . . . .	52
4.1.9	Unvollständige Scherbewegung . . . . .	55
4.1.10	Fehlerabschätzung . . . . .	55
4.2	Konzentrationsabhängigkeit der Interdiffusion . . . . .	56
4.2.1	Diskussion der Darken-Gleichung . . . . .	58
4.2.2	Vergleich mit MD-Simulationen . . . . .	61
4.3	Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion . . . . .	62
4.3.1	Vergleich mit Selbstdiffusion . . . . .	64
4.3.2	Vergleich mit MD-Simulationen . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>67</b>
	<b>Anhang</b>	<b>71</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>73</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>81</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>83</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Diffusion, also der durch thermische Eigenbewegung der Teilchen hervorgerufene Massetransport, ist für vielfältige Prozesse von Bedeutung. Diffusion in Flüssigkeiten bestimmt oftmals die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, die Aufnahme von Sauerstoff ins Blut und wird bei der Chromatographie genutzt [1]. In metallischen Legierungen beeinflusst die Diffusion in der Schmelze die Mikrostruktur des erstarrten Materials und damit z. B. seine Festigkeit [2, 3].

Zur Verbesserung der Qualität von gegossenen Produkten und um den Herstellungsprozess effizient zu gestalten (Einsparung von Material und Energie) werden Gießprozesse und die Erstarrung der Materialien vermehrt mit Hilfe von Computern simuliert. Die Notwendigkeit aufwändiger Testreihen im großen Maßstab kann so verringert werden. Um bei diesen Simulationen verlässliche Ergebnisse zu erzielen, werden Daten zur Diffusion in Schmelzen benötigt. Häufig wird hier ein konstanter Wert von  $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  angenommen [4]. Tatsächlich aber haben Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten einen großen Einfluss auf die gebildete Mikrostruktur [3]. Wie am Beispiel von Al-4 wt.% Cu gezeigt wurde, führt eine Erstarrungssimulation mit dem gemessenen Diffusionskoeffizienten  $D = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  zu einer qualitativ besseren Vorhersage der Mikrostruktur als  $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  [5].

Zum besseren Verständnis der Diffusion in Flüssigkeiten und um die Anzahl notwendiger Messungen zu verringern, bzw. nicht messbare Diffusionskoeffizienten aus bereits bekannten Werten abzuleiten, ist es sinnvoll, den Zusammenhang zwischen Selbst- und Interdiffusionskoeffizienten zu untersuchen. Ein solcher Zusammenhang ist für binäre Legierungen mit den Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  durch die erweiterte Darkengleichung [6, 7]  $D_{AB} = \Phi S(c_B D_A + c_A D_B)$  gegeben. Die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_A$  und  $D_B$  stehen im Zusammenhang mit dem mittleren Verschiebungsquadrat von markierten Teilchen der Sorte  $A$  bzw.  $B$ . Der Interdiffusionskoeffizient  $D_{AB}$  beschreibt den kollektiven Massetransport, der durch lokale Unterschiede im chemischen Potential hervorgerufen wird, insbesondere durch Konzentrationsunterschiede in Legierungen.  $\Phi$  ist dabei der Thermodynamische Faktor und  $S$  ein Korrekturterm, der Kreuzkorrelationen im kollektiven Prozess beschreibt.

In aluminiumreichem Al-Cu konnte experimentell gezeigt werden, dass die klassische Dar-

Darkengleichung die Interdiffusion unterschätzt [8]. Ein Korrekturterm von  $S \approx 2$  ist notwendig. Um dieses Ergebnis in einem ähnlichen System zu überprüfen wurde aus mehreren Gründen Al-Ni ausgewählt:

1. Für Materialien, die einen starken inkohärenten Beitrag in der Neutronenstreuung haben, ist es möglich, den Selbstdiffusionskoeffizienten mittels quasi-elastischer Neutronenstreuung (QENS) sehr genau zu messen [9]. Dies ist für Nickel der Fall. Da der inkohärente Beitrag von Aluminium sehr klein ist, kann die Selbstdiffusion von Nickel auch in Al-Ni Legierungen präzise untersucht werden. Entsprechende Messungen liegen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen vor [10–12].
2. Dank des großen Unterschiedes in der Absorption von Röntgenstrahlung durch Aluminium und Nickel ist auch die genaue Messung des Interdiffusionskoeffizienten mittels Röntgenradiographie möglich. Der Abbau eines Konzentrationsgradienten kann dabei zeitsaufgelöst in der flüssigen Probe beobachtet werden [13].
3. Molekulardynamik-Simulationen, bei denen unter Annahme eines Wechselwirkungspotentials die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein Teilchen-System gelöst werden, zeigen im Modell Al-Ni, dass Kreuzkorrelationen nicht vernachlässigt werden können. Insbesondere im Bereich von Konzentrationen um 50 at.% Ni überschätzt die klassische Darkengleichung mit  $S=1$  die Interdiffusion.  $S$  sinkt hier auf einen Wert von ca. 0,7 [14]. Für kleine Nickelkonzentrationen (und analog für kleine Aluminiumkonzentrationen) nähern sich, wie auch theoretisch vorhergesagt, Interdiffusion und Nickel-Selbstdiffusion an.  $S$  geht in diesem Fall gegen eins. Wie klein die Nickel-Konzentration im Experiment sein muss, damit  $D_{\text{AlNi}} \approx D_{\text{Ni}}$  und  $S \approx 1$  gilt, ist eine offene Frage.
4. Zu Al-Ni existiert eine breite thermodynamische Datenbasis [15, 16]. Diese ist notwendig um die Darkengleichung auf Grundlage experimenteller Daten zu diskutieren.

Technologische Anwendung findet Al-Ni als Hauptbestandteil von aluminiumreichen Al-Ni-RE (RE=Seltene Erden) Glasbildnern, die eine hohe spezifische Stärke, niedrige Dichte und hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen [17, 18].

Bei der Interdiffusion wird der Abbau eines makroskopischen Konzentrationsgradienten gemessen. Die große Kunst dieser Messungen besteht darin, alle störenden Strömungen (z.B. Marangoni-Konvektion, Auftriebskonvektion) zu vermeiden. Strömungen werden insbesondere durch Temperaturgradienten und freie Oberflächen ausgelöst. Des Weiteren kann eine Oxidschicht zwischen den Proben sowie Segregation die Messung verfälschen. Segregation spielt für Al-Ni im betrachteten Konzentrationsbereich eine große Rolle, da in der teilflüssigen Phase während des Aufschmelzens nickelreiche Teile ausfallen und absinken.

Um diese Einflüsse zu vermeiden wird hier ein Messaufbau vorgestellt, der erstmals die Vorteile von Scherzelle und Röntgenradiographie vereint und sogar auf einer Forschungsrakete Platz findet. Bei der weit verbreiteten Langkapillartechnik werden zwei dünne Stäbchen unterschiedlicher Konzentration in einem Kapillarrohr zusammengebracht, aufgeheizt und einige Zeit bei konstanter Temperatur gegläht. Im Scherzellen-Aufbau werden die Proben getrennt aufgeschmolzen. So kann mit dem Start der Messung gewartet werden, bis Temperatur und

Konzentration in den Proben homogen sind. Um das Absinken nickelreicher Teile in Al-Ni zu unterbinden werden die Proben in liegender Position geschmolzen und erst nach einigen Minuten im flüssigen Zustand aufgerichtet. Durch den Schervorgang, der zwei Proben unterschiedlicher Konzentration zusammenbringt, wird stets eine oxidfreie Grenzschicht erzeugt. Somit wird eine Oxidschicht zwischen den Proben, die als Diffusionsbarriere wirken würde, vermieden.

Die Röntgenradiographie erlaubt, im Gegensatz zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufs am erstarrten Diffusionspaar (*ex-situ*), eine zeitaufgelöste *in-situ* Messung. So kann überprüft werden, ob der gemessene Diffusionskoeffizient zeitlich konstant ist. Eine getrennte Auswertung des linken, mittleren und rechten Probenbereichs kann Aufschluss über Konvektionsrollen geben. Röntgenradiographie ermöglicht auch eine genaue Prozesskontrolle: Freie Oberflächen oder unvollständige Scherbewegungen können erkannt werden, sodass nur einwandfreie Messungen in die Diskussion eingehen.

Diffusionsmessungen unter Schwerkraft können von Auftriebskonvektion gestört sein. In Schwerelosigkeit ist diese Konvektion ausgeschaltet [19]. Da unter solchen Bedingungen auch die stabilisierende Dichteschichtung aufgehoben wird, dienen Experimente unter Schwerelosigkeit als Vergleich, bei dem der Einfluss verschiedener Störungen unterschiedlich ausgeprägt ist. Der hier vorgestellte Aufbau wurde robust gegenüber Erschütterungen und auf kleinem Bauraum realisiert, um Messungen auf einer Höhenforschungsrakete zu ermöglichen. Für Schwerelosigkeitsexperimente ist es vorteilhaft, mehrere Proben gleichzeitig zu untersuchen, um die aufwändigen Fluggelegenheiten effektiv zu nutzen. In diesem Scherzellenofen finden sechs Diffusionspaare Platz.

Die vorliegende Arbeit ist in Kapitel zu Grundlagen, Aufbau und Ergebnissen gegliedert. In Kapitel 2 wird zunächst die Diffusionstheorie zusammengefasst. Dabei werden die Fickschen Gesetze eingeführt und besonders auf die mikroskopische Beschreibung der Diffusion eingegangen. Die Darkengleichung, die über Thermodynamischen Faktor und Kreuzkorrelationsterm einen Zusammenhang zwischen Selbst- und Interdiffusion herstellt, wird erläutert. Des Weiteren werden die Grundlagen von quasi-elastischer Neutronenstreuung und Molekulardynamik-Simulation beschrieben.

In Kapitel 3 werden zunächst alternative Methoden zur Messung der Interdiffusion in flüssigen Metallen vorgestellt. Anschließend wird der hier verwendete Scherzellenofen für Röntgenradiographie und seine Charakterisierung beschrieben. Sorgfältige Tests des Aufbaus und die Einarbeitung notwendiger Änderungen machen einen großen Teil dieser Arbeit aus. Angaben zu Röntgenquellen und Detektoren komplettieren die Beschreibung des Aufbaus. Wie aus den aufgenommenen Röntgenbildern Diffusionskoeffizienten berechnet werden und die Herstellung der Proben wird ebenfalls in Kapitel 3 erläutert. Zum Schluss wird auf Messungen unter Schwerelosigkeit und insbesondere die Forschungsrakete MAPHEUS eingegangen.

Kapitel 4 beginnt mit der Diskussion möglicher Fehlerquellen bei der Messung. Den Hauptteil des Kapitels macht dann die Diskussion der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion in aluminiumreichen Al-Ni-Schmelzen aus. Die Ergebnisse werden jeweils mit Messungen der Nickel-Selbstdiffusion und Molekulardynamik-Simulationen verglichen, die von anderen Autoren durchgeführt wurden. Eine Zusammenfassung bildet den Abschluss der Arbeit.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Diffusion

#### 2.1.1 Ficksche Gesetze

Diffusion ist der Transport von Materie innerhalb eines Systems durch zufällige Teilchenbewegung auf atomarer Ebene [20]. Die Teilchen bewegen sich aufgrund ihrer thermischen Energie. Betrachtet man ein System mit mehreren Teilchensorten, kann die Diffusion zu einer Vermischung der Teilchensorten führen.

Die Konzentrationsverteilung in einem System wird durch das thermodynamische Gleichgewicht festgelegt. Dieses wiederum entspricht einem Minimum der Gibbsschen freien Energie  $G$  [21]. In einem Mehrstoffsystem mit  $n$  Komponenten ist die Gibbssche freie Energie gegeben durch

$$G = U + pV - TS + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $U$  die innere Energie,  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $S$  die Entropie des Systems.  $\mu_i$  ist das chemische Potential der Komponente  $i$  und  $N_i$  die jeweilige Teilchenanzahl. Das chemische Potential gibt an, wie sich die Gibbssche freie Energie ändert, wenn dem System Teilchen der Sorte  $i$  zugegeben oder weggenommen wird.

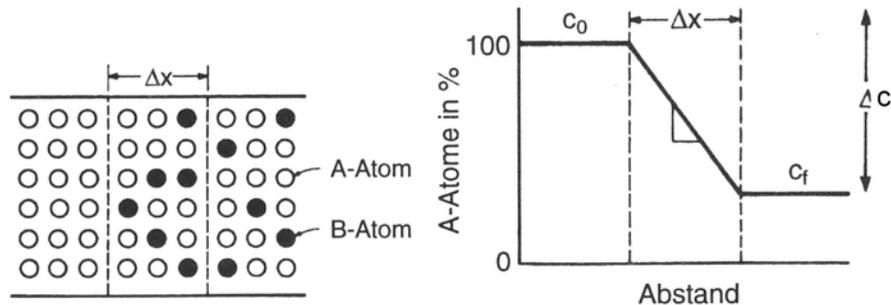
Betrachtet wird nun ein System, in dem Druck und Temperatur konstant sind.

Bestehen lokale Unterschiede im chemischen Potential, treibt dies einen Massetransport an, der diese Unterschiede abbaut. Solche Unterschiede im chemischen Potential werden insbesondere durch Konzentrationsgradienten hervorgerufen. Zwischen dem Materiefluss und dem eindimensionalen Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial c}{\partial x}$  stellte Fick [22] einen linearen Zusammenhang fest (1. Ficksches Gesetz).

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $j$  der Fluss pro Fläche, also die Anzahl der Teilchen, die pro Zeit durch eine zur

Diffusionsrichtung senkrechte Einheitsfläche treten und  $D$  der material- und temperaturabhängige Diffusionskoeffizient (z. B. [1, 21]). Über diese Gleichung ist der Diffusionskoeffizient definiert.



**Abbildung 2.1** – Schematische Zeichnung zum Abbau eines Konzentrationsgradienten nach dem 1. Fickschen Gesetz (aus [21])

In entmischenden Systemen, wie Cu-Co, wird in der Nähe des kritischen Punktes ein Konzentrationsgradient verstärkt statt abgebaut.

Die mehrdimensionale Form von Gleichung 2.2 lautet

$$\vec{j} = -D\nabla c. \quad (2.3)$$

Dabei ist  $D$  ein Tensor, der berücksichtigt, dass z. B. in Kristallen die Diffusion entlang einer Kristallachse schneller verlaufen kann, als in eine andere Richtung. Ein Gradient in x-Richtung kann so auch einen Fluss in y-Richtung zur Folge haben [20].

Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j} \quad (2.4)$$

folgt die Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz).

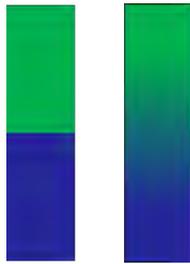
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (2.5)$$

Dabei wurde angenommen, dass der Diffusionskoeffizient nicht von der Konzentration abhängt. Dies ist im Allgemeinen nicht der Fall, für kleinen Konzentrationsgradienten aber näherungsweise erfüllt.

Die Lösung der Diffusionsgleichung für den Fall zweier semi-infiniten Stäbe, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, ist in Kapitel 3.4 angegeben.

Die eindimensionale Diffusionsgleichung kann mit Hilfe der Variablen  $\xi = x/\sqrt{4Dt}$  in eine gewöhnliche Differentialgleichung überführt werden (z. B. [20]).

$$\frac{d^2 c}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dc}{d\xi} = 0 \quad (2.6)$$



**Abbildung 2.2** – Schematische Darstellung der Diffusion zwischen zwei Stäben unterschiedlicher Konzentration. Links: Startkonfiguration. Rechts: Verteilung nach einer gewissen Diffusionszeit.

Die über die Variable  $\xi = x/\sqrt{4Dt}$  gefundenen Lösungen der Diffusionsgleichung hängen nicht separat von  $t$  oder  $x$  ab, sondern immer von der Kombination  $x/\sqrt{t}$ .

Betrachtet man ein mehrkomponentiges System, in dem lokale Unterschiede im chemischen Potential durch Massentransport ausgeglichen werden, so spricht man von Interdiffusion [10, 23]. Die Interdiffusion ist ein kollektiver Prozess, der nur in mehrkomponentigen Systemen auftritt. Im Folgenden wird der Interdiffusionskoeffizient in einer Legierung aus Teilchen  $A$  und  $B$  mit  $D_{AB}$  bezeichnet.

Betrachtet man hingegen die Bewegung von einzelnen markierten Teilchen, ist dies die Selbstdiffusion dieser Teilchensorte. In den Gleichungen 2.3 und 2.5 wird in diesem Fall der Fluss und die Konzentration markierter Teilchen verwendet. Im Experiment kann die Markierung der Teilchen durch die Verwendung von Isotopen realisiert werden<sup>1</sup>. Selbstdiffusion findet auch in reinen Elementen statt. Der Selbstdiffusionskoeffizient der Sorte  $\alpha$  ( $\alpha = A, B$ ) wird mit  $D_\alpha$  bezeichnet.

Diffusion ist, wie bereits erwähnt, der Transport von Materie durch zufällige Teilchenbewegung auf atomarer Ebene (Brownsche Bewegung). Der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_A$  steht im Zusammenhang mit dem mittleren Verschiebungsquadrat eines markierten Teilchens der Sorte  $A$ . Dies wird im nächsten Kapitel näher ausgeführt.

### 2.1.2 Mikroskopische Beschreibung

Die Fickschen Gesetze sind eine makroskopische Beschreibung der Diffusion. Im Experiment kann der Konzentrationsgradient für verschiedene Zeiten gemessen werden. Über den Zusammenhang der Diffusion mit der thermischen Eigenbewegung der betrachteten Teilchen ist auch eine mikroskopische Betrachtung möglich. Dabei betrachtet man ein System aus Teilchen, die sich zufällig bewegen und miteinander über Stöße wechselwirken. Die folgende Beschreibung orientiert sich an [7], [24] und [25].

Man betrachtet ein dreidimensionales System aus  $N_A$  Teilchen der Sorte  $A$  und  $N_B$  Teilchen der Sorte  $B$ , also mit insgesamt  $N = N_A + N_B$  Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen der Sorte  $\alpha$  ( $\alpha = A, B$ ) in der Zeit  $\tau$  um  $\Delta\vec{r}$  weiterbewegt, wird von der Selbstkorrelationsfunktion  $G_s(\Delta\vec{r}, \tau)$  angegeben.

---

<sup>1</sup>Bei der Verwendung von Isotopen kann es zu Abweichungen aufgrund der unterschiedlichen Masse kommen. Dieser Isotopeneffekt kann nachträglich korrigiert werden.

Diese Selbstkorrelationsfunktion gehorcht einer, dem zweiten Fickschen Gesetz entsprechenden, Transportgleichung mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_\alpha$ .

$$\frac{\partial G_s}{\partial t} = D_\alpha \Delta G_s \quad (2.7)$$

Für ein Teilchen, das sich zur Zeit 0 am Ursprung befindet ist die Lösung dieser Gleichung

$$G_s(\Delta \vec{r}, \tau) = (4\pi D_\alpha \tau)^{-3/2} \exp\left(\frac{-(\Delta \vec{r})^2}{4D_\alpha \tau}\right). \quad (2.8)$$

Mit diesem Ergebnis kann die mittlere quadratische Verschiebung  $\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle$  berechnet werden.

$$\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle = \int (\Delta \vec{r})^2 G_s(\Delta \vec{r}, \tau) d^3(\Delta \vec{r}) = 6D_\alpha \tau \quad (2.9)$$

Im eindimensionalen Fall ergibt sich statt der 6 eine 2, im zweidimensionalen Fall eine 4.

Für das Teilchen  $j$  der Sorte  $\alpha$  ist  $\vec{r}_j^\alpha(t)$  die Position zum Zeitpunkt  $t$  und die mittlere quadratische Verschiebung  $\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle = \langle (\vec{r}_j^\alpha(t) - \vec{r}_j^\alpha(0))^2 \rangle$ . Der Selbstdiffusionskoeffizient kann ausgedrückt werden als

$$D_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{\langle (\vec{r}_j^\alpha(t) - \vec{r}_j^\alpha(0))^2 \rangle}{6t}. \quad (2.10)$$

In dieser Gleichung muss  $t$  so groß sein, dass  $D_\alpha$  einen konstanten Wert erreicht. Die Zeit muss dafür deutlich größer sein, als die Zeit zwischen zwei Stößen. Es besteht keine Korrelation mehr zwischen der ursprünglichen Position eines Teilchens und seiner Position zur Zeit  $t$ . Für sehr kleine Zeiten ist die mittlere quadratische Verschiebung proportional zu  $t^2$ . Dies entspricht dem ballistischen Regime, das z. B. die Bewegung vor dem ersten Stoß beschreibt. In einem System mit festem Volumen, kann das mittlere Verschiebungsquadrat nicht beliebig groß werden. Daher würde der Ausdruck in Gleichung 2.10 immer gegen Null gehen. Bei ausreichend großem Volumen zeigt sich jedoch zunächst ein konstanter Wert für  $D_\alpha$ .

Analog zur Selbstdiffusion kann auch der Interdiffusionskoeffizient über ein mittleres Verschiebungsquadrat ausgedrückt werden. Dazu betrachtet man die Koordinate des Massenschwerpunkts der  $A$ -Teilchen.

$$\vec{R}_A(t) = \frac{1}{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \vec{r}_j^A(t) \quad (2.11)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Interdiffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  und dem mittleren Verschiebungsquadrat des Massenschwerpunkts von  $A$  ist

$$D_{AB} = \lim_{t \rightarrow \infty} N c_A c_B \Phi \left(1 + \frac{m_A c_A}{m_B c_B}\right)^2 \frac{\langle (\vec{R}_A(t) - \vec{R}_A(0))^2 \rangle}{6t} \quad (2.12)$$

mit den Massen von  $A$  und  $B$ -Teilchen  $m_A$  und  $m_B$  und den entsprechenden Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$ . Der thermodynamischen Faktors  $\Phi$  hängt mit der zweiten Ableitung der Gibbsschen freien Energie  $G$  nach der Konzentration zusammen (siehe auch Kapitel 2.1.4).

Entsprechend der Beschreibung über das mittlere Verschiebungsquadrat, kann der Selbstdiffusionskoeffizient auch über die Geschwindigkeitsautokorrelation berechnet werden. Diese ist definiert als

$$C_\alpha(t) = \frac{1}{3N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \langle \vec{v}_j^\alpha(t) \cdot \vec{v}_j^\alpha(0) \rangle \quad (2.13)$$

Dabei ist  $v_j^{(\alpha)}(t)$  die Geschwindigkeit des Teilchens  $j$  der Sorte  $\alpha$  zur Zeit  $t$ .

Der Selbstdiffusionskoeffizient ist dann das zeitliche Integral über die Geschwindigkeitsautokorrelation.

$$D_\alpha = \int_0^\infty C_\alpha(t) dt \quad (2.14)$$

Auch die Interdiffusion kann als Zeitintegral einer Autokorrelationsfunktion angegeben werden. Dazu betrachtet man den Diffusionsstrom

$$\vec{J}_{AB}(t) = c_B \sum_{i=1}^{N_A} \vec{v}_i^A - c_A \sum_{i=1}^{N_B} \vec{v}_i^B \quad (2.15)$$

In einem Ensemble, in dem die Summe aller Impulse verschwindet, ist die Autokorrelationsfunktion des Interdiffusionsstroms

$$C_{AB}(t) = \langle \vec{J}_{AB}(t) \cdot \vec{J}_{AB}(0) \rangle \quad (2.16)$$

$$= N^2 (c_A c_B)^2 \left( 1 + \frac{m_A c_A}{m_B c_B} \right)^2 \langle V_A^\rightarrow(t) \cdot V_A^\rightarrow(0) \rangle. \quad (2.17)$$

Dabei ist  $V_A^\rightarrow(t)$  die Schwerpunkts-Geschwindigkeit der Komponente  $A$ .

Der Interdiffusionskoeffizient ist dann gegeben durch

$$D_{AB} = \frac{\Phi}{3Nc_Ac_B} \int_0^\infty C_{AB}(t) dt \quad (2.18)$$

$$= N \frac{c_A c_B \Phi}{3} \left( 1 + \frac{m_A c_A}{m_B c_B} \right) \int_0^\infty \langle \vec{V}_A(t) \cdot \vec{V}_A(0) \rangle dt. \quad (2.19)$$

### 2.1.3 Darken-Gleichung

Der Zusammenhang des Interdiffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  mit den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_A$  und  $D_B$  ergibt sich aus Gleichung 2.14 und 2.19 zu [7]

$$D_{AB} = \Phi [c_A D_B + c_B D_A + c_A c_B \int_0^\infty (\Lambda_{AA} + \Lambda_{BB} - 2\Lambda_{AB}) dt] \quad (2.20)$$

mit

$$\Lambda_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{3Nc_\alpha c_\beta} \sum_{k=1}^{N_\alpha} \sum_{l=1}^{N_\beta} \langle \vec{v}_k^{(\alpha)}(t) \cdot \vec{v}_l^{(\beta)}(0) \rangle, \quad l \neq k \text{ für } \alpha = \beta. \quad (2.21)$$

Die  $\Lambda_{\alpha\beta}$  bezeichnen Geschwindigkeitskorrelationen zwischen unterschiedlichen Teilchen der gleichen Sorte ( $\Lambda_{AA}$  und  $\Lambda_{BB}$ ) bzw. zwischen Teilchen verschiedener Sorte ( $\Lambda_{AB}$ ).

Der Term in Gleichung 2.20, der die  $\Lambda_{\alpha\beta}$  enthält, wird mit  $\Delta_d$  abgekürzt.

$$\Delta_d = c_A c_B \int_0^\infty [\Lambda_{AA}(t) + \Lambda_{BB}(t) - 2\Lambda_{AB}(t)] dt \quad (2.22)$$

Dies ist eine exakte mikroskopische Beschreibung der Diffusion in binären Systemen, die auf den Geschwindigkeiten der einzelnen Teilchen basiert. Eine Näherung für den Zusammenhang von Selbst- und Interdiffusion wurde von Darken [6] auf der Grundlage von hydrodynamischen Überlegungen vorgeschlagen. Die Experimente von Kirkendall und Smigelskas [26] an festem Cu-Zn gaben dazu den Ausschlag. Sie zeigten erstmals, dass die zwei Komponenten einer binären Legierung unterschiedlich schnell diffundieren können. In Festkörpern bewirkt dieser Effekt, dass in dem schneller diffundierenden Material Löcher entstehen, während die andere Hälfte des Diffusionspaares an Volumen zunimmt.

Die Darken-Gleichung lautet

$$D_{AB}^d = \Phi(c_B D_A + c_A D_B). \quad (2.23)$$

Der thermodynamische Faktor  $\Phi$  nähert sich für starke Verdünnungen dem Wert 1 an (siehe Kapitel 2.1.4). Die Darken-Gleichung enthält also die Aussage, dass sich für kleine Konzentrationen der Interdiffusionskoeffizient dem Selbstdiffusionskoeffizienten der Minoritäts-Komponente annähert.

Das Verhältnis von  $D_{AB}^d$  und  $D_{AB}$  lässt sich ausdrücken als Faktor  $S$ .

$$S = \frac{D_{AB}}{D_{AB}^d} \quad (2.24)$$

$$= 1 + \frac{\Delta_d}{c_A D_B + c_B D_A} \quad (2.25)$$

Er kann als „Korrekturfaktor“ betrachtet werden, der kinetische Kreuzkorrelationen berücksichtigt. Für die Diffusion in Kristallen wurde ein entsprechender Faktor von Manning [27] eingeführt. Dieser beschreibt Effekte der Leerstellen-Bewegung im Festkörper auf die Interdiffusion.

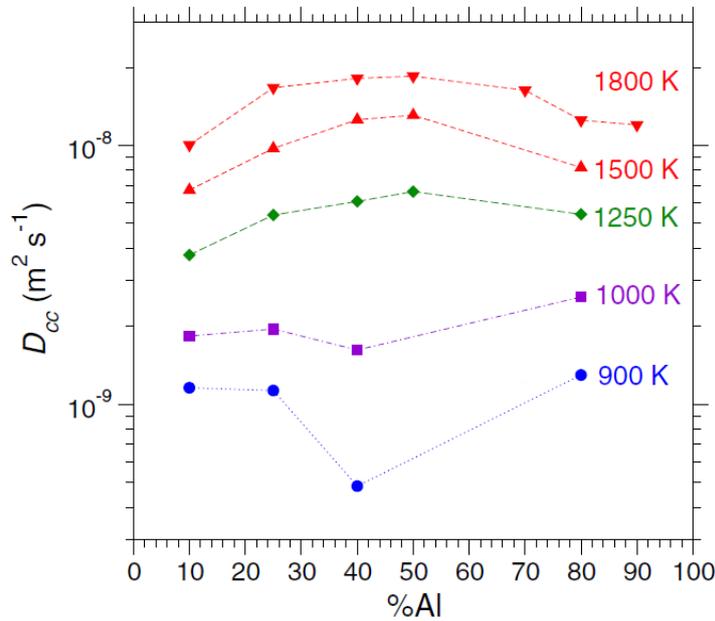
Sowohl  $S$  als auch der thermodynamische Faktor  $\Phi$  sind Funktionen der Temperatur und der Zusammensetzung. Für Systeme mit einer chemischen Nahordnung wird  $\Phi > 1$  und  $S < 1$  erwartet [14, 28].

Zum besseren Verständnis der Vorgänge beim Massetransport durch Diffusion kann der Interdiffusionskoeffizient zerlegt werden in einen thermodynamischen Anteil, beschrieben durch den thermodynamischen Faktor, und einen kinetischen Anteil, beschrieben durch den Onsager-Koeffizienten  $L = S(c_A D_B + c_B D_A)$ .

$$D_{AB} = \Phi L \quad (2.26)$$

Numerische Simulationen zeigen, dass die Konzentrationsabhängigkeit dieser beiden Anteile qualitativ verschieden sein kann. In Molekulardynamik-Simulationen wurde für das Modell Al-Ni im Konzentrationsbereich von 20 bis 90 at.%Ni gezeigt, dass der Onsager Koeffizient bei

Konzentrationen um 40 at.% Al ein Minimum aufweist. Dieses ist bei tiefen Unterkühlungen stärker ausgeprägt. Gleichzeitig erreicht der thermodynamische Faktor bei derselben Konzentration ein deutliches Maximum. Der Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten, der bei hohen Temperaturen ein Maximum aufweist, bei starken Unterkühlungen jedoch ein Minimum (siehe Abbildung 2.3), wird durch das Produkt dieser beiden Anteile bestimmt [23].



**Abbildung 2.3** – Interdiffusionskoeffizienten (hier  $D_{cc}$  genannt) in flüssigem Al-Ni berechnet mittels Molekulardynamik Simulationen für verschiedene Temperaturen (aus [23]).

### 2.1.4 Thermodynamischer Faktor

Der thermodynamische Faktor beschreibt die thermodynamischen Triebkräfte der Interdiffusion. Er ist definiert als [21]

$$\Phi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln c_B} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \quad (2.27)$$

wobei  $\gamma_B$  der Aktivitätskoeffizient ist, also die Aktivität von  $B$  geteilt durch die Konzentration von  $B$  und analog für  $A$ . Für ideale Lösungen entspricht die Aktivität eines Stoffes der Konzentration. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt also Abweichungen vom idealen Verhalten, die durch Wechselwirkungen der Teilchen untereinander zustande kommen.

Da für verdünnte Lösungen der Aktivitätskoeffizient konstant ist [21], strebt der thermodynamische Faktor für kleine Konzentrationen gegen eins. Bei mischenden Systemen ist  $\Phi \geq 1$ .

Der thermodynamische Faktor kann auch über die zweite Ableitung der Gibbsschen freien Energie  $G$  nach der Konzentration ausgedrückt werden.

$$\Phi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_\alpha}{\partial \ln c_\alpha} = \frac{c_\alpha(1 - c_\alpha)}{RT} \frac{\partial^2 G}{\partial c_\alpha^2} \quad (2.28)$$

Dabei ist wiederum  $\alpha = A$  oder  $B$ .

In einem binären System, in dem Temperatur und Druck konstant sind, hängt die Gibbsche freie Energie von den Konzentrationen und dem chemischen Potential ab.

$$G = c_A \mu_A + c_B \mu_B \quad (2.29)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials einer Komponente (bezogen auf ein Mol) wird beschrieben durch einen konzentrationsunabhängigen Anteil  $\mu_\alpha^0$  und einen Term, der neben der universellen Gaskonstante  $R$  und der absoluten Temperatur  $T$  den Logarithmus der Aktivität enthält.

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + RT \ln(\gamma_\alpha c_\alpha) = \mu_\alpha^0 + RT \ln \gamma_\alpha + RT \ln c_\alpha \quad (2.30)$$

Für flüssiges Al-Ni ist die Gibbsche freie Energie für ein Mol [16]

$$G = c_{\text{Al}} \circ G_{\text{Al}}^{fl} + c_{\text{Ni}} \circ G_{\text{Ni}}^{fl} + RT(c_{\text{Al}} \ln c_{\text{Al}} + c_{\text{Ni}} \ln c_{\text{Ni}}) + \Delta^{xs} G^{fl}. \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet  $\circ G_i^{fl}$  die molare Gibbsche freie Energie des jeweiligen reinen Elements  $i$  ( $i=\text{Al}, \text{Ni}$ ) in der flüssigen Phase und  $c_i$  die Konzentration von Element  $i$ . Der dritte Term in Gleichung 2.31 beschreibt die ideale Entropie der Mischung. Für die Berechnung des Thermodynamischen Faktors ist der letzte Term wichtig, die Excess Gibbsche freie Energie  $\Delta^{xs} G_m^{fl}$ . Sie wird ausgedrückt über die temperaturabhängigen Redlich-Kister Polynome  ${}^v L$  (mit  $v=0, 1, 2, \dots$ ), die die Form  $a + b \cdot T + \dots$  haben.

$$\Delta^{xs} G^{fl} = c_{\text{Al}} c_{\text{Ni}} \sum_v {}^v L \cdot (c_{\text{Al}} - c_{\text{Ni}})^v \quad (2.32)$$

Die Gibbsche freie Energie kann anhand thermodynamischer Daten (z. B. Solidus- und Liquidus-Temperaturen aus Kühlkurven bestimmt, kalorimetrisch bestimmte Mischungsenthalpie in der flüssigen Phase, Bildungsenthalpie im festen Zustand) modelliert werden.

Basierend auf solchen experimentellen Daten, wird in zwei Veröffentlichungen eine thermodynamische Beschreibung von Al-Ni angegeben. Ansara et al. [15] nutzen die CALPHAD-Methode, bei der die Gibbsche freie Energie verschiedener Phasen mit verschiedenen phänomenologischen Modellen beschrieben wird. Sie modellieren zuerst die flüssige, fcc und B2-AlNi Phasen mit drei unabhängigen Parametern für die Flüssigkeit. Anschließend werden die weiteren festen Phasen angepasst. Redlich-Kister-Polynome zur Beschreibung der Excess Gibbschen freie Energie sind für die Flüssigkeit bis zum vierten Grad angegeben.

Huang und Chang [16] verwenden insgesamt weniger Parameter, die größere physikalische Relevanz haben sollen. Die möglichst einfache Beschreibung soll eine Erweiterung auf ternäre Systeme erleichtern. Für einige feste Phasen wird eine andere Beschreibung im Vergleich zu [15] genutzt, die die Nahordnung besser beschreibt. Redlich-Kister-Polynome werden bis zum zweiten Grad angegeben.

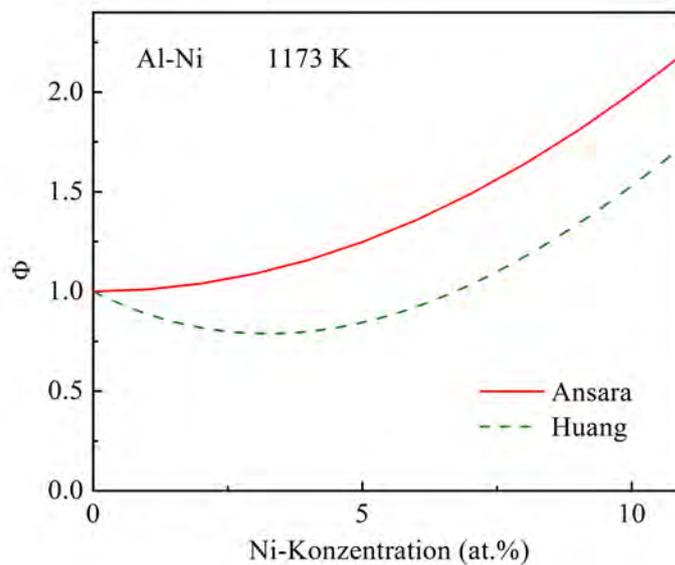
## 2.1. GRUNDLAGEN DER DIFFUSION

Aus den Gleichungen 2.28, 2.31 und 2.32, die die Abhängigkeit des thermodynamischen Faktors von der Gibbsschen freien Energie beschreiben, ergibt sich

$$\Phi = 1 + \frac{c(1-c)}{RT} [{}^0L \cdot (-2) + {}^1L \cdot (6 - 12c) + {}^2L \cdot (-10 + 48c - 48c^2) + {}^3L \cdot (16 - 108c + 24c^2 - 160c^3) + {}^4L \cdot (-18 + 192c - 672c^2 + 960c^3 - 480c^4)]. \quad (2.33)$$

Der thermodynamische Faktor kann also über die Redlich-Kister Polynomen  ${}^0L$  bis  ${}^4L$  und die Konzentration  $c$  von Aluminium berechnet werden.

Nutzt man die in [15] und [16] angegebenen Werte ergibt sich der temperatur- und konzentrationsabhängige Verlauf des thermodynamischen Faktors. In Abbildung 2.4 ist jeweils die Konzentrationsabhängigkeit in der Flüssigkeit bei 1173 K bis 11 at% Ni wiedergegeben.



**Abbildung 2.4** – Thermodynamischer Faktor  $\Phi$  von flüssigem Al-Ni bei 1173 K in Abhängigkeit von der Nickelkonzentration.

Beide Kurven beginnen für  $c_{\text{Ni}} = 0$  bei 1. Während der, aus der Gibbsschen freien Energie von Ansara et al. abgeleitete, thermodynamische Faktor stetig ansteigt, weisen die Werte, die aus der Beschreibung von Huang und Chang abgeleitet wurden, ein Minimum bei ca. 4% auf. Dieses Minimum ist physikalisch nicht sinnvoll, da Al-Ni ein mischendes System mit chemischer Nahordnung ist. Die chemische Nahordnung wurde von mehreren Autoren in Streu-Experimenten mit Neutronen bestätigt [29], [11]. Dass Al-Ni in der flüssigen Phase mischend ist, zeigt sich in der Mischenthalpie, die über den gesamten Konzentrationsbereich negativ ist ([15, 16] und Referenzen zu experimentellen Werten darin). In solchen Systemen ist  $\Phi > 1$ .

Des Weiteren geben Ansara et al. die Redlich-Kister Polynome bis zur vierten statt zur zweiten Ordnung an. Ihre Beschreibung ist also detaillierter. Für die weitere Diskussion werden daher die Werte nach Ansara et. al verwendet.

Auch aus Molekulardynamik Simulationen kann der thermodynamische Faktor gewonnen werden. Hier liegen jedoch nur für wenige Konzentrationen Werte vor. Für eine Temperatur von 1000 K und eine Konzentration von 20 at.%Ni beträgt der thermodynamische Faktor aus MD-Simulationen 3,5 und für 1250 K ist  $\Phi=2,6$  [23].

Betrachtet man den gesamten Konzentrationsbereich, zeigt sich bei der Berechnung aus der Gibbsschen freien Energie ein deutliches Maximum von  $\Phi$  bei ca. 50 at.% Ni [16]. In MD Simulationen liegt dieses Maximum bei ca. 40%Ni [23].

### 2.1.5 Strukturfaktor

Kristalle können über ihre Gitterstruktur beschrieben werden. Gase werden als Ensemble von harten Kugeln modelliert. Dazwischen liegen die Flüssigkeiten, die keine langreichweitige Struktur, wohl aber eine Nahordnung aufweisen.

Um die Struktur eines Materials aufzuklären werden Streuexperimente genutzt. Im Folgenden wird insbesondere die Streuung von Neutronen an Atomkernen betrachtet. Die Beschreibung orientiert sich an [30] und [24].

Ein Neutron mit dem Impuls  $\hbar\vec{q}_1$  und der Energie  $\hbar\omega_1$  wird in den Raumwinkel  $d\Omega$  gestreut. Nach dem Streueignis hat das Neutron den Impuls  $\hbar\vec{q}_2$  und die Energie  $\hbar\omega_2$ . Der Impulsübertrag ist also  $\hbar\vec{q} = \hbar\vec{q}_2 - \hbar\vec{q}_1$  und der Energieübertrag  $\hbar\omega = \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1$

Der doppelt differentielle Streuquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$  gibt die Anzahl der Teilchen an in den Raumwinkel  $d\Omega$  gestreut werden und eine Energie im Intervall  $[\hbar\omega_2, \hbar\omega_2 + \hbar\delta\omega]$  aufweisen [24].

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = Nb^2 \left( \frac{q_2}{q_1} \right) S(\vec{q}, \omega) \quad (2.34)$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der einfallenden Teilchen und  $b$  die Streulänge.

Der dynamische Strukturfaktor  $S(\vec{q}, \omega)$  ist gegeben über

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int G(\vec{r}, t) \exp[i(\omega t - \vec{q}\vec{r})] d\vec{r} dt. \quad (2.35)$$

Dabei ist  $G(\vec{r}, t)$  die Van-Hove-Korrelationsfunktion. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich zur Zeit  $t$  ein Teilchen am Ort  $\vec{r}$  befindet, wenn sich zur Zeit  $t = 0$  ein Teilchen am Ursprung befand. Die in Abschnitt 2.1.2 verwendete Selbstkorrelationsfunktion  $G_s$  ist Teil der Van-Hove-Korrelationsfunktion.

Die Streulänge  $b$  unterscheidet sich für verschiedene Elemente und Isotope und ändert sich auch mit dem Kernspin. Für Systeme, die aus verschiedenen Isotopen oder mehreren Elementen bestehen, muss der Mittelwert der Streulängen betrachtet werden. Dazu wird der doppelt differentielle Streuquerschnitt aufgeteilt in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{q_2}{q_1} N [b_{\text{inc}}^2 S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega) + b_{\text{coh}}^2 S(\vec{q}, \omega)] \quad (2.36)$$

Dabei ist  $b_{\text{coh}}^2$  der quadrierte Mittelwert der Streulängen und  $b_{\text{inc}}^2$  ihre Varianz.

$$\langle b \rangle^2 = b_{\text{coh}}^2 \text{ und } (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) = b_{\text{inc}}^2 \quad (2.37)$$

$S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega)$  ist die Fouriertransformierte der Selbstkorrelationsfunktion  $G_s(\vec{r}, t)$  [30].

$$S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int G_s(\vec{r}, t) \exp[i(\omega t - \vec{q}\vec{r})] d\vec{r} dt \quad (2.38)$$

Kohärente Streuung beschreibt korrelierte Bewegungen. Informationen über die Struktur der Flüssigkeit sind vollständig im kohärenten Anteil des Streuquerschnitts enthalten [24]. Der inkohärente Anteil misst Selbstkorrelationen und kann zur Bestimmung der Selbstdiffusion in Flüssigkeiten genutzt werden.

Aus dem dynamischen Strukturfaktor  $S(\vec{q}, \omega)$  ergibt sich durch Integration über alle Energieüberträge der statische Strukturfaktor  $S(\vec{q})$

$$S(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{q}, \omega) d\omega \quad (2.39)$$

Dieser hängt eng mit der Fouriertransformierten der radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  zusammen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, in einem Abstand  $r$  ein Teilchen zu finden, wenn sich ein Referenzteilchen im Ursprung befindet.

Abbildung 2.5 zeigt die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  von flüssigem Argon. In dem Bereich von  $r$  bis  $r + dr$  um ein Referenzteilchen liegen  $4\pi r^2 \rho g(r)$  Teilchen, wobei  $\rho$  die Dichte des Materials ist. Die Maxima in Abbildung 2.5 entsprechen „Schalen“ von Nachbarpartikeln. Für große  $r$  strebt  $g(r)$  gegen eins, da keine langreichweitige Ordnung vorliegt. Für  $r \rightarrow 0$  geht auch  $g(r) \rightarrow 0$ , da bei sehr kleinen Abständen eine stark abstoßende Wechselwirkung wirkt [24].

Um ein einkomponentiges System zu beschreiben ist ein Strukturfaktor ausreichend. Für zweikomponentige Systeme sind drei partielle Strukturfaktoren  $S_{AA}$ ,  $S_{BB}$  und  $S_{AB}$  (Faber-Ziman-Strukturfaktoren) notwendig. Sie beschreiben jeweils die Paarkorrelation von  $A$ -Teilchen untereinander, von  $B$ -Teilchen untereinander bzw. die Korrelation zwischen  $A$  und  $B$ -Teilchen. Um die drei partiellen Strukturfaktoren zu messen, werden drei unabhängige Messungen mit unterschiedlichen Streulängen (z. B. unterschiedliche Isotopenzusammensetzung) benötigt.

Durch eine lineare Kombination dieser Strukturfaktoren ergeben sich die Bhatia-Thornton-Strukturfaktoren. Diese stehen in einem engen Zusammenhang zu thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems [31]. Der Strukturfaktor  $S_{cc}(0)$  beschreibt für  $q \rightarrow 0$  die mittlere thermische Fluktuation der Konzentration und ist gegeben durch [7]:

$$S_{cc}(q) = c_B^2 S_{AA}(q) + c_A^2 S_{BB}(q) - 2c_A c_B S_{AB}(q) \quad (2.40)$$

$S_{cc}(0)$  ergibt sich aus der zweiten Ableitung der Gibbschen freien Energie nach der Konzentration bei konstanter Temperatur, Druck und Teilchenzahl.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante.

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T,p,N} = \frac{N k_B T}{S_{cc}(0)} \quad (2.41)$$

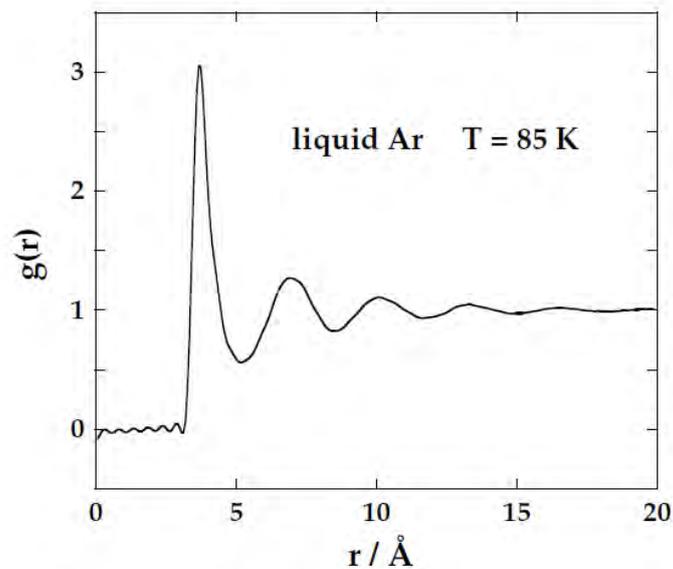


Abbildung 2.5 – Radiale Verteilungsfunktion von flüssigem Ar (aus [24])

Über diese Beziehung kann der thermodynamische Faktor  $\Phi$  aus  $S_{cc}(0)$  bestimmt werden.

Für dichte Schmelzen besteht ein Zusammenhang zwischen der Struktur der Flüssigkeit und dynamischer Eigenschaften, wie der Diffusion. In der Modenkopplungstheorie wird angenommen, dass die Dynamik in einer dichten Schmelze von der Relaxation von Dichtefluktuationen bestimmt ist. Unter Verwendung der partiellen Struktur Faktoren können damit Selbst- und Interdiffusionskoeffizienten berechnet werden [23]. Für flüssiges Zr-Ni wird dieser Zusammenhang in [32] diskutiert.

## 2.2 Molekulardynamik Simulation

Computersimulationen haben den Vorteil, dass man exakte quasi-experimentelle Daten für ein gut definiertes System erhält. So kann z. B. das Verhalten in Flüssigkeiten auf mikroskopischer Ebene untersucht werden [24]. Die Idee der Molekulardynamik (MD) Simulation ist es, ein System von Teilchen über ein Potential wechselwirken zu lassen und die entsprechenden Newtonschen Bewegungsgleichungen zu lösen.

Man betrachtet also ein System aus  $N$  Teilchen (wobei  $N$  größer als ca. 500 sein sollte um Effekte durch eine zu kleine Zelle zu vermeiden), die sich innerhalb eines festen Volumens befinden. Meistens werden periodische Randbedingungen gewählt, um Oberflächeneffekte zu vermeiden. Jedem Teilchen wird eine Geschwindigkeit zugewiesen entsprechend einer Maxwell-Verteilung bei der gewünschten Temperatur. Die Teilchen werden entsprechend der Newtonsche Bewegungsgleichung in kurzen Zeitabschnitten von wenigen Femtosekunden weiterbewegt. Die Zeitabstände können für niedrige Temperaturen, also langsame Dynamik, größer gewählt werden, als für hohe Temperaturen. Für jedes Teilchen wird die Position und

Geschwindigkeit gespeichert.

Gleichgewichtseigenschaften erhält man als zeitlichen Mittelwert über die Bewegungsgeschichte. So können aus dem mittleren Verschiebungsquadrat nach Gleichung 2.10 und 2.12 die Selbst- und Interdiffusionskoeffizienten berechnet werden. Der Kreuzkorrelationsterm  $S$  wird nach Gleichung 2.25 und 2.22 aus Geschwindigkeitskorrelationen berechnet.

Mit der Position der Teilchen sind auch die partiellen statischen Strukturfaktoren bekannt. Für binäre Systeme kann der partielle statische Strukturfaktor  $S_{cc}(q)$  und im Limes  $q \rightarrow 0$  der thermodynamische Faktor  $\Phi$  berechnet werden (siehe Gleichung 2.41):  $\Phi = c_{ACB}/S_{cc}(0)$ .

Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird über ein entsprechendes Potential angegeben. Dabei kann ein Modellsystem z. B. aus harten Kugeln betrachtet werden oder es wird ein Wechselwirkungspotential für ein reales System, z. B. Al-Ni, entwickelt. In die Entwicklung eines solchen Potentials fließen verschiedene Eigenschaften des Materials wie Gitterkonstanten, Kohäsionsenergie und thermischer Ausdehnungskoeffizient ein. Auch Ergebnisse von ab initio Berechnungen der Energien verschiedener Kristallstrukturen werden berücksichtigt [33]. Ab initio Berechnungen beruhen auf quantenmechanischen Beschreibungen. Für Titan konnten experimentell bestimmte Selbstdiffusionskoeffizienten verwendet werden, um das Wechselwirkungspotential der MD-Simulation zu verbessern[34].

Die Molekulardynamik Simulation bleibt jedoch ein Modell, das sich häufig eher dazu eignet, qualitative Einblicke zu ermöglichen als dass es quantitative Aussagen für das reale System erlaubt [23].

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Interdiffusionskoeffizienten sollen mit MD-Simulationen verglichen werden. Dazu werden die Ergebnisse von Horbach et al. [7, 23, 35] genutzt. Das von den Autoren verwendete System besteht aus 1500 Teilchen und die Zeitschritte sind 1 fs oder 2,5 fs lang [7, 23]. Für die Simulationen von AlNi<sub>2</sub>, AlNi<sub>5</sub> und AlNi<sub>10</sub> bei 1173 K wurden 12000 Teilchen verwendet [35]. Bei den kleinen Konzentrationen werden mehr Teilchen genutzt um eine bessere Mittelung zu erhalten.

Horbach et al. nutzen die sogenannte Embedded-Atom-Methode. Das Potential eines zweikomponentigen Systems wird dabei durch zwei Teile beschrieben. Ein Teil gibt das Paarpotential zwischen zwei Teilchen an und der zweite Teil beschreibt den Einfluss der Elektronendichte aller benachbarten Atome auf das betrachtete Teilchen.

Die Parameter dieses Potentials haben Mishin et al. [33] für Al-Ni optimiert. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf Gitter-Eigenschaften und Defekte in festem Al<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> gelegt. Die Autoren nutzen das Potential um die Konzentration von Punktdefekten in B2-NiAl zu berechnen. Möglicherweise wird Al-Ni für niedrige Konzentrationen von Aluminium oder Nickel weniger gut von diesem Potential beschrieben.

## 2.3 Quasi-elastische Neutronenstreuung

In Al-Ni-Schmelzen wurde die Nickel-Selbstdiffusion von anderen Autoren bestimmt [10, 12]. Die dafür genutzte quasi-elastische Neutronenstreuung (QENS) wird hier kurz vorgestellt.

Bei der QENS wird die atomare Dynamik der Schmelze untersucht. Im Unterschied zu Messungen mit der Langkapillartechnik, bei der die Veränderung eines makroskopischen Konzentrationsgradienten analysiert wird, sind Messungen mittels QENS ungestört von Konvektion da sie auf atomarer Längenskala und Pikosekunden Zeitskala stattfinden [36].

Beispielsweise zeigt sich bei der Messung der Cu-Selbstdiffusion in reinem Kupfer mittels QENS eine deutlich geringere Streuung der Messwerte und ein insgesamt niedrigerer Wert, verglichen mit Langkapillar-Messungen [37]. Diese Abweichung wächst mit steigender Temperatur, da bei höheren Temperaturen die Verfälschung durch Konvektion in Langkapillar-Experimenten zunimmt.

In Kombination mit Levitationstechniken wie dem elektromagnetischen Levitator ist es möglich, die Selbstdiffusion auch in unterkühlten Schmelzen sowie in reaktiven Proben bei sehr hohen Temperaturen zu messen [9]. Da die Probe in diesem Fall frei schwebt, kommt es nicht zur Reaktion mit einem Tiegel. Ein Unterkühlen der Flüssigkeit von mehreren hundert Kelvin (z. B. 200 K bei Nickel [9]) ist möglich, da Keime zur Kristallisation fehlen.

Für die Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten werden thermische Neutronen mit Energien im meV Bereich verwendet. Dies entspricht einer Wellenlängen von wenigen Ångström. Die Wellenlänge der einfallenden Neutronen wird so gewählt, dass die Streuung an der Probe von inkohärenter Streuung dominiert wird.

In einem Neutronenstreuexperiment wird die absolute Streuintensität  $I(q, \omega)$  in Abhängigkeit von Impuls- und Energieübertrag gemessen. Sie entspricht dem doppelt differentiellen Streuquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$  gefaltet mit der Energieauflösung des Instruments. Der Energieübertrag der gestreuten Neutronen wird über ihre Flugzeit gemessen. Der Streuwinkel bestimmt den Impulsübertrag  $q$ . Das elastische Maximum von  $S_{\text{inc}}(q, \omega)$ , also ohne Energieverlust oder -gewinn, ist für Flüssigkeiten wegen der Eigenbewegung der Teilchen verbreitert. Dieser verbreiterte Bereich wird als quasi-elastische Streuung bezeichnet. Die quasi-elastische Linienbreite ist proportional zum Diffusionskoeffizient der Teilchen.

Für kleine  $q$ , also große Zeiten, wird die Diffusion beschrieben. Die Linienbreite wird breiter für größere Werte von  $q$ . Siehe Abbildung 2.6

Bei diffusiver Bewegung ist der inkohärenter dynamischer Strukturfaktor  $S_{\text{inc}}(q, \omega)$  im hydrodynamischen Limit (also für  $q \rightarrow 0$ ) eine einzelne Lorentzkurve [9].

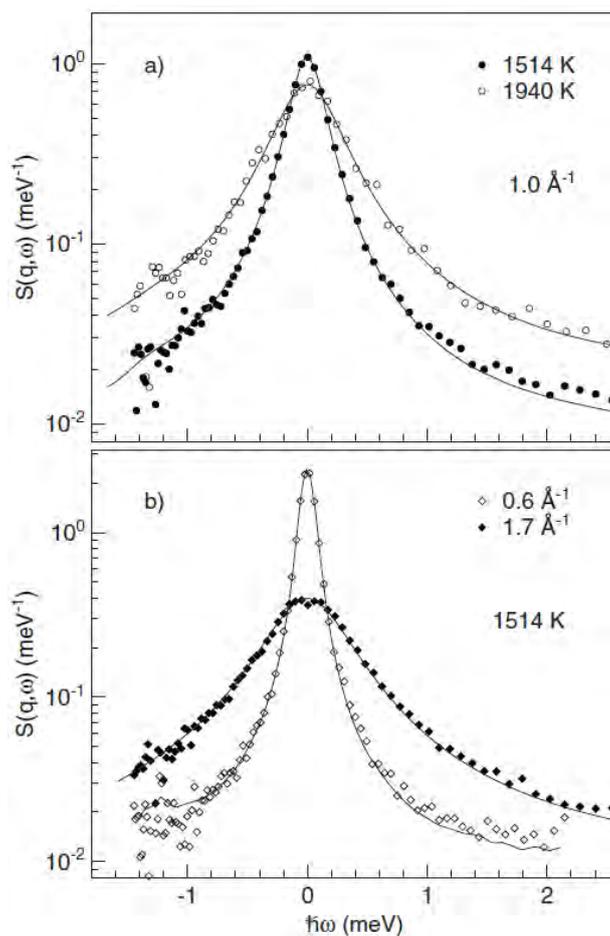
$$S_{\text{inc}}(q, \omega) = \frac{A}{\pi\hbar} \frac{Dq^2}{(Dq^2)^2 + \omega^2} + b_q \quad (2.42)$$

Dabei ist  $A$  die Amplitude des quasi-elastischen Signals und  $b_q$  beschreibt Beiträge der atomaren Vibrationen, die im betrachteten Energiebereich als konstant angesehen werden können.

Für kleine Werte von  $q$  ist die halbe Breite bei der Hälfte des Maximalwertes (engl.: half width at half maximum, HWHM)  $\Gamma_{1/2}(q)$  proportional zu  $q^2$  [9]

$$D_S = \frac{\Gamma_{1/2}(q)}{\hbar q^2} \quad (2.43)$$

Bei größeren Werten von  $q$  werden Beiträge kohärenter Streuung wichtig.



**Abbildung 2.6** – Experimentell gemessener dynamischer Strukturfaktor von flüssigem Nickel in Abhängigkeit vom Energieübertrag. In a) ist der quasi-elastische Teil des dynamischen Strukturfaktors für zwei verschiedene Temperaturen, in b) für zwei unterschiedliche Impulsüberträge gezeigt (aus [9]).

Die temperaturabhängigen QENS-Messung an AlNi<sub>2</sub> und AlNi<sub>5</sub> wurden am Flugzeit-Spektrometer TOFTOF der Neutronenquelle FRM II mit einer einfallender Wellenlänge von 7 Å durchgeführt [10]. Die damit erreichbaren Impulsüberträge liegen deutlich unterhalb des ersten Maximums des Strukturfaktors dieser Legierungen. Es dominieren also die inkohärenten Beiträge. Für die Messungen wurde das Material in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zylinder geschmolzen.

Durch den Vergleich von Messungen an einer Probe mit 8 mm Durchmesser und solchen an Proben in einem dünnwandigen Hohlzylinder wurde gezeigt, dass Mehrfachstreuungen von Neutronen in reinem Nickel keinen Einfluss auf das Ergebnis haben [9]. Da der inkohärente Streuquerschnitt von Aluminium mit 0,008 barn deutlich kleiner ist als der von Nickel mit 5,2 barn, stellt Mehrfachstreuung bei der Messung von AlNi<sub>2</sub> und AlNi<sub>5</sub> in Vollzylindern kein Problem dar.



# Kapitel 3

## Messmethode und experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden zunächst verschiedene Methoden zur Messung von Interdiffusionskoeffizienten vorgestellt. Anschließend wird der im Rahmen dieser Arbeit erstmals eingesetzte Scherzellenofen sowie dessen Charakterisierung beschrieben. Die Konzentrationsverteilung in den Diffusionspaaren wird mittels Röntgenradiographie bestimmt. Das Verfahren zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den aufgenommenen Röntgenbildern wird ebenfalls erläutert. Am Ende des Kapitels wird auf Experimente in Schwerelosigkeit und insbesondere auf die Forschungsrakete MAPHEUS eingegangen.

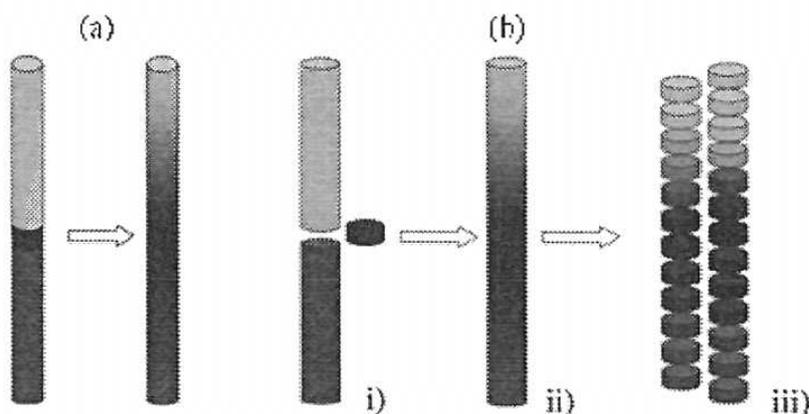
### 3.1 Messmethoden

Verschiedene Methoden wurden zur Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten in flüssigen Metallen entwickelt. Eine weit verbreitete Methode ist die Langkapillartechnik [13, 38], bei der zwei dünne Stäbchen des zu untersuchenden Materials mit unterschiedlicher Konzentration in einem Kapillarrohr zusammengebracht werden. Dieses Diffusionspaar wird auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, bei dieser Temperatur einige Zeit gehalten (abhängig von Probenlänge, Temperatur und Material) und anschließend möglichst schnell abgekühlt. An der erstarrten Probe wird dann (ex-situ) der Konzentrationsverlauf gemessen und über die entsprechende Lösung der Diffusionsgleichung der Diffusionskoeffizient bestimmt. Die Bestimmung des Konzentrationsprofils kann für einige Materialien auch während des Diffusionsglühens (in-situ) mittels Röntgen- oder Neutronenradiographie erfolgen [8, 13, 39]. Eine in-situ Messung ist auch über radioaktive Isotope möglich, die sich zu Beginn der Messung an einem Ende der Probe befinden. An zwei Stellen entlang der Kapillare werden Detektoren angebracht und über die Differenz der Strahlungsintensität an diesen Stellen der Diffusionskoeffizient zeitaufgelöst bestimmt [40].

Aufgrund von Verschiebungen beim Aufschmelzen und Erstarren der Probe, Konvektion und Diffusionsbarrieren, weisen die mittels ex-situ Langkapillartechnik bestimmten Diffusionskoeffizienten eine große Streuung auf. Wie Engelhardt [41] am Beispiel von Al-Cu-Ag gezeigt hat entspricht auch bei einer großen Anzahl von Experimenten weder der Mittelwert noch der niedrigste gemessene Wert dem korrekten Diffusionskoeffizienten.

Eine Weiterentwicklung des klassischen Langkapillar-Aufbaus ist die Scherzellen-Methode, die Mitte der 1960er Jahre von Nachtrieb und Brome entwickelt wurde [42]. Hier werden die beiden Hälften des Diffusionspaares getrennt aufgeschmolzen, der Diffusionsprozess bei homogener Zieltemperatur gestartet und die Flüssigkeitssäule vor dem Abkühlen in kleinere Einheiten unterteilt. Übliche Störungen der Messung beim Aufschmelzen (Segregation, Vorbeilaufen der Probe mit dem niedrigeren Schmelzpunkt, Strömung durch Temperaturänderung) und Erstarren (Lunkerbildung/Volumenänderung, Veränderung des Konzentrationsprofils durch Mikrostrukturbildung) werden vermieden. Die Diffusionszeit ist genau bekannt, Aufheiz- und Abkühlphasen in der Flüssigkeit müssen nicht berücksichtigt werden.

Die ersten Scherzellen bestanden aus nur fünf Scheiben zur Unterteilung der Kapillare. Mechanisch anspruchsvolle Weiterentwicklungen weisen deutlich mehr Scheiben auf (siehe z. B. [43]) und ermöglichen somit eine bessere Ortsauflösung. Diese Methode eignet sich auch für mehrkomponentige Probensysteme und solche, die keinen ausreichenden Kontrast für Röntgen- oder Neutronenradiographie aufweisen. Eine Prozesskontrolle durch Röntgenradiographie ist sinnvoll, um unvollständige Scherbewegungen festzustellen [44]. Um auch Störungen der Diffusionsmessung durch Blasen, Segregation oder Barrieren auszuschließen ist eine Kombination der Scherzellentechnik mit Röntgenradiographie sinnvoll.



**Abbildung 3.1** – Schematische Zeichnung von a) Langkapillar-Methode und b) Scherzelle (aus [45]). Für die Scherzelle zeigt i) die Anfangskonfiguration mit getrennten Proben, ii) die Diffusionsphase und iii) die Endkonfiguration in der die Probe in mehrere Scheiben unterteilt ist.

Eine weitere Methode, die von J. S. Anderson und K. Saddington [46] entwickelt wurde, ist die Kapillar-Reservoir-Methode. Hierbei wird eine mit Probenmaterial gefüllte und an einem Ende verschlossene Kapillare in ein Reservoir mit Material einer anderen Konzentration getaucht. Nach einer bestimmten Zeit wird die Kapillare entnommen und die Konzentration darin bestimmt. Aus den Konzentrationen in der Kapillare vor und nach der Diffusion, der Konzentration des Reservoirs, der Diffusionszeit und der Kapillarlänge kann dann der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Ejima et al. [47] [48] nutzten diese Technik zur Untersuchung der Fremddiffusion in flüssigem Al und Cu. Aufgrund des vergleichsweise großen Volumens des Reservoirs, sind Störungen der Messung durch Konvektion nicht auszuschließen.

Bei der eutektischen Zusammensetzung einer Legierung stimmen Liquidus und Solidustemperatur überein. Im Temperatur-Konzentrations-Diagramm liegt hier ein Minimum der Liquidus-

Linie Bei der gerichteten Erstarrung einer Probe, die eine andere als die eutektische Zusammensetzung hat, bildet sich direkt vor der Erstarrungsfront ein Konzentrationsgradient aus. Aus dem Konzentrationsprofil kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Lee et al. [2] nutzten dieses Verfahren für Al-Cu. Um Konvektion zu unterdrücken wurden Kapillaren von 0,8 mm Durchmesser bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von  $1 \mu\text{m/s}$  verwendet. Mit dieser Methode kann die Interdiffusion jedoch nur an der Liquidus-Temperatur gemessen werden.

Isono et al.[49] nutzen einen ca.  $4000 \text{ \AA}$  dicken Aluminium-Film auf oxidiertem Si-Substrat in dessen oberste Schicht Fremdatome, z.B. Cu oder Fe implantiert werden. Mit einem gepulsten Laser wird der so präparierte Film aufgeschmolzen und anschließend das Konzentrationsprofil mittels Rutherford Rückstreuungsspektroskopie bestimmt. Durch die geringe Dicke der Probe soll Strömung verhindert werden. Eine Schwierigkeit stellt das Messen der Diffusionszeit und Temperatur dar. Über den elektrischen Widerstand und die Reflektivität der Probe wird die Zeit bestimmt, in der die Probe flüssig war. Die beobachtete Schmelzdauer wird mit Wärmefluss-Simulationen verglichen und so die Durchschnittstemperatur der Probe bestimmt. Die Temperaturen liegen zumeist unterhalb des Schmelzpunktes, da die Proben bis zu 300 K unterkühlen.

Um die Interdiffusion in flüssigem Al-Ni in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur zu messen, ist von den vorgestellten Methoden, die Scherzellentechnik geeignet. Bei dieser Technik, kann die Temperatur (oberhalb der Liquidus-Linie) und die Konzentration frei variiert werden. Konzentrationsverschiebungen während des Schmelzens werden verhindert. Dies ist insbesondere für Al-Ni wichtig, da in der teilflüssigen Phase nickelreiche Teile absinken und sich die Liquidustemperatur mit der Konzentration stark ändert.

Die Scherzelle wird mit Röntgenradiographie kombiniert. Für Al-reiche Al-Ni Proben ist der Kontrast in der Röntgenabsorption zwischen Proben mit unterschiedlicher Ni-Konzentration sehr hoch. So kann aus den Grauwerten der Röntgenbilder der Konzentrationsverlauf berechnet werden und der Diffusionsprozess zeitaufgelöst verfolgt werden. Des Weiteren können Störungen durch Blasen oder Barrieren detektiert werden.

## 3.2 Scherzellenofen für Röntgenradiographie

### 3.2.1 Aufbau des Scherzellenofens

Das Grunddesign des hier erstmals verwendeten Aufbaus wurde von Dipl.-Ing. Christian Neumann im Rahmen seiner Masterarbeit [50] entwickelt und gebaut.

Dieser wurde in dieser Arbeit erstmals für Messungen verwendet, sowie hinsichtlich Temperaturverteilung und Verlustleistung charakterisiert. Im Rahmen erster Messungen waren Änderungen am Aufbau notwendig, die vor allem die Kontrolle der Scherbewegung und die Heizeranordnung betreffen. Im Folgenden wird der letztendlich für die Messungen verwendete Aufbau beschrieben. Auf Varianten und Änderungen wird nur am Rande eingegangen.

Ein Scherzellenofen, der für die Messung an flüssigen Metallen bei hohen Temperaturen mittels Röntgenradiographie auf einer Rakete geeignet ist, muss vielfältige Anforderungen

hinsichtlich Temperaturbeständigkeit, Bauraum, mechanischer Stabilität und Röntgentransparenz erfüllen. Im Gegensatz zu den meisten Scherzellenöfen (z. B. [43, 44, 51]) ist dieser Aufbau nicht zylindrisch mit einer drehenden Scherbewegung sondern quaderförmig mit einer linearen Scherbewegung. Dadurch ist die Materialdicke des Aufbaus im Bereich der Proben konstant und die verschiedenen Probenpaare verdecken sich nicht gegenseitig.

Die verwendeten Materialien für den Aufbau müssen hochtemperaturbeständig und röntgentransparent sein und dürfen an den Kontaktflächen nicht miteinander oder mit dem Probenmaterial reagieren. Der Scherzellenofen besteht daher hauptsächlich aus Graphit und Bornitrid. Für die mechanische Stabilität sind einige Teile aus Niob notwendig, die sich jedoch nicht im Strahlengang befinden.

Der Tiegel mit insgesamt sieben Bohrungen für das Probenmaterial besteht aus hochreinem Graphit (Carbone Loraine Carbonix 2120 bzw. Mersen 2120), dessen leicht poröse Struktur Restgas aufnehmen kann und dessen relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von  $106 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei 300 K (ca.  $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei 1000 K) eine gleichmäßige Temperaturverteilung begünstigt. Er ist unterteilt in zwei Hälften, die gegeneinander verschoben werden können (siehe Abbildung 3.2). Dabei läuft die obere Hälfte in einer U-förmigen Schiene aus demselben Material, sodass die durchstrahlte Materialstärke für obere und untere Tiegelhälfte gleich ist. U-Schiene und oberer Tiegel werden mittels Graphitfilz gegen den unteren Tiegel gedrückt. Die U-Schiene endet bereits ca. 0,5 mm oberhalb des unteren Tiegels, sodass sich ein kleiner Spalt zwischen unterem Tiegel und Schiene ergibt. Dadurch ist sichergestellt, dass wirklich die Tiegel gegeneinander gedrückt werden.

Während die Proben aufgeschmolzen und homogenisiert werden, ist jede Kapillarbohrung mit Probenmaterial einer Konzentration gefüllt. Um die Diffusionsmessungen zu starten wird die obere Tiegelhälfte um eine Bohrungsposition (4 mm) verschoben, sodass sich sechs Diffusionspaare bilden. Ein entsprechend geplanter Einbau der Proben ist daher nötig. Die Positionierung erfolgt über einen mechanischen Anschlag, bestehend aus einem Graphitstift im oberen und einer entsprechenden Nut im unteren Teil des Tiegels. Dieser Anschlag funktioniert auch bei hohen Temperaturen, da die mechanische Festigkeit von Graphit mit steigender Temperatur zunimmt und zwar um 30% bei 1273 K und um 50% bei 1773 K im Vergleich zum Wert bei Raumtemperatur.

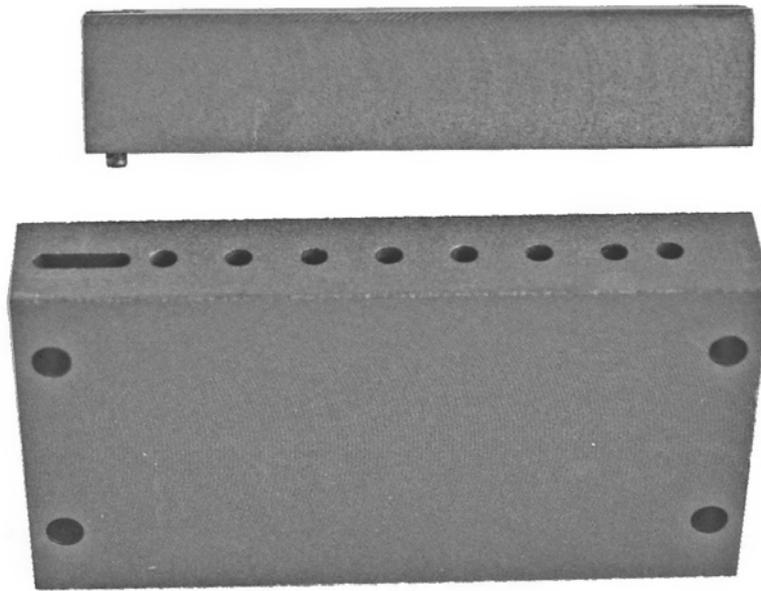
Die Länge der Proben beträgt 15 mm. Für die Auswertung ist es notwendig, dass die Konzentrationen an den Enden der Probe unverändert bleibt. Soll sich bei 90% der Länge  $l$  des Diffusionspaares die ursprüngliche Konzentration um höchstens 1% ändern, beträgt die maximale Diffusionszeit [52]

$$t_{\max} = \frac{l^2}{64D}.$$

Nimmt man einen Diffusionskoeffizienten von  $D = 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bzw.  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  an, so beträgt die maximale Diffusionszeit  $t_{\max} = 351 \text{ s}$  bzw.  $703 \text{ s}$ .

Es wurden Messungen mit Probendurchmessern von 1,0 mm und 1,5 mm durchgeführt. Eine Diskussion dazu findet sich in Kapitel 4.

Um zu gewährleisten, dass die flüssigen Proben die Bohrungen vollständig ausfüllen und keine freien Oberflächen auftreten, befinden sich im unteren Tiegel Ausgleichsbehälter. Diese



**Abbildung 3.2** – Obere und untere Hälfte des Graphittiegels. Die Bohrungen für die Proben sind aus dieser Perspektive nur in der unteren Tiegelhälfte sichtbar. Stift und Nut des mechanischen Anschlages sind jeweils links im Bild. Die vier Bohrungen auf der Fläche des unteren Tiegels dienen zur Fixierung des Tiegels im Aufbau.

werden mit Probenmaterial gefüllt und mit einem Kolben aus Graphit verschlossen. Darunter befindet sich Graphitfilz, der mittels einer Graphitschraube vorgespannt wird. Dadurch wird ein geringer Druck auf die flüssige Probe ausgeübt.

Bei der Verwendung von Kapillaren mit einem Durchmesser von 1,5 mm wird in die Probenbohrung ein Al-Ni-Stäbchen der gewünschten Konzentration mit einem Durchmesser von 1,4 mm und einer Länge von 14,9 mm eingebaut. Die Ausgleichsbehälter werden mit  $\text{Ø}3,5 \times 2$  mm großen Zylindern des gleichen Probenmaterials gefüllt. Da bei Kapillaren mit 1 mm Durchmesser das zu füllende Volumen kleiner und die Herstellung von Stäbchen mit einem Durchmesser von weniger als 1 mm schwierig ist, werden die Kapillarbohrungen beim Zusammenbau zunächst leer gelassen. Die Zylinder im Ausgleichsbehälter haben in diesem Fall eine Dicke von 3 mm und es wird mehr Graphitfilz zum Vorspannen der Kolben verwendet. Dadurch werden die Kapillaren bei der entsprechenden Temperatur mit flüssigem Al-Ni vollständig gefüllt.

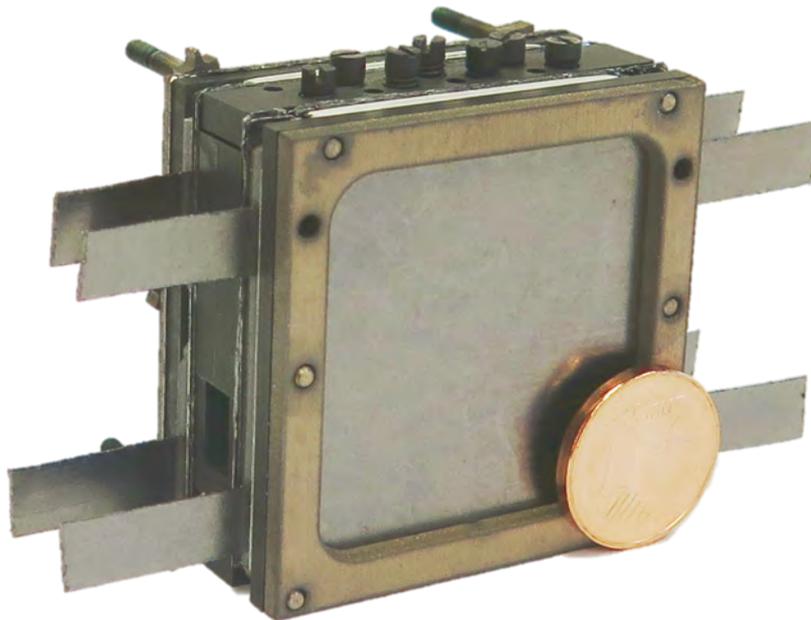
Wie in Abbildung 3.3 zu sehen, befinden sich jeweils zwei Widerstandsheizter aus 0,15 mm dicker Graphitfolie (SGL Sigraflex TH) vor und hinter dem Tiegel. Die Heizter haben eine Breite von 6 mm und werden mittels einer Einbauhilfe positioniert. Sie werden außerhalb der unten beschriebenen Wärmeisolierung zu einem oberen und unteren Stromkreis zusammengeschlossen. Der Widerstand eines Heizkreises beträgt  $0,8 \Omega$  bei 1173 K. Die Heizter müssen vom restlichen Aufbau elektrisch isoliert werden. Dazu dienen vier jeweils 1 mm dicke Platten aus Bornitrid (Henze HeBoSint D100), die eine Wärmeleitfähigkeit von  $30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei 973 K und geringe Röntgenabsorption aufweisen. Sie sind in Abbildung 3.3 in weiß zu sehen.

Zwischen die inneren Bornitrid-Platten und den Tiegel kommt auf jeder Seite ein Stapel von

fünf Graphitfolien (ebenfalls SGL Sigraflex TH). Diese haben die Eigenschaft Wärme in der Folienebene deutlich besser zu leiten als senkrecht dazu (bei 1300 K etwa ein Faktor 20). Somit wird die Homogenität der Temperaturverteilung im Tiegel verbessert.

Um die mechanische Stabilität des Aufbaus auch während der hohen Beschleunigungen beim Raketenstart sicher zu stellen, wird der Scherzellenofen an beiden Seiten mit einer 2 mm starken Graphitplatte und einem Niobrahmen abgeschlossen. Um die Wärmestrahlung zu reduzieren werden die Graphitplatten (Emissionskoeffizient 0,98) mit jeweils einer Graphitfolie (Emissionskoeffizient 0,57 bei 1400 K) bedeckt. Sechs Gewindestifte aus Niob und entsprechende Niob-Vierkantmuttern halten die einzelnen Schichten des Aufbaus zusammen und klemmen die Heizer in ihrer Position fest.

Der gesamte Scherzellenofen ist lediglich 40x40x20 mm groß. Durch die im Vergleich zu anderen Scherzellenöfen (z. B. [51]) sehr kleinen Abmessungen, findet dieser Aufbau zusammen mit einem speziell angepassten Röntgensystem auf einer Forschungsrakete Platz.



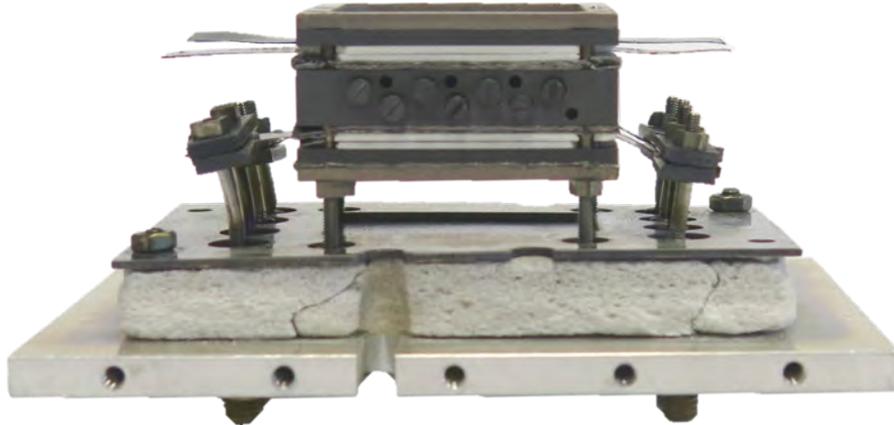
**Abbildung 3.3** – Bild des Scherzellenofens mit Ein-Cent-Stück zum Größenvergleich. Vorne ist der Niobrahmen zu sehen, der mit einem entsprechenden Gegenstück auf der Rückseite für die Stabilität des Scherzellenofens sorgt. Die Enden der vier Heizer aus Graphitfolie ragen links und rechts aus dem Aufbau heraus. Die Graphittiegel sind schwarz und die sieben Schrauben zum Verschließen der Reservoirbohrung in diesem Bild oben zu sehen. Die Bohrungen für die Proben (hier nicht zu sehen) verlaufen vertikal. Bornitrid-Platten, die die Heizer elektrisch isolieren, sind weiß. Jeweils fünf Lagen Graphitfolie zur Verbesserung der Temperaturverteilung befinden sich zwischen dem Tiegel und den Bornitrid-Platten.

Der Scherzellenofen wird mit einem wärmeisolierenden Gehäuse umschlossen. Die Wände dieses Gehäuses bestehen aus Platten einer technischen Aluminiumlegierung, die mit 10 mm Dämmmaterial aus Faserkeramik (Pyrostop Board 1600) versehen sind. Darauf befinden sich 1 mm dicke Platten aus poliertem Niob als Hitzeschilde, die die vom Ofen kommende Wärmestrahlung reflektieren.

### 3.2. SCHERZELLENOFEN FÜR RÖNTGENRADIOGRAPHIE

---

Da Niob Röntgenstrahlen stark absorbiert und die Faserkeramik einen sehr ungleichmäßigen Kontrast aufweist, wird jeweils in den Platten vor und hinter der Scherzelle ein Fenster ausgespart. Auch die Aluminiumplatte ist hier auf 0,5 mm Dicke reduziert. Der Bereich des Fensters in der Niobplatte wird mit Graphitfolie verdeckt. Diese reflektiert einen Teil der Wärmestrahlung. Alternativ wurden hier 0,025 mm dicke Niobfolien getestet, die jedoch verspröden.



**Abbildung 3.4** – Scherzellenofen mit Blick auf die Graphitschrauben. Der Scherzellenofen ist über vier Niob-Stäbe auf einer Seite der Wärmeisolierung befestigt. Die Wärmeisolierung besteht (von unten nach oben) aus einer Aluminium-Platte mit Gewindebohrungen zur Befestigung der anderen Seiten der Wärmeisolierung, einer 10 mm starken Faserkeramik-Platte und einem polierten Niob-Blech als Hitzeschild. Die beiden unteren Heizer (in diesem Bild) sind mit den Heizeranschlüssen verbunden.

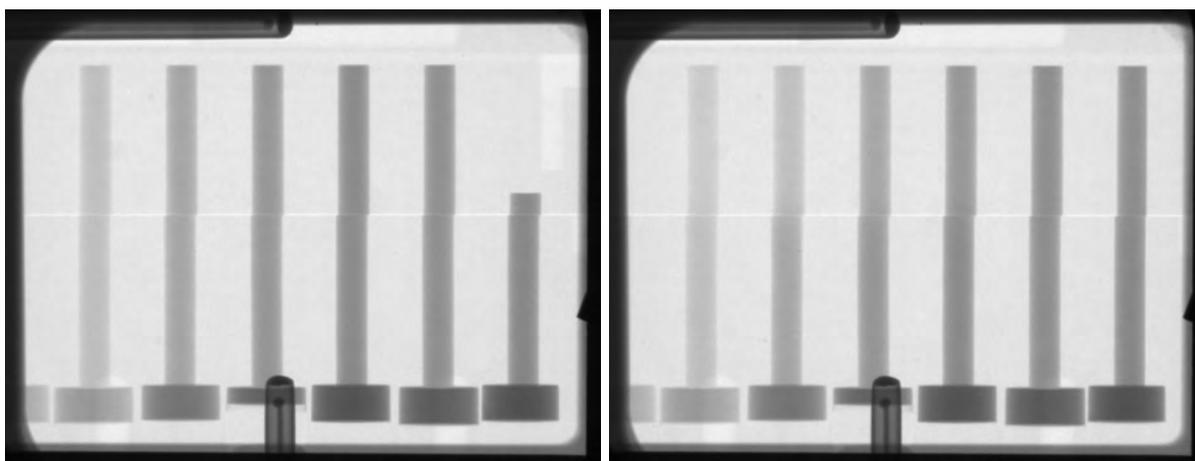
Um den Aufbau zu befestigen sind vier der oben erwähnten Niob-Gewindestangen länger als die Dicke des Ofens. Diese Stäbe mit 2 mm Durchmesser werden über Buchsen aus Edelstahl in einer Aluminiumplatte der Wärmeisolierung verschraubt. Die Heizer werden jeweils über zwei Niobplättchen auf Niobstiften kontaktiert und befestigt um außerhalb des wärmeisolierenden Gehäuses zu einem oberen und einem unteren Stromkreis verbunden zu werden. Abbildung 3.4 zeigt den Scherzellenofen auf einer Seite der Wärmeisolierung stehend mit zwei angeschlossenen Heizern.

Ein kompakter Servomotor (Graupner DES 804 BB) dient als Antrieb um den oberen Tiegelteil gegen den unteren zu verschieben. Er wird über einen Servoarm und einen 1 mm Stab aus Wolfram angekoppelt.

Die Schergeschwindigkeit betrug bei anfänglichen Messungen und dem Raketenexperiment ca.  $35 \text{ mm s}^{-1}$  (gemessen bei Raumtemperatur mittels Hochgeschwindigkeitskamera). Bei dem Experiment unter Schwerelosigkeit führte dies zu einer durch die Scherbewegung ausgelöste Konvektionsrolle (siehe Kapitel 4.1.8). Daher wurde die Schergeschwindigkeit auf ca.  $1 \text{ mm s}^{-1}$  (aus Röntgenbildern bei 1173 K abgeschätzt) reduziert.

Zur Temperaturmessung werden Mantelthermoelemente Typ K mit Inconel-Mantel und 1,5 mm Manteldurchmesser verwendet. Wie in Abbildung 3.5 zu sehen befindet sich ein

Thermoelement (TC von engl.: thermo couple) oberhalb und eins unterhalb der mittleren Probe im Graphittiegel. Ihre Messwerte werden zur Regelung des oberen bzw. unteren Heizer-Stromkreises genutzt. Im Labor wird zur Regelung ein Eurotherm Modell 2704 genutzt, für den Raketenflug ist die Regelung Teil eines speziellen Labview-Programms. Bei anfänglichen Messungen und bei den Raketenflügen wurden sechs TC im Tiegel verwendet um die Temperaturverteilung zu bestimmen und die für Raketenexperimente wichtige Redundanz zu erhalten. Allerdings beeinflussen die TC durch Wärmeleitung selbst die Temperaturhomogenität, weshalb ihre Anzahl verringert wurde.



**Abbildung 3.5** – Röntgenbild der Scherzelle mit Al-Ni Proben vor (links) und nach dem Scheren (rechts). Unterhalb jeder Probe befindet sich das Reservoir. Proben mit höherem Nickel-Gehalt sind im Röntgenbild dunkler. Vor dem Scheren ist jede Kapillare mit Material einer Konzentration gefüllt. Die obere Hälfte des Tiegels wird nun um eine Bohrung weiter nach rechts bewegt. Dadurch werden sechs Diffusionspaare gebildet. Oben und unten im Bild ist jeweils ein Thermoelement zu sehen.

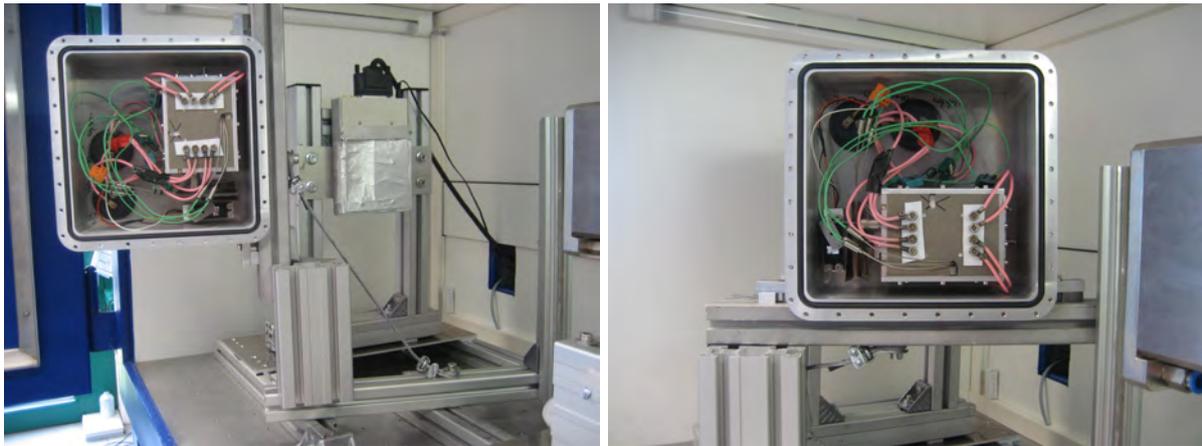
Um Proben, Heizer und Tiegelmateriale vor der Reaktion mit Sauerstoff zu schützen und zur weiteren Wärmeisolierung, wird der Scherzellenofen mit Wärmeisolierung und Motor in einer evakuierbaren Kammer installiert. Das erreichte Vakuum ist im Bereich von  $10^{-3}$  mbar.

Die gesamte Probenumgebung mit evakuierbarer Kammer ist im Labor auf einem schwenkbaren Gestell befestigt (siehe Abbildung 3.6). So können die Proben in waagerechter Position geschmolzen werden und nach einer gewissen Zeit zur Homogenisierung (üblicherweise 5-10 Minuten nach Erreichen der Zieltemperatur) in die senkrechte Position gebracht werden.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Experimente in Mikrogravitation und auf dem Boden, wurde der gleiche Scherzellenofen mit Wärmeisolierung und Antrieb für Labor und Rakete verwendet.

### 3.2.2 Charakterisierung des Scherzellenofens

Der Scherzellenofen wurde hinsichtlich Temperaturverteilung und Verlustleistung charakterisiert.



**Abbildung 3.6** – Aufbau auf schwenkbarem Gestell in Aufheizposition (links) und Messposition (rechts). Zur besseren Veranschaulichung ist hier der Deckel der evakuierbaren Kammer abgenommen und das Gestell leicht gedreht. Im Hintergrund des linken Bildes ist der Detektor zu sehen.

#### Temperaturverteilung

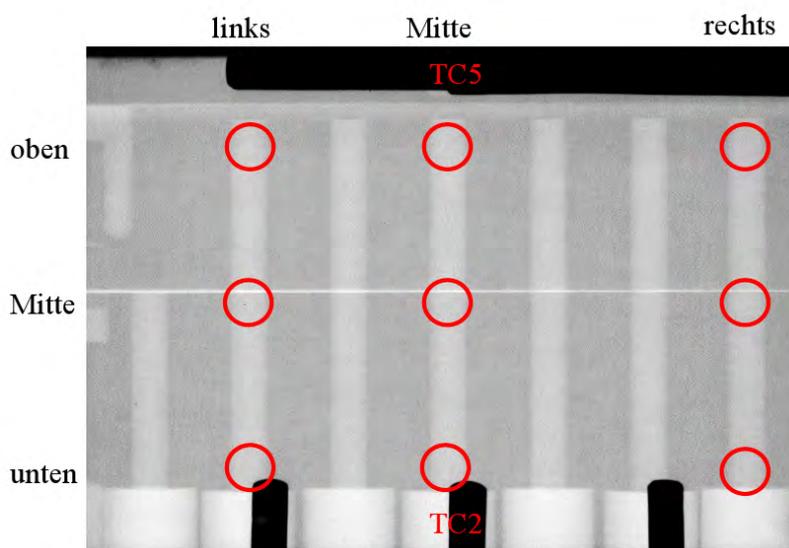
Eine mögliche Ursache für Strömungen sind Temperaturgradienten am Ort der Probe. Bereits kleine Temperaturgradienten von  $0,1 \text{ K mm}^{-1}$  können störend wirken, daher soll die Temperaturverteilung möglichst genau vermessen werden. Hierzu werden Mantelthermoelemente Typ K mit einem Durchmesser von 1,5 mm und Inconel-Mantel verwendet, die in drei verschiedenen leeren Probenbohrungen platziert werden. Nach dem Aufheizen, Messen und Abkühlen werden die Position in der Probenbohrung verändert, sodass insgesamt an den in Abbildung 3.7 markierten Stellen die Temperatur gemessen wird. Dabei wird über die Temperaturregelung die Temperatur an den mit TC2 und TC5 bezeichneten Stellen auf 973 K bzw. 1173 K konstant gehalten. Die Temperaturstabilität liegt dabei bei  $\pm 0,1 \text{ K}$ . Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

	links	Mitte	rechts	links	Mitte	rechts
oben	977,1	978,1	976,9	1176,0	1176,8	1174,7
Mitte	981,9	982,5	981,7	1183,1	1182,7	1180,2
unten	983,3	983,7	981,5	1184,7	1187,9	1181,7

**Tabelle 3.1** – Temperaturverteilung in der Scherzelle angegeben in Kelvin. Dabei wurde über die Stromregelung die Temperatur an den mit TC2 und TC5 bezeichneten Stellen auf 973 K bzw. 1173 K konstant gehalten.

Senkrecht zu den Proben zeigt sich eine recht homogene Verteilung mit maximal 2,5 K Temperaturunterschied über die Länge der Scherzelle. Dies entspricht einem radialen Temperaturgradienten (in der Bildebene) von unter  $0,2 \text{ K}$  über eine Probe. Möglicherweise ist die Temperaturverteilung für die außen liegenden Proben, also links und rechts in Abbildung 3.7, ungleichmäßiger, da hier der Rand des Scherzellenofens bereits einen Einfluss hat.

Der ursprüngliche Aufbau des Ofens hatte eine asymmetrische Heizanordnung, was einen



**Abbildung 3.7** – Röntgenbild einer leeren Scherzelle mit sechs Thermoelementen (hier schwarz). Die Position der Messstellen zur Temperaturverteilung sind mit roten Kreisen markiert. Die mit TC2 und TC5 bezeichneten Thermoelemente dienen dabei zur Regelung des unteren und oberen Heizkreises. Ihre Temperatur wurde konstant gehalten.

deutlich größeren Temperaturunterschied von 8 K über den gesamten Ofen, also 0,6 K über einen Probendurchmesser, zur Folge hatte.

Bei den Werten in Tabelle 3.1 zeigt sich ein Temperaturgradient von 4,6 bis 6,2 K entlang der Probe. Dies ist zurückzuführen auf abweichende Kalibrierungen der Regelthermoelemente TC2 und TC5. Bei einer anschließenden Überprüfung wurde eine Abweichung von 5 K zwischen beiden festgestellt, die wahrscheinlich auf unterschiedliche Alterung zurückzuführen ist. Für die Diffusionsmessungen wurden daraufhin stets neue Thermoelemente der gleichen Charge verwendet.

Um die axiale Temperaturhomogenität zu optimieren wurden drei 0,5 mm dicke TC Typ K gleichzeitig mit Graphitkleber (Graphite adhesive 931 von Cotronics) in eine der mittleren Probenbohrungen auf unterschiedlicher Höhe eingebettet. Für verschiedene Heizerpositionen wurden die Temperaturen gemessen und eine Abweichung von unter 1 K bei 973 K über die Länge der Probe erreicht.

Laut Herstellerangaben haben Typ K Thermoelemente bei 973 K eine absolute Toleranz von  $\pm 3,9$  K. Für die Bestimmung der Temperaturverteilung ist jedoch vor allem die relative Abweichung der Temperaturangabe zwischen mehreren Thermoelementen entscheidend. Durch Vertauschen der Position der Thermoelemente und Wiederholen der Messung, konnte gezeigt werden, dass Thermoelemente einer Charge eine relative Abweichung von nur ca. 1 K haben.

Die in Tabelle 3.1 gezeigten Messungen wurden noch ohne die wärmeverteilenden Graphitfolien zwischen Heizer und Tiegel vorgenommen. Es wird also eine eher gleichmäßigere tatsächliche Temperaturverteilung erwartet.

#### Verlustleistung und Isolierung

Während des Raketenfluges steht nur begrenzt Energie zum Heizen des Ofens zur Verfügung. Eine unzureichende Isolierung des Ofens führt zur unzulässigen Erwärmung umliegender Bauteile, wie Schermotor und Kabelanschlüsse. Die Verlustleistung sollte daher gering gehalten werden.

Der Scherzellenofen wird über Streifen aus Graphitfolie elektrisch geheizt. Die Verlustleistung, also die Leistung, die nötig ist, um eine bestimmte Temperatur zu halten, ist ein Maß dafür, wie gut die Isolierung ist.

Bei 973 K sind dies 147 W. Um eine Temperatur von 1173 K zu halten werden 242 W benötigt. Eine Heizrate von  $5,6 \text{ Ks}^{-1}$  wird mit 800 W Heizleistung erreicht.

Wärme kann prinzipiell durch Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung abgeführt werden. Da sich der Aufbau in Vakuum befindet, kann der Wärmeverlust durch Konvektion vernachlässigt werden. Der Anteil der Wärmestrahlung wird mit steigender Temperatur größer.

Wärmeleitung kann sowohl über die vier Standbeine des Scherzellenofens als auch über die Anschlüsse der Heizer erfolgen.

Die vier Niobstäbe, auf denen die Scherzelle steht, haben einen Durchmesser von 2 mm bei einer Länge von 14 mm wodurch sich eine Wärmeleitung von insgesamt  $0,2 \text{ WK}^{-1}$  ergibt. Bei einer Probertemperatur von 973 K wurde ein Temperaturunterschied von 192 K zwischen dem Niobrahmen des Scherzellenofens und der Befestigung in der Wärmeisolierung gemessen. Daraus ergibt sich ein Wärmeverlust von 38 W über die Standbeine. Bei 1173 K Probertemperatur beträgt dieser Wärmeverlust 41 W, was sich aus dem gemessenen Temperaturunterschied von 207 K ergibt.

Die Niobstäbe werden auf Edelstahlbuchsen mit einem Durchmesser von 4 mm geschraubt. Den Durchmesser dieser Buchsen auf 2,5 mm zu reduzieren hat einen sehr geringen Einfluss auf die gemessene Verlustleistung. Wegen der nötigen mechanischen Stabilität kann der Durchmesser der Standbeine und Füße nicht weiter verringert werden.

Die Anschlüsse der Heizer weisen insgesamt 16 Niobstäbe von 30 mm Länge und einem Durchmesser von 2 mm auf, sodass sich eine Wärmeleitung von insgesamt  $0,36 \text{ WK}^{-1}$  ergibt. Bei einem angenommenen Temperaturunterschied von 200 K kommen so weitere 72 W Wärmeverlust hinzu.

Die Leistung, die ein Graphitblock mit den Dimensionen der Scherzelle, also  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}$ , abstrahlt beträgt nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz 318 W bei 973 K bzw. 673 W bei 1173 K. Dabei liegt das Maximum der Strahlungsleistung bei  $2,98 \mu\text{m}$  bzw.  $2,47 \mu\text{m}$ , also deutlich im infraroten Bereich. Die Niobschilde der Wärmeisolierung absorbieren etwa 20% der Wärmestrahlung. Der Verlust durch Wärmestrahlung beträgt demnach etwa 64 W bei 973 K Probertemperatur und 135 W bei 1173 K.

Der berechnete Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung addiert sich zu 174 W für 973 K und 248 W für 1173 K, was gut zu den gemessenen Verlustleistungen passt.

### 3.3 Röntgenquellen und Detektoren

Präzise Messungen mittels Röntgenradiographie sind nur möglich bei ausreichender zeitlicher und räumlicher Auflösung und gutem Kontrast. In den letzten Jahrzehnten hat sich die Röntgentechnik stetig weiterentwickelt, sodass heutzutage schnelle Detektoren und leistungsfähige Röntgenquellen mit Brennfleck im  $\mu\text{m}$ -Bereich verfügbar sind.

Bei den verwendeten Quellen der Firma Viscom wird der kleine Brennfleck der Röntgenquellen durch eine Kombination von nadelförmigem Filament zur Elektronenemission und einer Fokussierung des Elektronenstrahls über ein elektromagnetisches Spulensystem erreicht [53]. Im Labor wird die Mikrofokus-Röntgenquelle X9160-TED von Viscom mit einem  $5\ \mu\text{m}$  Wolfram-Transmissionstarget auf  $0,2\ \text{mm}$  Aluminium verwendet. Der Brennfleck ist hier höchstens  $3\ \mu\text{m}$  groß und Beschleunigungsspannungen bis  $160\ \text{kV}$  bei maximal  $40\ \text{W}$  sind möglich. Für die Untersuchung von Al-Ni wurden  $100\ \text{kV}$  und  $150\ \mu\text{A}$  eingestellt, bei einer Belichtungszeit von  $2\ \text{s}$ .

Direkt auf der Röntgenquelle wird eine Blende aus Wolfram-Kupfer ( $\text{W}_{90}\text{Cu}_{10}$ ) mit einem Durchmesser von  $0,8\ \text{mm}$  angebracht. Dadurch wird die auf den Detektor treffende Streustrahlung erheblich verringert, sodass auch der Konzentrationsverlauf bei Probenpaaren mit nur  $2\ \text{at.}\%$  Konzentrationsunterschied aufgelöst werden kann.

Der im Labor verwendete Detektor Shad-o-Box 2048 der Firma Rad-Icon hat eine  $98,6 \times 49,2\ \text{mm}$  großen Detektorfläche mit einem Dynamikbereich von  $14\ \text{bit}$  und ermöglicht bis zu zwei Bilder pro Sekunde.

Röntgenquelle, Probenumgebung und Detektor befinden sich aus Gründen des Röntgenschutzes in einer mit Blei abgeschirmten Kammer. Der Abstand zwischen Quelle und Probe bzw. Probe und Detektor beträgt jeweils ca.  $150\ \text{mm}$ , sodass sich eine Vergrößerung von ca.  $2$  ergibt. Ein Pixel entspricht dabei etwa  $24\ \mu\text{m}$  am Ort der Probe.

Für das Experiment auf der Höhenforschungsrakete wurde der Detektor RadEye2 der Firma Rad-Icon mit ScintX Szintillator und die Röntgenquelle X9100-T von Viscom verwendet. Dieser hat eine geringere maximale Beschleunigungsspannung von  $100\ \text{kV}$ . Während des Raketenfluges wurde die Röntgenquelle mit  $80\ \text{kV}$  und  $125\ \mu\text{A}$  betrieben. Die Aufnahmezeit betrug  $1,013\ \text{s}$ . Die Vergrößerung ist auf der Rakete ebenfalls ca.  $2$ . Der Abstand von Quelle und Scherzelle beträgt hier jedoch nur  $60\ \text{mm}$ .

Um eine Mikrofokusröntgenquelle während des Raketenfluges zu betreiben, waren entsprechende Entwicklungen und Anpassungen notwendig. Ursprünglich erzeugt eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe das Vakuum in der Röntgenröhre dieses Typs. Durch die Beschleunigung und Schwingungen beim Start der Rakete könnten die sich drehenden Rotorscheiben der Turbomolekularpumpe zerstört werden. Sie wurde daher durch eine Iongetterpumpe (Sorptionspumpe) ersetzt. Außerdem wurden die Steuerungsplatinen umgebaut und vakuumtauglich vergossen [54].

Die Probenkammer wurde so ausgelegt, dass in der Countdown-Phase die Scherzelle entnommen werden kann um ein Referenzbild mit dem Röntgendetektor aufzunehmen. Der Detektor kann bis zum Lift-Off aktiv gekühlt werden [54].

### 3.4 Auswerteverfahren

Die Auswertung der aufgenommenen Röntgenbilder basiert auf dem Lambert-Beerschen Gesetz.

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \quad (3.1)$$

Hier ist  $I$  die transmittierte Strahlintensität und  $I_0$  die Intensität des einfallenden Strahls. Die Strahlintensität ist dem vom Detektor angezeigten Grauwert proportional. Da im Folgenden nur das Verhältnis von Intensitäten betrachtet wird, wird zwischen Grauwert und Strahlintensität nicht weiter unterschieden. Die Dicke der Probe wird mit  $d$  bezeichnet und  $\mu$  ist der material- und wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient. Bei zweikomponentigen Materialien setzt er sich zusammen aus den Absorptionskoeffizienten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  der reinen Materialien gewichtet mit der jeweiligen Konzentration.

$$\mu = c_1\mu_1 + c_2\mu_2 \quad (3.2)$$

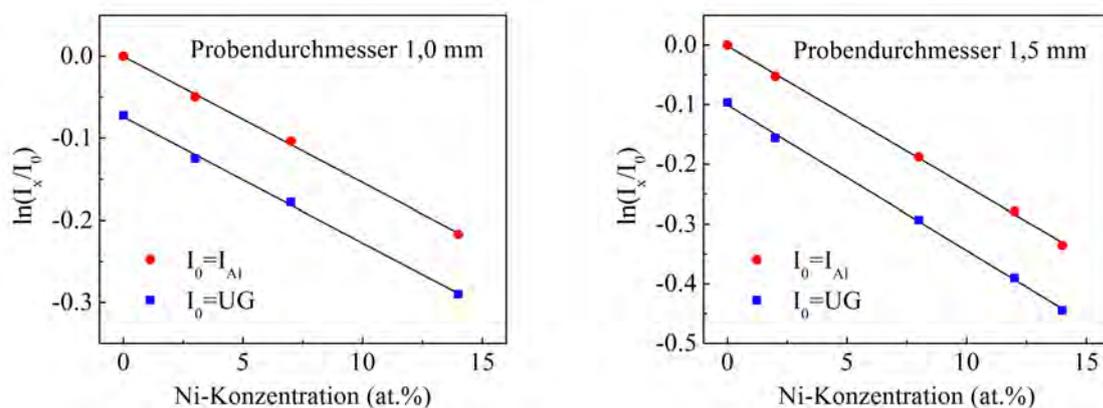
Dass das Lambert-Beersche Gesetz für den hier genutzten Radiographie-Aufbau (mit polychromatischem Licht und Nickelkonzentrationen bis 14 at.%) gültig ist, kann experimentell gezeigt werden. Dazu wurde bei einem Röntgenbild der Scherzelle kurz vor dem Scheren der Grauwert über die jeweilige Probe gemittelt. Die Proben waren hier bereits flüssig und die Temperatur stabil. Der natürliche Logarithmus dieses gemittelten Grauwerts geteilt durch  $I_0$  wird dann gegen die bekannte Konzentration (entsprechend der Einwaage) aufgetragen. Diese Überprüfung wurde sowohl für Kapillaren mit einem Durchmesser von 1,0 mm als auch von 1,5 mm durchgeführt. Wie in Abbildung 3.8 zu sehen, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\ln(I/I_0)$  und  $c_N i$ . Die Steigung der Geraden für 1,5 mm Kapillaren ist dabei um einen Faktor 1,5 größer als bei Kapillaren mit einem Durchmesser von 1,0 mm. Das bedeutet, dass der Kontrast bei den dickeren Kapillaren entsprechend höher ist.

Nimmt man für  $I_0$  die Intensität, die durch eine mit reinem Aluminium gefüllte Kapillare gleichen Durchmessers tritt, geht die gezeigte Gerade durch den Ursprung. Wird stattdessen der Grauwert des Graphits zwischen den Proben (im Folgenden als Untergrund bezeichnet, siehe auch Abbildung 3.10) verwendet, verschiebt sich der Schnittpunkt mit der y-Achse, die Steigung bleibt jedoch gleich. Die Parameter der linearen Anpassung sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

$\emptyset$	$I_0$	Steigung	y-Achsen-Abschnitt
1,0	$I_{Al}$	$-1,54 \pm 0,04$	$0,00 \pm 0,003$
1,0	$I_{UG}$	$-1,53 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,003$
1,5	$I_{Al}$	$-2,35 \pm 0,04$	$0,00 \pm 0,004$
1,5	$I_{UG}$	$-2,43 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,004$

**Tabelle 3.2** – Steigung und y-Achsen-Abschnitt des Zusammenhangs zwischen Grauwert und Konzentration im hier verwendeten Radiographie-Aufbau für verschiedene Kapillardurchmesser und bei Verwendung von  $I_0 = I_{Al}$  bzw.  $I_0 = I_{UG}$

Zur Auswertung der Röntgenbilder, die die Diffusion zeigen, wird mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware ImageJ der Bereich eines Diffusionspaares ausgewählt und die Grauwerte über



**Abbildung 3.8** – Experimentelle Bestätigung des linearen Zusammenhangs zwischen  $\ln(I_x/I_0)$  und der Konzentration  $c$  für Probendurchmesser von 1,0 und 1,5 mm. Gezeigt ist jeweils der Fall, dass für  $I_0$  der Grauwert von Aluminium verwendet wurde (rot) bzw. der Grauwert des Untergrundes (blau).

die Breite der Probe gemittelt. Somit erhält man jeweils einen mittleren Grauwert für jede Pixelposition längs des Probenpaares. Anhand einer bekannten Länge (üblicherweise die Länge einer Probe) wird die Pixelposition in Millimeter umgerechnet.

Wie Griesche et al. [13] erläutern, kann für zweikomponentige Legierungen die Konzentration  $c_A$  an einer Position  $x$  zur Zeit  $t$  aus dem Grauwert  $I(x, t)$  des entsprechenden Pixels berechnet werden. Dazu müssen die Grauwerte  $I_1$  und  $I_2$  und Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  von zwei Referenzen bekannt sein. Referenzkonzentrationen sollten nahe an der zu berechnenden Konzentration liegen um Fehler bei der Interpolation gering zu halten. Die Referenzgrauwerte müssen bei gleicher eingestrahelter Intensität  $I_0$  aufgenommen werden und die Dicke der Referenzen muss der der Proben entsprechen. Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 3.1) folgt dann:

$$c_A(t, x) = c_1 + (c_2 - c_1) \times \left( \ln \frac{I_1}{I(x, t)} \middle/ \ln \frac{I_1}{I_2} \right) \quad (3.3)$$

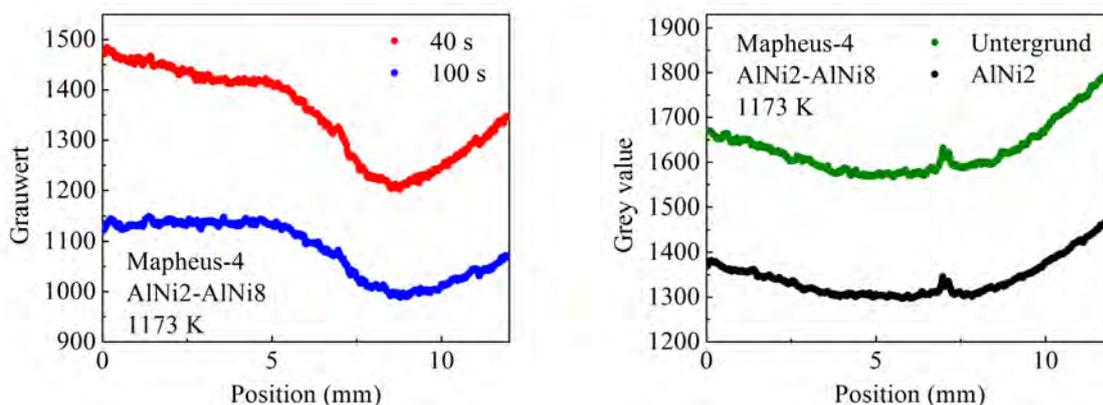
In dem oben beschriebenen Aufbau werden die Enden des Diffusionspaares als Referenz genutzt. Dies ist solange möglich, wie hier noch die Startkonzentrationen vorliegen. Dazu werden die obersten und untersten 30 Pixel des ausgewählten Bereichs gemittelt. Mit einem Aufbau, der sich nur bei den Bohrungen des Tieglers von dem oben beschriebenen Aufbau unterscheidet, wurde getestet, ob dieses Vorgehen zu korrekten Messwerten führt. Im Vergleich zum üblichen Aufbau gibt es weniger Bohrungen, sodass nach dem Scheren jeweils eine Probenhälfte, ohne Kontakt zu Material einer anderen Konzentration, als Referenz bleibt. Diese Messungen wurden nun einmal wie oben beschrieben ausgewertet und einmal unter Verwendung der zusätzlichen Referenzen. In den ersten 500s ist die Abweichungen im Diffusionskoeffizienten kleiner als 0,02 % des Messwertes und damit zu vernachlässigen.

Zeitliche Schwankungen der Intensität des Röntgenstrahls werden durch Gleichung 3.3 herausgeteilt, da für jedes Bild die entsprechende Referenz vorliegt.

Bei einigen Messungen ist es notwendig die Rohdaten vor der Umrechnung in Konzentratio-

nen zu normieren. Aufgrund von Fertigungstoleranzen kann der Durchmesser der Kapillaren über die Länge der Probe schwanken. Die Röntgenstrahlen gehen nicht parallel sondern kegelförmig von der annähernd punktförmigen Quelle aus. Dies hat, besonders bei dem geringen Quelle-Proben-Abstand des Aufbaus auf der Rakete, Einfluss auf die Abbildung der Proben. Bei den Messungen unter Schwerelosigkeit (MIDAS-Anlage auf der Forschungsrakete MAPHEUS-04) verändert sich zusätzlich der Untergrund zeitlich und räumlich. Dies ist wahrscheinlich darauf zurück zu führen, dass während des Fluges der Detektor warm wurde. (Die vorgesehene Kühlung musste aus technischen Gründen ausgeschaltet werden.) Dadurch verändert sich die Effizienz des Detektors und die vor dem Flug aufgenommenen Kalibrierungen (Hellbild, Mittelbilder und Dunkelbild) sind nicht mehr gültig. Die Grauwertprofile 40 s bzw. 100 s nach dem Scheren des Probenpaares AlNi<sub>2</sub>-AlNi<sub>8</sub> auf MAPHEUS-04 sind in Abbildung 3.9 links zu sehen. Deutlich ist ein Anstieg der Grauwerte am rechten und linken Rand des Graphen (entspricht dem oberen bzw. unteren Ende des Diffusionspaares). Insgesamt nimmt die Höhe der Grauwerte mit der Zeit ab.

AlNi<sub>x</sub> steht für die Al-Ni-Legierung mit x at.% Ni.

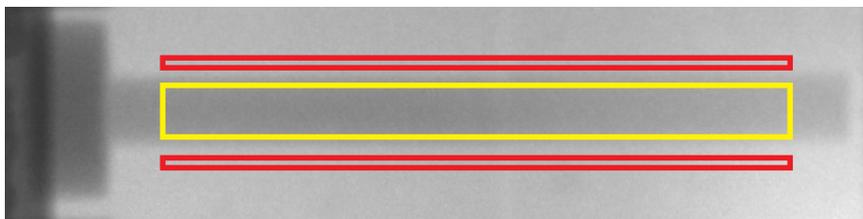


**Abbildung 3.9** – Links: Grauwertprofile des Probenpaares AlNi<sub>2</sub>-AlNi<sub>8</sub> auf MAPHEUS-04 jeweils 40 s bzw. 100 s nach dem Scheren (ohne Normierung). In der Mitte zeigt sich ein etwas verzerrtes Diffusionsprofil und zu den Seiten hin ein Anstieg der Grauwerte. Insgesamt nimmt die Intensität mit der Zeit ab. Rechts: Grauwertprofil der mit AlNi<sub>2</sub> gefüllten Probe kurz vor dem Scheren und der zur gleichen Zeit aufgenommene Untergrund. Auch hier zeigt sich ein Anstieg des Grauwerts zu den Seiten hin. Das Maximum in den Grauwertverläufen bei ca. 7 mm, kommt durch einen Lichtspalt im Scherzellenofen zustande.

Ob eine Normierung notwendig ist, zeigt sich insbesondere in den Röntgenbildern, die die flüssige Probe vor dem Scheren abbilden. Zu diesem Zeitpunkt ist die Kapillare mit Material konstanter Konzentration gefüllt. Abbildung 3.9 zeigt rechts das Grauwertprofil der mit AlNi<sub>2</sub> gefüllten Probe kurz vor dem Scheren und den zur gleichen Zeit aufgenommenen Untergrund. Auch hier zeigt sich ein Anstieg des Grauwerts zu den Seiten hin. Das Maximum, das sich in allen Grauwertverläufen bei ca. 7 mm zeigt, kommt durch einen Lichtspalt im Scherzellenofen zustande. Damit die beiden Tiegelhälften verlässlich gegeneinander gedrückt werden, ist die U-Schiene, in der die obere Tiegelhälfte läuft, ca 0,5 mm kürzer (siehe z. B. Beschreibung in Kapitel 3.2.1 und Röntgenbilder in Abbildung 3.5). Wird der Grauwertverlauf der gefüllten Kapillare vor dem Scheren durch den Untergrund geteilt, sollte sich ein konstanter Wert

ergeben. Abweichungen davon lassen auf Schwankungen des 'optischen' Kapillardurchmessers schließen.

Der gelbe Rahmen in Abbildung 3.10 zeigt den ausgewerteten Bereich einer Probe und die roten Rahmen den Bereich des Tiegels, der als Untergrund links und rechts verwendet wurde.



**Abbildung 3.10** – Röntgenbild des Diffusionspaares Al-AlNi4 bei dem der ausgewertete Bereich (gelbes Rechteck) und der Untergrund rechts und links (rote Rechtecke) markiert sind.

Um den Einfluss von Untergrundänderungen und Schwankungen des 'optischen' Kapillardurchmessers aus dem gemessenen Konzentrationsprofil heraus zu rechnen, werden die Grauwerte normiert. Dazu wird der jeweilige Grauwert so berechnet, als würde er nicht den tatsächlichen Durchmesser, sondern einen fest Durchmesser aufweisen, z. B. den mittleren Durchmesser der Referenz 1. Dafür braucht man zunächst das Verhältnis des Durchmessers  $d_x$  und der Position  $x$  zum Durchmesser  $d_1$  der Referenz 1. Man erhält es aus:

$$\frac{d_1}{d_x} = \frac{\ln(I_{1,vS}/I_{UG1,vS})}{\ln(I_{x,vS}/I_{UGx,vS})} \quad (3.4)$$

Dabei ist  $I_{1,vS}$  der gemittelte Grauwert der obersten 30 Pixel vor dem Scheren,  $I_{UG,1,vS}$  der dazugehörige Untergrund, also der gemittelte Grauwert des daneben liegenden Tiegelmaterials.  $I_{x,vS}$  bezeichnet den Grauwert der gefüllten Kapillare vor dem Scheren and der Position  $x$  und  $I_{UGx,vS}$  den dazugehörigen Untergrund.

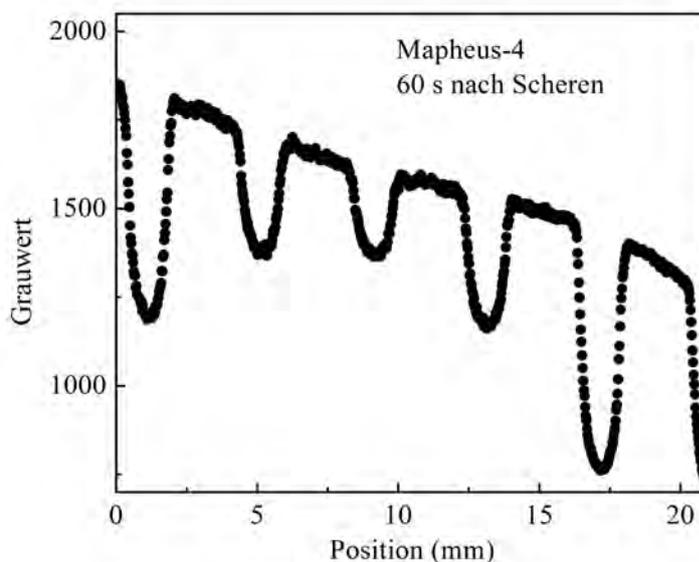
Anschließend werden die gemessenen Grauwerte  $I_x$  durch den jeweiligen Untergrund  $I_{UGx}$  geteilt und um das Verhältnis der Durchmesser korrigiert.

$$I_{x,korr} = (I_x/I_{UGx})^{\frac{d_1}{d_x}} \quad (3.5)$$

Aus dem Untergrund links und rechts wird ein mittlerer Untergrund berechnet. Dabei wird ein linearer Verlauf über den Durchmesser der Probe angenommen. Dass diese Annahme näherungsweise erfüllt ist, zeigt sich im horizontalen Grauwertverlauf (gemittelt über eine Höhe von 30 Pixeln) in Abbildung 3.11.

Durch die Normierung erhöht sich das Rauschen der Grauwerte. Ist eine Normierung nach dem beschriebenen Verfahren nicht notwendig, da Untergrund und Kapillardurchmesser konstant sind, müssen die Grauwerte des Peaks im Bereich der Scherfläche vor der Auswertung gelöscht werden. Die durch den oben beschriebenen Lichtspalt verursachten höheren Werte würden die Auswertung verfälschen.

Für jedes Bild wird an den Konzentrationsverlauf die den Randbedingungen dieses Aufbaus entsprechende Lösung der Diffusionsgleichung angepasst. Die Lösung der Diffusionsgleichung



**Abbildung 3.11** – Grauwertprofil über die Breite der Scherzelle für das Experiment auf MAPHEUS-04, gemittelt über eine Höhe von 30 Pixeln. Die Proben sind als unterschiedlich tiefe Minima erkennbar. Der Verlauf des Untergrundes zwischen den Proben ist näherungsweise linear.

(Gleichung 2.5) für zwei semiinfinite Stäbe mit den Startkonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$ , ist gegeben durch [20]:

$$c(t, x) = \frac{c_1 + c_2}{2} + \frac{c_2 - c_1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (3.6)$$

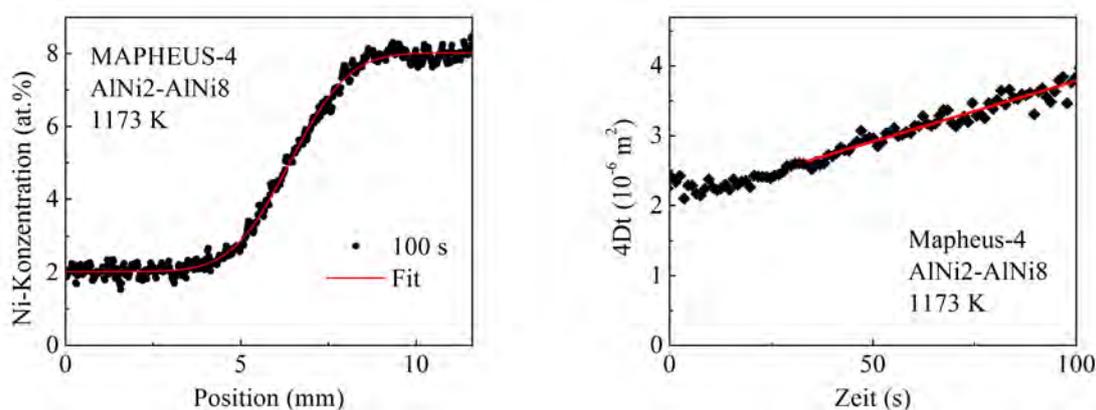
Dabei ist  $x_0$  die Position in der Mitte des Diffusionsprofils und  $D$  der Diffusionskoeffizient. Der Ausdruck  $\sqrt{4Dt}$  bezeichnet die mittlere Eindringtiefe und erf die Gaussche Fehlerfunktion (engl. error function). Sie ist definiert durch

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\tau^2) d\tau \quad (3.7)$$

Die Bedingung zweier semi-infiniter Stäbe ist näherungsweise erfüllt solange die Konzentration in den jeweiligen Endbereichen unverändert bleibt. Abbildung 3.12 zeigt links den mittels Gleichung 3.3 berechneten Konzentrationsverlauf und entsprechenden Fit nach Gleichung 3.6.

Die quadratische mittlere Eindringtiefe  $4Dt$ , die sich für jedes Bild aus dem Fit ergibt, wird nun gegen die Zeit aufgetragen. Hier soll sich eine Gerade ergeben. Dies ist in Abbildung 3.12 rechts zu sehen. Eine lineare Anpassung wird durchgeführt, aus deren Steigung sich der Diffusionskoeffizient ergibt indem durch vier geteilt wird.

Für Experimente im Labor, bei denen die Scherkonvektion keinen Einfluss hat, beginnt die Gerade im Ursprung, wenn das Scheren zum Zeitpunkt  $t = 0$  stattfindet. Abbildung 3.12 zeigt jedoch ein Experiment unter Schwerelosigkeit, bei dem eine durch die Scherbewegung ausgelöste Konvektionsrolle bereits zu einer Vermischung der Proben führt.



**Abbildung 3.12** – Links: Konzentrationsprofil mit Fit nach Gleichung 3.6. Rechts: quadratische mittlere Eindringtiefe  $4Dt$  aufgetragen gegen die Zeit und lineare Anpassung für die Zeit von 30 s bis 100 s nach dem Scheren.

Üblicherweise wird über einen Zeitraum von 300 s ausgewertet wobei die ersten 10 Sekunden nach dem Scheren ausgelassen werden um einen möglicher Einfluss der Scherbewegung auszuschließen. Bei MIDAS wurde nur die Zeit zwischen 30 und 100 s ausgewertet. Vorher sind die Profile durch Scherkonvektion gestört (siehe Kapitel 4.1.8).

Selbst bei Strömungen, die den Diffusionskoeffizienten doppelt so hoch erscheinen lassen, lässt sich das Konzentrationsprofil mit der Fehlerfunktion entsprechend Gleichung 3.6 beschreiben und die Abhängigkeit von  $4Dt$  gegen  $t$  ist linear [52, 55, 56]. Nur starke Strömung führt zu einer Deformation des Konzentrationsprofils [57]. Eine Möglichkeit auftretende Strömungen zu detektieren, besteht darin, Teile der Kapillare getrennt auszuwerten [52]. Falls es zu einer Konvektionsrolle in der Bildebene kommt, z. B. hervorgerufen durch einen horizontalen Temperaturgradienten oder durch die Scherbewegung, zeigen sich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in den drei Bereichen. Konvektionsrollen senkrecht zur Bildebene oder helikale Strömungen können nicht detektiert werden.

### 3.5 Herstellung der Proben

Aluminium-Nickel Proben unterschiedlicher Konzentration werden aus den Reinmetallen durch Legierung im Lichtbogen und anschließendes Gießen in eine entsprechende Form selbst hergestellt.

Verwendet werden Aluminium Granulat (99,99% Cerac, 2-10 mm) und Nickel Slugs (99,995% Alfa Aesar, Ø3x3 mm), die entsprechend der gewünschten Konzentration auf einer Präzisionswaage eingewogen werden zu jeweils 2 bis 3 g Gesamtmasse.

Die abgewogenen Materialien werden in einem Lichtbogenofen (MAM 1 Typ H180T, Firma Edmund Bühler GmbH) legiert. Dazu wird die Kammer des Lichtbogenofens auf  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert und anschließend mit Argon (99,9999% Reinheit) bis zu einem Druck von ca 0,9 bar geflutet. Unter dieser Schutzgasatmosphäre werden die Metalle auf einer wassergekühlten Kupferplatte mehrfach im Lichtbogen aufgeschmolzen und somit legiert.

Anschließend wird das Probenmaterial mit der zum Lichtbogenofen gehörenden Saugguss Einheit in eine zylinderförmige Kupferform mit einem Innendurchmesser von 4 mm gegossen. Die so entstandenen Stangen werden in der Röntgenanlage auf chemische Homogenität und Lunker überprüft und falls nötig der Vorgang wiederholt. Außerdem wird das Gewicht der Stangen mit dem Gewicht der Reinmetalle vor dem Legieren verglichen. Die dabei festgestellten Abweichungen liegen im Bereich von 1-2 mg, was einer Abweichung auf 2,01% Ni statt 2% Ni entspricht.

Aus lunkerfreien Teilen der gegossenen Stangen werden in der Institutswerkstatt Zylinder mit 3,5 mm Durchmesser und 2 (oder 3) mm Dicke gedreht, die als Reservoir dienen.

Das übrige Material wird wiederum im Lichtbogenofen geschmolzen und mit Unterdruck in eine Form von 1,4 mm Innendurchmesser und 30 mm Länge gegossen. Diese werden ebenfalls mittels Röntgenradiographie auf Konzentrationsschwankungen und Lunker überprüft. Ist die Probe homogen und existiert ein mindestens 15 mm langes lunkerfreies Stück, so wird dieses mit einem Seitenschneider grob abgelängt. Anschließend wird die Probe mit feinem SiC-Schmirgelpapier (Körnung 1200) unter Wasserspülung auf eine Länge von 14,9 mm gebracht und die Enden plan geschliffen. Ein solches Untermaß ist notwendig um ein Auslaufen der Proben an der Scherfläche zu vermeiden. Da sich die festen Proben bei Erwärmung ausdehnen, würden sie die beiden Tiegelhälften leicht auseinander drücken. Proben mit einem niedrigen Schmelzpunkt laufen dann in diesen Spalt.

Proben und Reservoirs werden vor dem Einbau in den Scherzellenofen mit Isopropanol gereinigt.

## 3.6 Forschungsrakete MAPHEUS

Verschiedene Plattformen bieten die Möglichkeit, Experimente unter reduzierter Schwerkraft durchzuführen. Hierzu zählen Falltürme, Parabelflüge, Raketen, Satelliten und Raumstationen.

In Falltürmen werden die Experiment-Aufbauten in einem evakuiertem senkrechten Rohr fallen gelassen. Der europaweit höchste Fallturm mit einer Fallhöhe von 110 m wird vom Zentrum für angewandte Raumfahrttechnologie und Mikrogravitation (ZARM) in Bremen betrieben. Bei hervorragender  $\mu g$ -Qualität von  $10^{-6} g$  (also Restbeschleunigungen von höchstens einem millionstel der Erdbeschleunigung) kann hier für 4,7 s bzw. bei Start über ein Katapult für 9,3 s experimentiert werden [58].

Bei Parabelflügen wird mit speziell umgebauten Flugzeugen mehrmals hintereinander ein parabelförmiges Manöver geflogen. Die Schwerelosigkeitsphasen sind jeweils ca. 20 s lang und es kann auch während des Fluges auf die Experimente zugegriffen werden. Die  $\mu g$ -Qualität ist hier deutlich geringer (besser als 0,05 g) [59].

Höhenforschungsraketen bieten Mikrogravitation ( $< 10^{-5} g$ ) für mehrere Minuten. Die Experimente fliegen hierbei als Nutzlast auf Trägerraketen. Ab einer Höhe von ca. 80 km ist die Atmosphäre dünn genug um Mikrogravitation zu gewährleisten; die Raketenmotoren sind hier bereits ausgebrannt und abgetrennt [60]. Die Höhenforschungsrakete MAPHEUS, auf

der im Rahmen dieser Arbeit Diffusionsmessungen an flüssigen Aluminium-Legierungen durchgeführt wurden, wird weiter unten beschrieben.

Werden noch längere Mikrogravitationszeiten benötigt, können Plattformen im Erdorbit genutzt werden. Satelliten (z.B. FOTON [61]) bieten hervorragende  $\mu\text{g}$ -Qualität von  $10^{-6}\text{g}$  über einen Zeitraum von mehreren Tagen. Auf einer Raumstation wie der ISS (International Space Station) sind lange Experimentzeiten sowie ein Eingreifen der Besatzung der Raumstation möglich. Allerdings beeinträchtigen Aktivitäten der Besatzung, Docking-Manöver und die von Zeit zu Zeit notwendigen Bahnanhebungen die  $\mu\text{g}$ -Qualität.

Für Messungen der Diffusion in flüssigen Legierungen sind eine Experimentzeit von einigen Minuten und sehr geringe Restbeschleunigungen notwendig, daher sind Höhenforschungsraketen eine geeignete Plattform.

Die Raketenreihe MAPHEUS (Materialphysikalische Experimente unter Schwerelosigkeit) wird vom DLR entwickelt und betrieben und mit Experimenten des Instituts für Materialphysik im Weltraum bestückt. Für den Raketenantrieb, Telemetrie und Bergungssysteme ist die MORABA (Mobile Raketen Basis) des DLR verantwortlich [62]. Der Start der Raketen erfolgt vom Weltraumbahnhof ESRANGE (European Sounding Rocket Range) in der Nähe der nordschwedischen Stadt Kiruna, das von der schwedischen Raumfahrtbehörde SSC (Swedish Space Corporation) und ESA (European Space Agency) betrieben wird. Die erste MAPHEUS-Rakete wurde am 22. Mai 2009 gestartet [60].

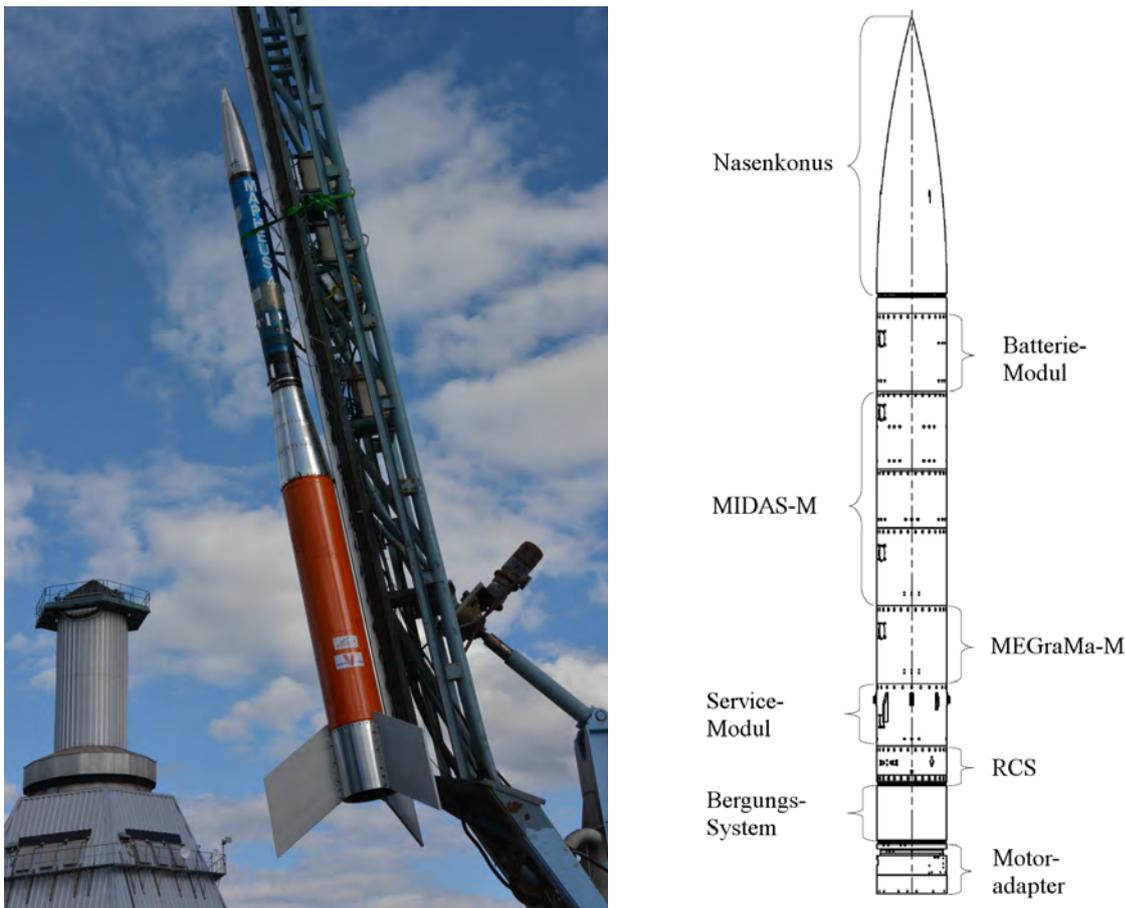
Der weiter oben beschriebene Scherzellenofen wurde bisher für Messungen auf zwei Raketenflügen eingesetzt: Auf MAPHEUS-03 ohne Röntgenanlage zur ex-situ Messung der Fremddiffusion in flüssigem Aluminium im Rahmen einer Technologieerprobung und auf MAPHEUS-04 mit Röntgenquelle und -detektor zur in-situ Bestimmung der Interdiffusion in flüssigem Al-Ni. Im Folgenden werden Eigenschaften der beiden Raketen erläutert und anschließend der allgemeine Flugverlauf beschrieben.

MAPHEUS-03 startete am 25. November 2012 mit einer zweistufigen Kombination aus Nike- und Improved-Orion-Feststoffmotor als Antrieb. Bei einer Gesamtnutzlast von 195 kg wird eine Höhe von 140 km (Apogäum) und mehr als drei Minuten Schwerelosigkeit mit Restbeschleunigungen unter  $10^{-4}\text{g}$  erreicht. Die Nutzlast setzt sich zusammen aus 110 kg wissenschaftlicher Nutzlast und 85 kg Raketensysteme. Letztere sind z.B. zur Bergung der Rakete und zur Kontrolle der Drehraten notwendig [62]. An Bord der Rakete waren Experimente zur Diffusion in flüssigen Metallen und Halbleitern, zur Entmischung von unterkühltem Cu-Co, zum Abkühlverhalten von magnetisch angeregtem granularem Gas und der Scherzellenofen. Zur wissenschaftlichen Nutzlast gehören außerdem ein Batteriemodul und der Flugrechner. Das Batteriemodul [63] besteht aus sechs Einheiten mit jeweils 18 Lithium-Eisenphosphat-Zellen. Jede Einheit stellt eine Spannung von 29,7 V und bis zu 140 A Dauerstrom für die Versorgung der elektronischen Geräte und das Heizen der verschiedenen Öfen zur Verfügung. Der Flugrechner (Compact Rio-System der Firma National Instruments) sorgt u. a. für die Erfassung der Temperatur- und Druckmesswerte und die Regelung der Heizer.

MAPHEUS-04 startete am 15. Juli 2013 mit einer wissenschaftlichen Nutzlast von ca. 170 kg. Angetrieben wurde die Rakete von einem einstufigen S30 Motor und erreichte eine Höhe von 154 km und Schwerelosigkeit für vier Minuten [64]. Neben dem Experiment zur Diffusion

### 3.6. FORSCHUNGSRAKETE MAPHEUS

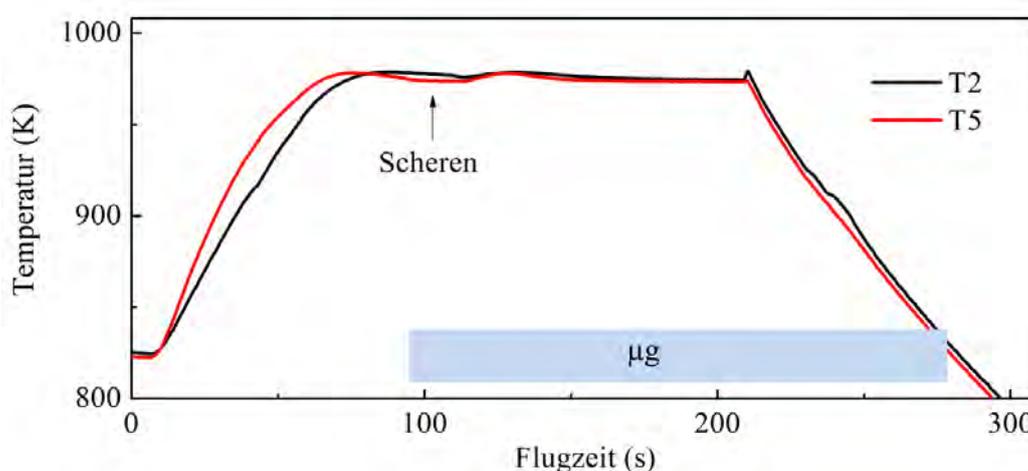
in flüssigem Al-Ni bestehend aus Scherzellenofen und Röntgenanlage mit Detektor (MIDAS-M) befindet sich auch ein Experiment zur Granulat-Forschung (MEGraMa) an Bord. Das Batteriemodul wurde im Vergleich zu MAPHEUS-03 verkleinert und der Flugrechner durch ein leistungsfähigeres System der gleichen Serie ersetzt. Abbildung 3.13 zeigt rechts eine schematische Zeichnung der Nutzlast von MAPHEUS-04. Unter dem Nasenkonus befinden sich das Batteriemodul gefolgt von den Experiment- und Servicemodulen. Anschließend folgt das Rate-Control-System (RCS) zur Regulierung der Drehrate und die Fallschirme und Ortungsgeräte zur Bergung. Die Nutzlastmodule haben einen Durchmesser von 356 mm (14 inch). Links in Abbildung 3.13 ist ein Bild der Rakete MAPHEUS-04 auf der Startrampe.



**Abbildung 3.13** – Links: Bild der Rakete, bestehend aus Nasenkonus, Nutzlast (blau), Adapter, Antrieb (orange) und Finnen, auf der Abschussrampe. Rechts: Schematische Darstellung der Nutzlast von MAPHEUS-04 (aus [54]).

Bei passenden Witterungsverhältnissen, insbesondere mäßiger Wind, wird die Rakete gestartet. Die stärkste Beschleunigung von ca. 12 g (MAPHEUS-04) [64] wird kurz nach Lift-off erreicht. Nach ca. 80 s Flugzeit wird die flugstabilisierende Drehung der Rakete durch ein Jo-Jo-System gebremst. Dieses besteht aus zwei Gewichten, die an Seilen um die Rakete gewickelt sind. Diese werden abgewickelt und abgeworfen. Verbleibende Drehbewegungen werden dreiaxsig durch ein von MORABA entwickeltes Kaltgasdüsensystem (Rate-Control-System) ausgeglichen (Despinning), das mit Stickstoff aus Drucktanks betrieben wird [60]. So konnten sehr geringe

Restbeschleunigungen in der Größenordnung von  $10^{-5}$  g erreicht werden. Nach der Mikrogravitationsphase beginnt ab einer Höhe von 80 km Höhe der Wiedereintritt. Um diesen zu stabilisieren wird die Nutzlast zuvor durch das Rate-Control-System in eine Drehbewegung versetzt [60]. Durch die dichter werdende Atmosphäre wird die Nutzlast auf Unterschallgeschwindigkeit abgebremst. In wenigen Kilometern Höhe wird dann zunächst ein Stützschild und danach der Hauptschild ausgeworfen. Diese werden bis dahin durch ein Hitzeschild geschützt. Die Landung erfolgt ca. 63 km vom Startplatz entfernt (für MAPHEUS-04) in unbewohntem Gebiet und wird mit einem Helikopter geborgen. Da sich bei MAPHEUS-04 der Fallschirm zu früh öffnete und bei noch zu hoher Geschwindigkeit abriss, kam es zu einem ungebremsten Einschlag. Dadurch wurde das Röntgensystem sehr schwer beschädigt, der Datenspeicher mit den Röntgenbildern konnte jedoch ausgelesen werden.



**Abbildung 3.14** – Temperaturverlauf für die mittleren Thermoelemente in der oberen und unteren Tiegelhälfte des Scherzellenofens auf MAPHEUS-03 während des Fluges. Die Zeit der Schwerelosigkeit ( $\mu$ g) ist als Rechteck angegeben.

Beim Start treten starke Beschleunigungen und verschiedene Schwingungen auf. Daher werden die Experimente vor dem Flug entsprechenden Tests unterzogen. Dazu wird die Nutzlast in Flugkonfiguration auf einem Shaker montiert, der die Schwingungen während des Aufstiegs der Rakete simuliert, und dabei die Funktion aller Experimente überprüft. Des Weiteren wird die Längsachse ausgewuchtet und der Massenschwerpunkt der Rakete eingestellt.

Bei den Diffusionsmessungen mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Scherzellenofen auf der Forschungsrakete von MAPHEUS-03 werden die erstarrten Proben nach dem Flug analysiert. Die Proben müssen daher noch während der Schwerelosigkeitsphase erstarren, da Beschleunigungen beim Wiedereintritt in die Atmosphäre zu starken Auftriebströmungen in der Kapillare führen würden.

Vor dem Abheben der Rakete wird der Scherzellenofen auf 823 K vorgeheizt. Bei dieser Temperatur sind alle darin befindlichen Proben (Al und AlX<sub>2</sub> mit X=Au, Ni, Cu, Ce) fest. Während des Aufstiegs wird der Scherzellenofen auf 973 K aufgeheizt. Diese Zieltemperatur, bei der alle Proben flüssig sind, wird kurz vor der Schwerelosigkeitsphase erreicht. Mit Einsetzen der Schwerelosigkeit wird die Scherbewegung ausgelöst und die Diffusion gestartet. 60 s vor dem errechneten Ende der Schwerelosigkeitszeit werden die Heizer ausgeschaltet und das Ventil

eines mitgeführten Helium-Drucktanks geöffnet. Das Heliumgas sorgt für eine gute Wärmeleitung zwischen der Scherzelle und den umliegenden Bauteilen, sodass ein schnelles Abkühlen der Proben gewährleistet ist. Der Temperaturverlauf für die mittleren Thermoelemente in der oberen und unteren Tiegelhälfte ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

Auf der Forschungsrakete MAPHEUS-04 wurde der Scherzellenofen in Kombination mit einem Röntgensystem eingesetzt. Das Erstarren der Proben in Schwerelosigkeit ist dabei nicht notwendig.

Etwa drei Stunden vor Lift-off wird der Scherzellenofen entnommen um Korrekturbilder des Röntgendetektors aufzunehmen. Anschließend wird der Scherzellenofen wieder eingesetzt. Die Probenumgebung wird evakuiert und 24 Minuten vor Lift-off mit dem langsamen Vorheizen der Proben begonnen. Zum Zeitpunkt des Lift-offs sind die Proben flüssig und auf der Zieltemperatur von 1173 K. Trotz der auftretenden Beschleunigungen beim Start der Rakete und dem Abtrennen des Motors, laufen die Proben nicht aus. In der Schwerelosigkeitsphase wird die Röntgenquelle angeschaltet und die Diffusionsmessung durch Scheren gestartet. Kurz vor dem berechneten Ende der Schwerelosigkeit werden Röntgenanlage und Heizstrom der Scherzelle ausgeschaltet.



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion in Al-Ni-Schmelzen vorgestellt. Diskutiert wird dabei insbesondere der Zusammenhang zur Ni-Selbstdiffusion und der Vergleich mit Ergebnissen der Molekular-Dynamik-Simulation. Vorangestellt ist eine Betrachtung der möglichen Fehlerquellen und wie sie vermieden bzw. ihr Einfluss abgeschätzt werden kann.

### 4.1 Diskussion möglicher Fehlerquellen

Da die Massendiffusion in flüssigen Metallen ein relativ langsamer Prozess ist (z.B. im Vergleich zur Wärmediffusion), sind die entsprechenden Messungen empfindlich gegenüber Konvektion. Bereits Strömungen mit einer Geschwindigkeit in der Größenordnung von  $10^{-9}$  m/s können die Messung deutlich verfälschen [40]. Im Labor können Temperaturgradienten zu Dichtegradienten führen und Auftriebskonvektion auslösen. In Kombination mit freien Oberflächen verursachen Temperaturgradienten Unterschiede in der Oberflächenspannung. Dies löst ebenfalls Strömungen in der Flüssigkeit aus. Auch Segregation, dabei ist hauptsächlich ein Entmischen der vormals homogenen Proben durch Dichteunterschiede von Bedeutung, kann das Ergebnis von Diffusionsmessungen verfälschen.

Die in dieser Arbeit verwendete Scherzellen-Methode erlaubt es die beiden Teile eines Diffusionspaares getrennt aufzuschmelzen und den Diffusionsprozess gezielt zu starten. So wird jegliches Vermischen der unterschiedlichen Konzentrationen während der Aufheizphase vermieden. Allerdings kann die Scherbewegung selbst Konvektionsrollen hervorrufen. Unvollständige Scherbewegungen hingegen führen zu einer Engstelle in der Kapillare und verlangsamen den gemessenen Diffusionskoeffizienten.

Auch der Durchmesser der Kapillare, der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Proben eines Diffusionspaares und die Dichteschichtung haben Einfluss auf die Messung. Befindet sich die dichtere Probe unten, dämpft diese stabile Dichteschichtung mögliche Konvektionen. Befindet sich die dichtere Probe jedoch oben, führt dies zu starken Strömungen und einer vollständigen Vermischung innerhalb weniger Sekunden.

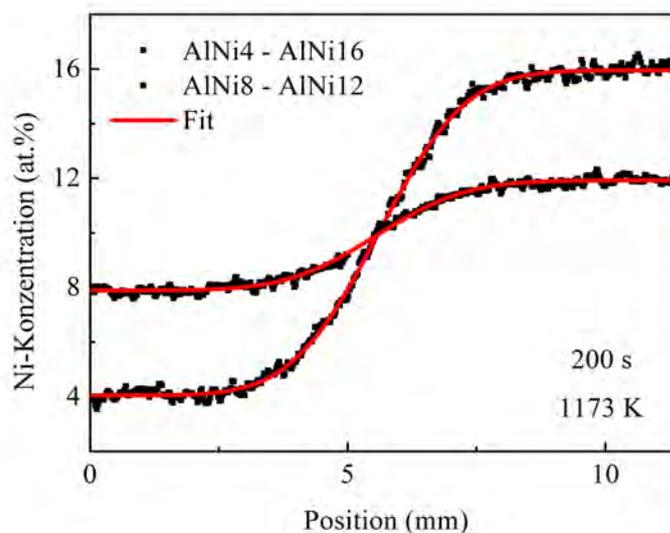
Der mögliche Einfluss all dieser Effekte auf Diffusionsmessungen wird im Folgenden diskutiert und, wo passend, mit eigenen Beispielen belegt.

#### 4.1.1 Wahl des Konzentrationsunterschieds

Um eine gewünschte mittlere Konzentration eines Diffusionspaares, kann der Konzentrationsunterschied der beiden Proben in gewissem Rahmen gewählt werden.

Einerseits ist es dabei wünschenswert einen großen Konzentrationsunterschied zu haben, da dies mit einem hohen Kontrast im Röntgenbild und somit einer besseren Auflösung des Konzentrationsverlaufs einhergeht. Des Weiteren ist die Dichteschichtung, die Strömungen innerhalb der Kapillare bremst, für hohe Konzentrationsunterschiede stabiler.

Andererseits wird, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, bei der Auswertung der Konzentrationsprofile (Anwendung von Gleichung 3.6) angenommen, dass der Diffusionskoeffizient nicht von der Konzentration abhängt. Da die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zunächst unbekannt ist, sollte der Konzentrationsunterschied klein genug gewählt werden, damit die Bedingung näherungsweise erfüllt ist.



**Abbildung 4.1** – Konzentrationsprofile zweier Diffusionspaare mit der mittleren Konzentration von 10 at.% Ni aber unterschiedlichem Konzentrationsunterschied jeweils 200 s nach dem Scheren. Auch die daran angepasste Kurve nach Gleichung 3.6 ist dargestellt.

Um den Einfluss des Konzentrationsunterschiedes auf die Messung zu testen, wurden zwei Diffusionspaare ausgewählt, die den selben Mittelwert, aber unterschiedlichen Konzentrationsunterschied aufweisen. Wenn sich der Diffusionskoeffizient für die beiden Endkonzentrationen deutlich unterscheidet, ist das Konzentrationsprofil unsymmetrisch und kann nicht mit der in Kapitel 3.4 angegebenen Fehlerfunktion beschrieben werden [20].

Abbildung 4.1 zeigt die Konzentrationsprofile der Diffusionspaare AlNi4 - AlNi16 und AlNi8 -

#### 4.1. DISKUSSION MÖGLICHER FEHLERQUELLEN

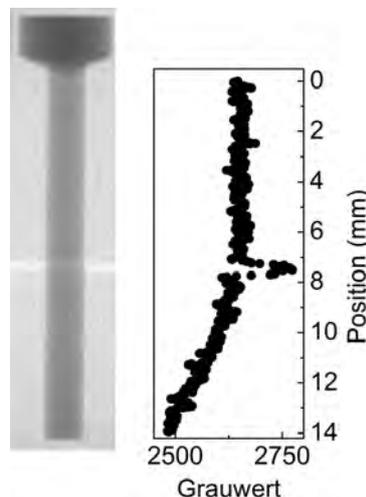
AlNi12 jeweils 200 s nach dem Scheren bei 1173 K. Der Konzentrationsunterschied beträgt also 12 bzw. 4 at.% Ni bei einem Mittelwert von jeweils 10 at.% Ni. Der ebenfalls abgebildete Fit mit Gleichung 3.6 gibt den Verlauf beider Konzentrationsprofile gut wieder. Dies lässt darauf schließen, dass sich der Diffusionskoeffizient innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereichs nicht wesentlich ändert. Die Bezeichnung AlNi $x$  steht, wie bereits erwähnt, für die Al-Ni-Legierung mit  $x$  at.% Ni.

Die aus den gezeigten Messungen ermittelten Diffusionskoeffizienten von  $(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  stimmen innerhalb der Fehler überein.

Die meisten Messungen wurden mit einem Konzentrationsunterschied zwischen 2 und 6 at.% Ni durchgeführt. Unterhalb einer Differenz von 2 at.% Ni wird der Kontrast im Röntgenbild gering und das Konzentrationsprofil durch Rauschen gestört. Dies legt die niedrigste untersuchte Konzentration auf 1 at.% Ni fest.

#### 4.1.2 Segregation

Mit Segregation ist die Entmischung einer vorher homogenen Probe, z. B. aufgrund von Dichteunterschieden, gemeint. Beim Erhitzen von Al-Ni werden die Proben zunächst teilflüssig. Die noch festen, nickelreichen Teile sinken ab und ändern somit die Konzentrationsverteilung in der Probe. Mittels Röntgenradiographie kann dies beobachtet werden. Abbildung 4.2 zeigt links eine mit AlNi12,5 gefüllte Kapillare des Scherzellenofens vor dem Scheren. Wie im Diagramm rechts zu sehen ist, sinkt der Grauwert zum unteren Ende der Probe hin deutlich ab, d. h. die Ni-Konzentration nimmt zu.



**Abbildung 4.2** – Links: Röntgenbild einer segregierten Al-Ni Probe mit 12,5% Ni vor dem Scheren. Rechts: Grauwertprofil

Würde man diese Probe für Diffusionsmessungen verwenden, ergäbe sich ein verfälschtes Konzentrationsprofil. Durch Verwendung einer Scherzelle kann mit dem Start der Diffusionsmessung gewartet werden, bis sich die Probe wieder homogenisiert hat. Bei ex-situ Langkapil-

laren Experimenten wurde von Verschiebungen des Konzentrationsprofils durch Sedimentation während der Erstarrung berichtet [7].

Um zu verhindern, dass sich nickelreiche Teile an einem Ende der Probe sammeln, werden die Proben in horizontaler Position aufgeschmolzen. Die Konzentrationsänderung erstreckt sich so nur über die Breite der Probe, die mit 1,0 oder 1,5 mm deutlich geringer ist als Probenlänge mit 15 mm. Entsprechend schnell (wenige Minuten) homogenisiert sich die Probe in der flüssigen Phase. Das horizontale Schmelzen der Probe ist nur möglich, da unterschiedliche Konzentration getrennt erhitzt werden.

Einflüsse durch Segregation werden also durch den Aufbau verhindert und müssen in der Fehlerbetrachtung nicht berücksichtigt werden.

### 4.1.3 Blockade durch Oxide

Wie Engelhardt [41] in Langkapillarexperimenten mit Röntgenradiographie an Al-reichen Al-Ag-Schmelzen zeigt, kann eine Oxidschicht an der Grenzfläche zwischen den Proben zu einer Verlangsamung der gemessenen Diffusion führen. Für flüssiges Al-Cu wurde bei einer Blockade von ca. 17% des Durchmessers der Kapillare etwa in Höhe der Grenzfläche keine signifikante Abweichung des Messwertes beobachtet [52].

Banish et al. [40] finden für in-situ Messungen mit radioaktivem Indium, dass selbst bei einer Verengung des Kapillardurchmessers auf 60% des ursprünglichen Wertes, der gemessene Diffusionskoeffizient sich innerhalb des mit ca. 6% angegebenen Fehlers befindet.

Bei Verwendung der Scherzellentechnik werden die beiden Hälften eines Diffusionspaares erst im flüssigen Zustand zusammengebracht. Durch das Scheren wird eine oxidfreie Grenzfläche erzeugt. In den Röntgenbildern wurde keine Blockade beobachtet.

### 4.1.4 Temperaturgradienten

Ein horizontaler Temperaturgradient führt in Bodenexperimenten zu Auftriebskonvektion, da Flüssigkeit an der wärmeren Seite aufsteigt und an der kälteren Seite absinkt. In einem Diffusionspaar, in dem sich die Dichte über die Länge der Probe nur wenig ändert (insbesondere Messungen der Selbstdiffusion), kann dieser Einfluss gravierend sein.

In numerischen Simulationen [65] wurde gezeigt, dass ein horizontaler Temperaturgradient von 0,1 K bei einem Kapillardurchmesser von 1 mm nicht zu messbaren Störungen führt. Beträgt der Temperaturgradient jedoch 1 K, ist der gemessene Diffusionskoeffizient mehr als doppelt so groß. Bei einem Probendurchmesser von 3 mm führt bereits ein Temperaturgradient von 0,05 K zu einer Abweichung um 100% vom ungestörten Messwert. Diese Berechnungen gelten für Indium bei 1000 K und hängen von der Viskosität und dem thermischen Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit ab.

Mit einer Kombination aus Skalen-Argumenten und numerischer Modellierung veranschaulichen Garandet et al. [55], dass der von Konvektion verursachte Fehler mit  $(Gr \times Sc)^2$  steigt. Die Grashof-Zahl  $Gr = \beta_T \bar{g} \Delta T_H h^3 / \nu^2$  gibt die Intensität des Flusses an. Dabei ist  $\beta_T$  der

thermale Ausdehnungskoeffizient,  $\vec{g}$  die Erdbeschleunigung,  $\Delta T_H$  der horizontale Temperaturunterschied,  $h$  die Breite der Kapillare und  $\nu$  die kinematische Viskosität (sie entspricht der dynamischen Viskosität geteilt durch die Dichte). Die Schmidt Zahl  $Sc = \nu/D$  beschreibt das Verhältnis von Viskosität und Diffusionskoeffizient.

Die Aussage, dass der durch Konvektion verursachte Fehler mit  $(Gr \times Sc)^2$  steigt, gilt jedoch nur für Diffusionspaare mit geringem Dichteunterschied (z. B. verdünnte Lösungen und Selbstdiffusionsmessungen). Ein Dichteunterschied zwischen den Proben wirkt stabilisierend.

Angelehnt an die Arbeit von Hart [66] haben Barat et al. die Dämpfung der Konvektion durch eine stabile Dichteschichtung abgeschätzt [67]. Diese hängt nur von der konzentrationsabhängigen Rayleigh-Zahl  $Ra_S = \beta_S \vec{g} G h^4 / \nu D$  ab. Hierbei ist  $\beta_S$  der konzentrationsabhängige Ausdehnungskoeffizient und  $G$  der Konzentrationsgradient über die Länge der Probe. Für flüssige Metalle ergibt die Berechnung eine nahezu vollständige Dämpfung der Konvektion. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, dass die Dämpfung in diesem Fall überschätzt wird.

Für Al-Cu-Schmelzen beobachten Kargl et al. [52] einem um etwa 50% erhöhten Diffusionskoeffizienten bei einem Temperaturgradienten von etwa 0,4 K/mm. Im Vergleich zu Al-reichem Al-Cu hat Al-reiches Al-Ni jedoch eine höhere Viskosität.

Bei Messungen von Müller und Müller-Vogt [56] an Sn-In Legierungen ergaben sich teilweise Interdiffusionskoeffizienten, die um 100% erhöht waren. Teilweise konnten aber auch die Ergebnisse von Messungen in Schwerelosigkeit, die als Referenz genutzt werden, reproduziert werden. Da sich der Temperaturgradient des Aufbaus nicht wesentlich ändert zwischen den einzelnen Messungen, schließen die Autoren, dass Auftriebskonvektion nicht der Grund für die starke Streuung der Messwerte ist.

Trivedi et al. [68] haben für Experimente zur gerichteten Erstarrung an Al-reichem Al-Cu gezeigt, dass bei dem Temperaturgradienten von 5-11 K/mm, rein diffusives Wachstum nur bei Kapillardurchmessern unter 1 mm zu beobachten ist. Entscheidend dabei ist die thermische Rayleigh Zahl

$$Ra_T = \frac{g \beta_T \Delta T_H h^4}{\nu \alpha} \quad (4.1)$$

mit der Erdbeschleunigung  $g$ , dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\beta_T$  und dem horizontalen Temperaturgradient  $\Delta T_H$ .  $\nu$  ist die kinematische Viskosität,  $\alpha$  der Wärmediffusionskoeffizienten der Schmelze und  $h$  der Probendurchmesser. Die thermische Rayleigh Zahl sollte möglichst klein sein um temperaturgetriebene Strömungen zu vermeiden [68].

Temperaturgradienten über die Breite der Probe können also zu einer deutlichen Störung der Diffusionsmessung führen und sollten so gering wie möglich gehalten werden. Da die Auftriebskonvektion proportional zur Erdbeschleunigung  $g$  ist, ist bei Experimente unter reduzierter Schwerkraft, die Konvektion entsprechend verringert.

#### 4.1.5 Marangoni-Konvektion

Unter Marangoni-Konvektion versteht man Strömungen, die durch Unterschiede in der Oberflächenspannung ausgelöst werden. Dies ist insbesondere bei Temperaturgradienten entlang

von freien Oberflächen der Fall. Selbst kleine Temperaturgradienten können in Zusammenhang mit freien Oberflächen zu Strömungen führen. Dies ist unabhängig von der Schwerkraft.

Die mittlere Geschwindigkeit  $v$  der Marangoni-Konvektion wird mit

$$v \propto \frac{h\Delta\sigma K_s}{8L\eta} \quad (4.2)$$

angegeben [57]. Dabei ist  $h$  der Kapillardurchmesser,  $\Delta\sigma$  die Differenz der Oberflächenspannung zwischen den beiden Enden und  $K_s$  der Anteil der Probenoberfläche, der frei ist. Die Länge der Kapillare wird mit  $L$  bezeichnet und  $\eta$  ist die dynamische Viskosität der Flüssigkeit.

Bei üblichen Werten von 1 mm Probendurchmesser, einem Temperaturunterschied von 1 K und einem Anteil von 0,1% freier Probenoberfläche, ergeben sich für flüssige Metalle Marangoni-Strömungen in der Größenordnung der Diffusion [57].

Müller und Müller-Vogt vergleichen Diffusionsmessungen mit und ohne freie Oberflächen. Dazu werden mit einer klassischen ex-situ Scherzelle parallel zwei Messungen durchgeführt, wobei bei einer durch einen Schlitz in den mittleren vier Segmenten absichtlich eine freie Oberfläche erzeugt wird. Mit den so gewonnenen Daten für den Diffusionskoeffizienten  $D$  und den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  mit Marangoni-Konvektion konnte das Verhältnis

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D} = \frac{\Delta\sigma h}{\rho v D} \frac{1}{\sqrt{t^*}} \quad (4.3)$$

experimentell bestätigt werden [56]. Dabei ist  $\rho$  die Dichte und  $t^*$  eine dimensionslose Zeit.

In flüssigem Al-Ni steigt die Oberflächenspannung bei der jeweiligen Liquidus-Temperatur von ca. 0,9 N/m für reines Aluminium auf ca. 1 N/m für AlNi20 [69]. Bei höheren Temperaturen (1400 - 1673 K) flacht der Anstieg bei niedrigen Ni-Konzentrationen ab, oberhalb von ca. 30% Ni steigt die Oberflächenspannung dann deutlich an [69, 70].

Weitere Messungen zum Einfluss der Marangoni-Konvektion wurden von Roşu-Pflumm et al. durchgeführt [71]. Experimente mit einem Druck von mehreren kPa (40, 25 und 12,5 kPa) auf die Flüssigkeitssäule werden verglichen mit Messungen bei denen, durch einen Schlitz in der Kapillarwand, freie Oberflächen im Bereich der Grenzfläche zwischen den Proben erzeugt wurden. In den Systeme Sn-Bi, Pb-Ag und Sn-In, die sich in ihrer Oberflächenspannung unterscheiden, wurde der gemessene Diffusionskoeffizient um das drei bis achtfache erhöht.

Bei niedrigen Temperaturen um 673 bzw. 723 K wurde jedoch kein Anstieg beobachtet. Dies hängt möglicherweise mit Oxidschichten auf den Proben zusammen. Diese bedecken die ansonsten freien Oberflächen, verschwinden aber bei höheren Temperaturen von 1073 K. Für Sn-Bi wurden die Messwerte von  $\mu\text{g}$  Messungen reproduziert, für Pb-Ag unterschritten [71]. Die Autoren folgern daher, dass auch im Labor rein diffusive Bedingungen möglich sind, wenn eine stabile Dichteschichtung vorhanden ist und Marangoni-Konvektion z. B. durch Druck auf die Kapillaren, vermieden wird.

Freie Oberflächen müssen also in Diffusionsmessungen, sowohl im Labor als auch unter reduzierter Schwerkraft, vermieden werden

Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Aufbau sorgt der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Kol-

benmechanismus sehr zuverlässig dafür, dass ausreichend Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt wird, sodass keine freien Oberflächen auftreten.

Röntgenradiographie hat den großen Vorteil, dass frei Oberflächen (Blasen oder eine unvollständige Benetzung der Kapillarwand) im Röntgenbild erkannt werden können. Über die gesamte Dauer des Experimentes kann ihr Auftreten kontrolliert werden.

Bei einem frühen Versuch, bei dem die Kolben etwas zu groß waren und sich nicht wie vorgesehen bewegten, ergaben sich große freie Oberflächen. Bei diesem Versuch war die Heizeranordnung noch unsymmetrisch und die Temperaturgradienten entsprechend größer (siehe Kapitel 3.2.2). Diese Messung von Al - AlNi<sub>4</sub> bei 973 K und einem Probendurchmesser von 1,5 mm ergaben einen etwa doppelt so hohen Diffusionskoeffizienten.

Zu dem gleichen Ergebnis führten Untersuchungen von Kargl et al. für Al-reiches Al-Cu [52].

#### 4.1.6 Wahl des Probendurchmessers

Der Durchmesser  $h$  der Proben sollte möglichst klein gewählt werden, um Konvektion zu minimieren. Wie im Abschnitt zum Temperaturgradienten ausgeführt, wird erwartet, dass der Fehler durch Konvektion mit  $h^6$  ansteigt [55]. Allerdings wurde diese starke Abhängigkeit in Experimenten mit flüssigen Metallen und Probendurchmessern zwischen 0,5 und 1,5 mm nicht bestätigt [56].

Wie bereits im Abschnitt zu Temperaturgradienten erwähnt, ist bei Experimenten zur gerichteten Erstarrung an Al-reichem Al-Cu rein diffusives Wachstum nur bei Kapillardurchmessern unter 1 mm beobachtet worden [68]. Im Vergleich zum Versuchsaufbau von Trivedi et al. ist der Temperaturgradient, des in dieser Arbeit genutzten Scherzellenofens, mit etwa 0,13 K/mm deutlich geringer. Auch hat Al-Ni eine höhere Viskosität als Al-Cu für aluminiumreiche Legierungen. Für AlNi<sub>10</sub> liegt die Viskosität z. B. bei 2,4 mPas bei 1173 K [72], während bei gleicher Temperatur die Viskosität von AlCu<sub>10</sub> nur 1,6 mPas beträgt [73]. Es wird also erwartet, dass in Al-Ni-Schmelzen, unter Verwendung des in Kapitel 3.2 vorgestellten Aufbaus, auch bei Probendurchmessern von etwas über 1 mm rein diffusive Bedingungen erreicht werden.

In einer Zusammenstellung verschiedener Literaturwerte für die Interdiffusion in Al-reichen Al-Cu-Schmelzen zeigen Lee et al. [2], dass der gemessene Diffusionskoeffizient um so höher ausfällt, je größer der Probendurchmesser ist. Für Probendurchmesser von 0,8 und 0,4 mm zeigt sich ein konstanter Interdiffusionskoeffizient. Dies wird als konvektionsfreier Wert interpretiert.

Bei sehr dünnen Proben ergeben sich allerdings störende Randeffekte. In der Nähe der Wand kann sich der Diffusionskoeffizient vom Wert im Volumen unterscheiden. Die Dicke der Schicht, in der das der Fall ist, wird auf 0,01 mm geschätzt [57]. Der Wandeffekt würde für eine 1 mm dicke Kapillare für den Fall, dass die Diffusion in der Randschicht nur halb so groß ist wie im Volumen, zu einem 2% niedrigerem gemessenen Diffusionskoeffizienten führen.

In Abwägung der beschriebenen Einflüsse wurden in dieser Arbeit Interdiffusionsmessungen mit einem Kapillardurchmesser von 1,0 und 1,5 mm durchgeführt. Am Beispiel von AlNi<sub>5</sub>

bei 1173 K wird gezeigt, dass gemessenen Interdiffusionskonstanten innerhalb der Fehler übereinstimmen (siehe Abbildung 4.5, Kapitel 4.2).

#### 4.1.7 Dichteschichtung

Besteht zwischen den beiden Teilen eines Diffusionspaares ein Dichteunterschied und wird in einem Bodenexperiment die dichtere Probe unten platziert, wirkt diese Dichteschichtung stabilisierend und bremst mögliche Strömungen. Je größer der Dichteunterschied (z. B. durch einen großen Konzentrationsunterschied), desto größer ist der Effekt. Bei flüssigen Metallen ist die Stabilisierung durch Dichteschichtung sehr ausgeprägt [67]. Allerdings wird die Dämpfung von Konvektion mit der Zeit schwächer, da der Konzentrationsgradient abflacht [67].

In flüssigem Al-Ni steigt die Dichte kontinuierlich mit zunehmendem Ni-Gehalt. Zwischen reinem Aluminium und AlNi<sub>20</sub> steigt sie bei 1473 K von ca. 2,2 g cm<sup>-3</sup> auf ca. 3,1g cm<sup>-3</sup> [74]. Dass die Dichteschichtung einen stabilisierenden Effekt hat, zeigt sich auch in dem Auftreten von Scherkonvektion in Schwerelosigkeit. Am Boden wird diese Konvektion durch den Dichteunterschied unterdrückt.

Die Temperatur im oberen Teil der Kapillare zu erhöhen führt auch zu einer Dichteschichtung. Allerdings haben Simulationen gezeigt, dass ein Temperaturgradient von 2 K über die Länge der Probe (in der Simulation beträgt die Länge 30 mm) keine ausreichende Dämpfung der Konvektion bedeutet. Bei einem Probendurchmesser von 3 mm und einem Gradienten von 0,1 K über die Breite der Probe führte der vertikale Temperaturunterschied sogar zu höherer Konvektion [65].

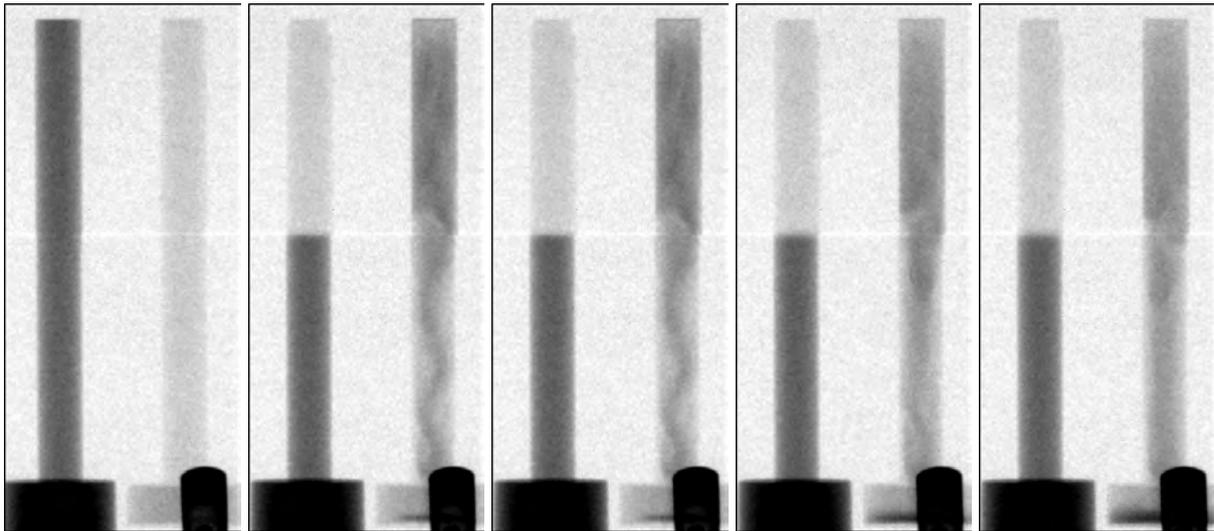
Abbildung 4.3 zeigt eine zeitliche Abfolge von Röntgenbildern zweier Probenpaare Al-AlCe<sub>2</sub> vor und nach dem Scheren. Die Bilder wurden im Abstand von 0,5 s aufgenommen. Das linke Bild zeigt die Kapillaren vor dem Scheren, wobei sich links AlCe<sub>2</sub> und rechts Al (im Bild heller als AlCe<sub>2</sub>) befindet. Die weiteren Bilder zeigen die Entwicklung nach dem Scheren. In der jeweils linken Kapillare ist die Dichteschichtung stabil, AlCe<sub>2</sub> befindet sich unten (im Bild dunkler als Al). In der rechten Kapillare hingegen befindet sich das dichtere Material oben.

Dies führt sofort zu einer Mischung der Proben, wobei ein Helix-förmiger Strudel zu beobachten ist. Innerhalb von ca. 10 s sind die Proben in der rechten Kapillare vollständig gemischt.

#### 4.1.8 Scherkonvektion

Scherzellen erlauben es die beiden Teile eines Diffusionspaares getrennt aufzuschmelzen. So können Temperaturhomogenität und eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung vor Beginn der Messung sichergestellt werden. Störungen durch das Aufschmelzen werden vermieden. Allerdings kann die Scherbewegung selbst zu zusätzlicher Konvektion führen. Wie stark diese zusätzliche Konvektion ist, hängt von der Viskosität der Proben, dem Kapillardurchmesser und der Schergeschwindigkeit ab.

Dank Röntgenradiographie ist es möglich die Scherkonvektion direkt zu beobachten. Abbildung 4.4 zeigt die Konzentrationsverteilung für ein Bodenexperiment 1 s nach dem Scheren



**Abbildung 4.3** – Röntgenbilder des Probenpaares Al-AlCe2 kurz vor und nach dem Scheren im zeitlichen Abstand von 0,5 s. In der jeweils linken Kapillare ist die Dichteschichtung stabil, AlCe2 befindet sich unten (im Bild dunkler als Al). In der jeweils rechten Kapillare hingegen ist die Dichteschichtung instabil und die Proben vermischen sich innerhalb weniger Sekunden, wobei ein Helix-förmiger Strudel zu beobachten ist.

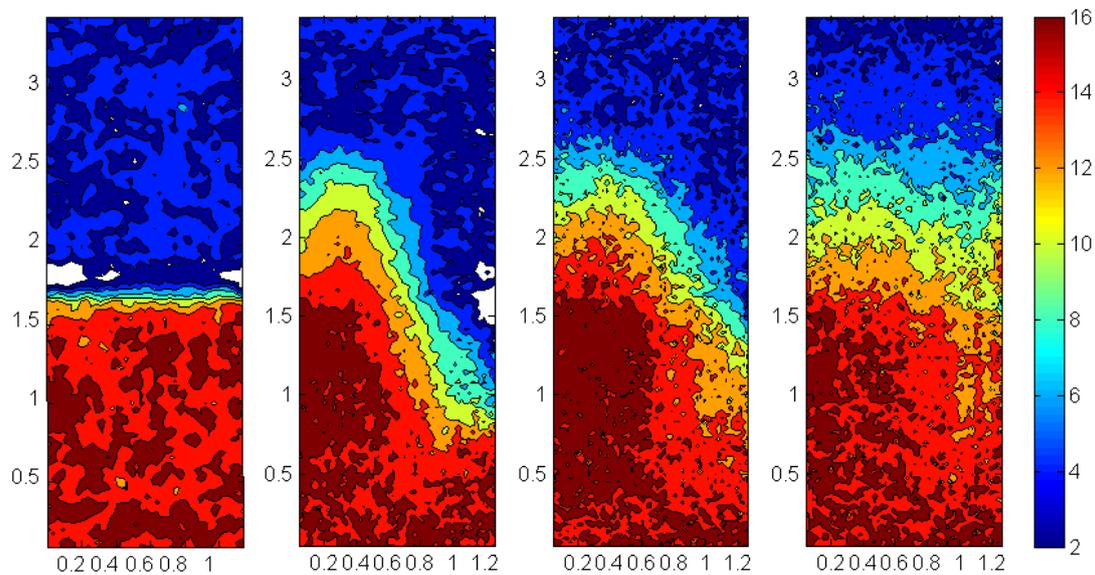
und für die Messung in Schwerelosigkeit 1 s, 5 s und 30 s nach dem Scheren. Der gezeigte Ausschnitt hat eine Größe von  $1,2 \times 3,5$  mm um die Scherfläche herum. Die Grauwerte der entsprechenden Röntgenbilder werden dazu in Konzentrationen umgerechnet. Dies geschieht für jede Pixelspalte separat, da sich die durchstrahlte Dicke der zylinderförmigen Proben über die Breite ändert. Die weißen Stellen im linken Bild und auch eine leichte Verfälschung der Konzentrationsverteilung aller Bilder an der Scherfläche bei ca. 1,7 mm Höhe, stammen vom Lichtspalt im Aufbau (siehe Abschnitt 3.2.1).

Gemäß der Farbskala rechts im Bild, entspricht blau einer Konzentration von 4 at.% Ni und rot 16 at.% Ni. Bei diesem großen Konzentrationsunterschied ist der Einfluss der Scherkonvektion auf die Konzentrationsverteilung besonders deutlich.

Während in Bodenexperimenten bei einer Schergeschwindigkeit von ca. 35 mm/s keine Störung der Konzentrationsverteilung beobachtet wird, kommt es bei Experimenten in Schwerelosigkeit bei gleicher Schergeschwindigkeit zu deutlichen Konvektionsrollen. Am Boden wirkt die Dichteschichtung stabilisierend. Dies gilt auch für Diffusionspaare mit deutlich kleinerem Konzentrationsunterschied von nur 2 at.% Ni.

Die Konvektionsrolle hat eine Eindringtiefe von ca. 0,9 mm bei 1,5 mm Kapillardurchmesser. Dies ist im Einklang mit den Aussagen anderer Autoren, die in numerischen Simulationen und in Experimenten mit wassergefüllten Kapillaren feststellten, dass, die Eindringtiefe stets kleiner ist als der Probendurchmesser [75, 76]. Die erstmals in flüssigen Metallen unter Schwerelosigkeit aufgenommene Konvektionsrolle entspricht qualitativ der in numerischen Simulationen von [76] vorhergesagten Form.

Die Scherkonvektion kommt innerhalb von ca. 5 s zum Stillstand. Dies deckt sich mit der von anderen Autoren in verschiedenen Modellen gemachten Beobachtung, dass die Konvektion innerhalb weniger Sekunden stoppt [75, 77]. Die Veränderung der Konzentrationsverteilung



**Abbildung 4.4** – Das linke Bild zeigt die Konzentrationsverteilung für ein Bodenexperiment 1 s nach dem Scheren. Rechts daneben sind die Konzentrationsverteilungen bei 1 s, 5 s und 30 s nach dem Scheren für eine Messung in Schwerelosigkeit. Die Farbskala rechts gibt die Ni-Konzentration in at.% an. Die Zahlen links und unter den Bildern sind Längenangaben in mm. Im Gegensatz zum Bodenexperiment tritt in Schwerelosigkeit eine deutliche Scherkonvektion auf. Nach ca. 30 s hat sich die Konzentrationsverteilung parallelen Konzentrationsfronten angenähert.

bleibt deutlich länger bestehen. Wie das rechte Bild in Abbildung 4.4 zeigt, nähert sich in Al-Ni bei 1173 K die Konzentrationsverteilung nach 30 s parallelen Konzentrationsfronten an. Parallele Konzentrationsfronten (Isokonzentrationslinien) werden für rein diffusive Bedingungen erwartet.

Die Schergeschwindigkeit betrug bei ersten Versuchen am Boden und auch bei den Experimenten in Schwerelosigkeit ca. 35 mm/s. Wird die Scherbewegung sehr langsam ausgeführt, beginnt die Diffusion bereits in den überlappenden Teilen, wird sie schnell ausgeführt, werden Strömungen induziert. Dies wurde auch in numerischen Simulationen für Schergeschwindigkeiten zwischen 4 und 40 mm s<sup>-1</sup> für Proben mit einem Durchmesser von 1,5 mm festgestellt [75]. Im Bereich von 4 - 40 mm/s sind langsame Geschwindigkeiten vor zu ziehen, da sie zu geringeren Abweichungen in der Messung führen [75].

Mathiak et al. [42] kommen in Versuchen, mit Wasser in einem Plexiglasaufbau unter reduzierter Schwerkraft, zu dem Ergebnis, dass die Reynoldszahl  $Re = \nu h / \nu$  kleiner als 10 sein sollte, um Scherkonvektion zu vermeiden. Dabei ist  $\nu$  die Schergeschwindigkeit,  $h$  der Kapillardurchmesser und  $\nu$  die kinematische Viskosität. Die kinematische Viskosität von Aluminium bei 1173 K beträgt etwa 0,43 mm<sup>2</sup>/s (z. B. [72, 78]). Daraus ergibt sich, dass bei einem Kapillardurchmesser von 1,5 mm die Schergeschwindigkeit höchstens 10 mm/s betragen sollte.

Für die weiteren Experimente wurde die Schergeschwindigkeit auf ca. 1 mm/s reduziert.

In ex-situ Experimenten (bei denen das Konzentrationsprofil an der erstarrten Probe gemessen wird) erhöht die Scherkonvektion den gemessenen Diffusionskoeffizienten. Je länger die Diffusionszeit ist, desto kleiner wird dieser Einfluss [56]. Dazu sind entsprechend lange Kapillaren

notwendig.

Die durch Scherkonvektion verursachte Mischung der Proben, kann als zusätzliche Diffusionszeit angesehen werden [79]. Bei Verwendung einer ex-situ Scherzelle muss der Einfluss der Scherkonvektion über die Viskosität, den Probendurchmesser und die Schergeschwindigkeit abgeschätzt werden. Alternativ sind mindestens zwei Experimente notwendig, die sich nur in der Diffusionszeit unterscheiden [79].

Hier zeigt sich ein weiterer Vorteil der Röntgenradiographie. In kurzen zeitlichen Abständen wird die Konzentrationsverteilung registriert. Dies entspricht mehreren Experimenten mit unterschiedlicher Diffusionszeit. Der Einfluss der Scherkonvektion kann so ausgeschlossen werden. In die Auswertung geht nur der zeitliche Bereich ein, der ungestört ist.

Für die Aussage, dass die durch Scherkonvektion verursachte Mischung der Proben als zusätzliche Diffusionszeit angesehen werden kann, spricht auch der in Abbildung 3.12 gezeigte Verlauf von  $4Dt$  gegen  $t$ . Durch die Scherkonvektion startet die Messung bei einer Konzentrationsverteilung, die einer Diffusionszeit von etwa 110 s entspricht.

### 4.1.9 Unvollständige Scherbewegung

Trotz sorgfältiger Fertigung kann es vorkommen, dass die beiden Hälften einer Kapillare nach der Scherbewegung einen Versatz aufweisen. Dadurch ist die Kapillare an der Scherfläche verengt und ein zu niedriger Diffusionskoeffizient wird gemessen. Uchida et al. [44] haben gezeigt, dass bei einem Versatz von 10% des Kapillardurchmessers der Fehler im Diffusionskoeffizienten unterhalb von 3% liegt. Dazu wurden numerische Simulationen für eine 2 mm breite rechteckig Probe mit unterschiedlichem Versatz durchgeführt. Die Autoren merken an, dass die Effekte in dem zweidimensionalen Rechteck stärker sind als in einer realen zylindrischen Probe.

Wie bereits im Abschnitt 4.1.3 erläutert wurde in Selbst- und Interdiffusionsmessungen anderer Autoren (durchgeführt mit in-situ-Techniken) selbst bei einer Verengung des Durchmessers um 17% bzw. 40% keine wesentliche Verlangsamung der Diffusion beobachtet [40, 52].

Bei den Interdiffusionsexperimenten an Al-Ni in dieser Arbeit kommt ein Versatz zwischen zwei Kapillarahälften von bis zu 0,2 mm bei einem Durchmesser von 1,5 mm, also 13%, vor. Die gemessenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen ohne Versatz überein.

### 4.1.10 Fehlerabschätzung

Bei Diffusionsexperimenten, bei denen die in einer Langkapillare erstarrten Proben analysiert werden, ist die Zeitangabe ungenau, da Aufschmelzen und Erstarren mitberücksichtigt werden müssen. Der zeitliche Abstand zweier Röntgenbilder hingegen ist genau bekannt, sodass der Fehler der Zeitangabe vernachlässigbar ist.

Ein Kriterium zur Bewertung einer Messung ist die zeitliche Konstanz des gemessenen Diffusionskoeffizienten. Das Residuum, also die Abweichung der Daten von  $4Dt$  von der angepassten Gerade, liegt üblicherweise im Bereich von  $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

Wie in Kapitel 3.4 erläutert ist es möglich, Konvektionsrollen in der Bildebene durch die getrennte Auswertung des linken, mittleren und rechten Bereichs der Kapillare zu detektieren. Die drei so bestimmten Diffusionskoeffizienten sollten nicht mehr als 15% von dem der ganzen Kapillare abweichen.

Entsprechend der vorangegangenen Diskussion, wird der Fehler der einzelnen Messungen aus der Abweichung der in den Teilbereichen bestimmten Diffusionskoeffizienten vom Gesamtbereich bestimmt. Da so jedoch z. B. Strömungen senkrecht zur Bildebene nicht erkannt werden, wird der minimale Fehler auf 10% gesetzt. Betrachtet man die Streuung der Daten in Abbildung 4.5 erscheint diese Fehlerabschätzung angemessen.

## 4.2 Konzentrationsabhängigkeit der Interdiffusion

Für verschiedene Konzentrationen im Bereich von 1 bis 14 at.%Ni wurde die Interdiffusion bei 1173 K gemessen. Dazu wurden Kapillaren mit einem Durchmesser von 1,5 mm genutzt. Der jeweilige Konzentrationsunterschied der Probenpaare kann Tabelle 1 im Anhang entnommen werden. Abbildung 4.5 zeigt die gemessenen Werte als gefüllte blaue Kreise.

Bei der gleichen Temperatur wurde der Interdiffusionskoeffizient um die Mittelwerte AlNi5 und AlNi7 mit einem geringeren Probendurchmesser von 1,0 mm bestimmt. Diese Werte sind in Abbildung 4.5 als leere blaue Kreise dargestellt.

Innerhalb der Fehlergrenzen ist der Interdiffusionskoeffizient für den untersuchten Konzentrationsbereich weitgehend konstant. Die Messungen mit unterschiedlichem Probendurchmesser zeigen keine signifikanten Abweichungen.

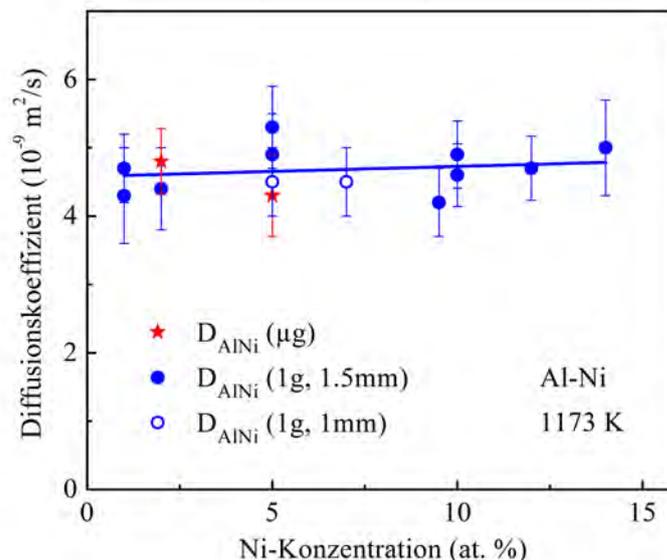


Abbildung 4.5 – Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{int}}$  bei 1173 K

An diese im Labor gemessenen Interdiffusionskoeffizienten wurde eine Gerade angepasst. Sie

hat den Schnittpunkt mit der y-Achse bei  $(4,56 \pm 0,15) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und eine Steigung von  $(1,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}(\text{at.}\%)^{-1}$ . Der Interdiffusionskoeffizient steigt also von  $4,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei AlNi1 auf  $4,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei AlNi14. Allerdings wäre auch ein leichtes Absinken der Diffusionswerte mit steigender Konzentration mit den Messwerten vereinbar (siehe Standardfehler der Steigung).

Von den Messungen auf der Forschungsrakete MAPHEUS-04 ergaben zwei Diffusionspaare verlässliche Werte. Diese sind als rote Sterne abgebildet. Bei den Probenpaaren am Rand des Scherzellenofens führten die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Temperaturgradienten in Kombination mit der Restbeschleunigung zu Strömungen. In Schwerelosigkeit gibt es keine stabilisierende Dichteschichtung, die Stömungen bremsen kann. Bei zwei weiteren Diffusionspaaren war der Diffusionskoeffizient zeitlich nicht konstant oder das Konzentrationsprofil entsprach nicht der von Gleichung 3.6 angegebenen Form. Beides lässt ebenfalls auf Konvektion schließen.

Die gezeigten Interdiffusionskoeffizienten aus Messungen in Schwerelosigkeit ( $\mu\text{g}$ , Mikrogravitation) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Bodenexperimenten überein. Dies spricht dafür, dass sowohl die Messungen im Labor als auch die auf der Forschungsrakete ungestört sind von konvektiven Beiträge. Wie im Kapitel 4.1 erläutert, sind jeweils unterschiedliche Strömungsquellen vorherrschend.

Am Boden können Auftriebskonvektion und Marangoni-Konvektion auftreten. Jedoch wirkt in Al-Ni-Schmelzen der Dichteunterschied zwischen unterschiedlichen Konzentrationen stark konvektionshemmend. In reduzierter Schwerkraft ist die Auftriebskonvektion entsprechend stark reduziert. Allerdings entfällt auch die stabilisierende Dichteschichtung. Marangoni-Konvektion wirkt unabhängig von der Schwerkraft. Weder in den Röntgenbildern der Bodenexperimente noch in denen des Raketen-Experiments waren freie Oberflächen sichtbar.

Die in dieser Arbeit gezeigten Messwerte liegen unter den Werten, die von Griesche et al. mittels Langkapillaren gemessen wurden. Für AlNi10 werden dort im Temperaturbereich von 1150 bis 1273 K Interdiffusionskoeffizienten zwischen  $7$  und  $12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  angegeben [14]. Eine Messung mittels Röntgenradiographie und Langkapillare für das Probenpaar Al-AlNi10 (also ein Mittelwert von AlNi5) bei 1173 K führt zu einem Messwert von  $(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Die Abweichung zu den in dieser Arbeit angegebenen Werten ist wahrscheinlich auf Strömungen beim Schmelzen der Probe oder auf Segregationseffekte zurückzuführen.

Es wurde bereits von anderen Autoren eine Interdiffusionsmessung in flüssigem Al-Ni unter Schwerelosigkeit durchgeführt. An Bord des Forschungssateliten Foton 12 wurde in einem Scherzellenofen mit 20 Segmenten und einem Probendurchmesser von 1,5 mm die Interdiffusion von Al-AlNi1,5 (also ein Mittelwert von 0,75 at.% Ni) gemessen. Vier identische Experimente wurden parallel ausgeführt mit einem Mittelwert von  $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und einem relativen Fehler von 10% bei einer gemittelten Temperatur von  $T=969 \text{ K}$ . Allerdings wurde bei diesen Messungen ein Temperaturunterschied von ca. 6 K über die Länge der Probe festgestellt und Probleme in der Temperaturregelung führten zu einer deutlichen Temperaturschwankung nach etwa der Hälfte der Diffusionszeit [80]. Die  $\mu\text{g}$ -Werte passen jedoch zu den im gleichen Scherzellen-Aufbau am Boden gewonnenen Werten von  $D_{\text{Ni}} = (3,81 \pm 0,12) \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei 1033 K. Dies stellt ebenfalls einen Mittelwert aus vier Experimenten dar [81].

In Al-reiche Al-Cu Schmelzen messen Lee et al. einen konstanten Interdiffusionskoeffizienten bei der jeweiligen Liquidustemperatur. In Al-Ni hingegen bleibt der Interdiffusionskoeffizient weitgehend konstant, obwohl die Liquidustemperatur vom (eutektischen) Minimum bei 914 K für AlNi<sub>3</sub> ansteigt auf 1087 K für AlNi<sub>14</sub>, also ein Anstieg um 19%.

Das Atomvolumen von Al-Ni sinkt mit steigendem Nickelanteil ab. Bei 1473 K beträgt das experimentell bestimmte Atomvolumen  $20 \text{ \AA}^3$  und sinkt um mehr als 10% ab für AlNi<sub>14</sub> [74]. Der Verlauf ist auf der Al-reichen Seite steiler als auf der Ni-reichen Seite. Diese Abhängigkeit des Atomvolumens von der Konzentration zeigt sich auch in MD-Simulationen [82]. Auch der Bindungsabstand zwischen Al und Ni-Atomen steigt mit zunehmendem Ni-Gehalt an [83].

Stüber et al. stellen einen Zusammenhang her zwischen der Konzentrationsabhängigkeit des Atomvolumens und der Ni-Selbstdiffusion, die auf der Ni-reichen Seite konstant ist und auf der Al-reichen Seite mit fallendem Ni-Gehalt ansteigt [12].

### 4.2.1 Diskussion der Darken-Gleichung

Interdiffusion ist ein kollektiver Prozess, der lokale Unterschiede im chemischen Potential durch Massetransport ausgeglichen. Selbstdiffusion beschreibt die Bewegung einzelner markierter Teilchen. Der Interdiffusionskoeffizient  $D_{AB}$  kann über die gewichteten Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_A$  und  $D_B$  ausgedrückt werden. Dabei muss der Einfluss von thermodynamischen Triebkräften und Kreuzkorrelationen durch kollektive Prozesse mittels  $\Phi$  und  $S$  berücksichtigt werden. Dies drückt die erweiterte Darken-Gleichung aus (siehe Kapitel 2.1.3).

$$D_{AB} = S\Phi(c_B D_A + c_A D_B). \quad (4.4)$$

Werden Interdiffusions- und Selbstdiffusionskoeffizienten, sowie der Thermodynamische Faktor experimentell bestimmt, so kann der Einfluss des Kreuzkorrelationsterms  $S$  aus diesen Daten berechnet werden.

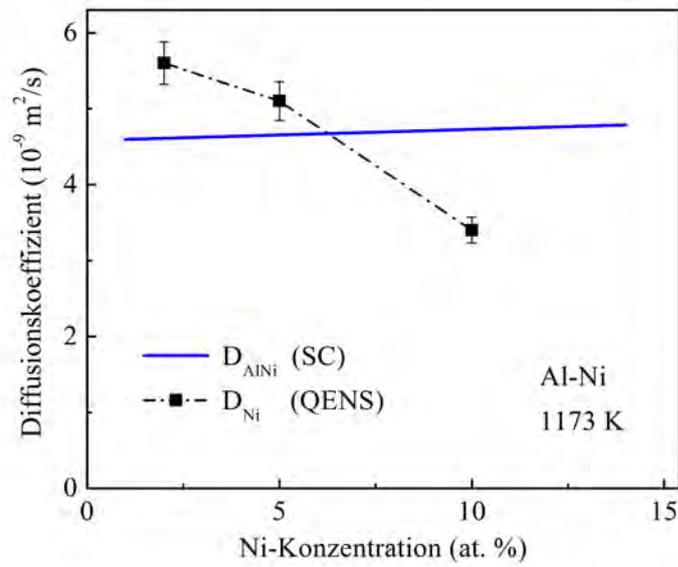
Die Selbstdiffusion von Nickel wurde von anderen Autoren mittels quasi-elastischer Neutronenstreuung (siehe Kapitel 2.3) gemessen. Da Nickel im Gegensatz zu Aluminium einen großen inkohärenten Streuquerschnitt aufweist (Nickel: 5,2 barn, Aluminium 0,008 barn), wird der inkohärente Streubeitrag in Al-Ni-Schmelzen von Ni dominiert. Daher ist es möglich auch in Legierungen mit nur 2 oder 5 at. % Ni die Selbstdiffusion von Nickel zu bestimmen. Entsprechende Messungen wurden von Meyer et al. am Flugzeitspektrometer TOFTOF an der Neutronenquelle FRM II durchgeführt [10]. Dabei wurde eine einfallende Wellenlänge von  $7 \text{ \AA}$  gewählt, sodass die erreichbaren Impulsüberträge deutlich unterhalb des ersten Strukturformfaktorsmaximums liegen. Die Proben wurden in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zylinder geschmolzen und die Temperatur zwischen 930 und 1350 K variiert. Die Unsicherheit der Messwerte wird mit 5% angegeben [10].

Die Ni-Selbstdiffusion in AlNi<sub>10</sub> wurde am Flugzeit-Spektrometer IN 6 des Institut Laue-Langevin bei einer Wellenlänge der einfallenden Neutronen von  $5,1 \text{ \AA}$  gemessen. Die Proben wurden dazu in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von 22 mm und einer Dicke von 1,2 mm geschmolzen [11]. Diese Anordnung dient dazu einerseits den Strahl-

## 4.2. KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER INTERDIFFUSION

durchmesser auszunutzen und andererseits Mehrfachstreuung in der Probe zu vermeiden. Messwerte der Ni-Selbstdiffusion in flüssigem Al-Ni bei höherem Ni-Gehalt und höherer Temperatur wurden in [11] und [12] veröffentlicht.

Aus den mittels QENS temperaturabhängig gemessenen Ni-Selbstdiffusionskoeffizienten [10, 11] wird  $D_{\text{Ni}}$  bei 1173 K interpoliert. Die ermittelten Werte sind zusammen mit dem Mittelwert der Interdiffusionskoeffizienten in Abbildung 4.6 dargestellt.



**Abbildung 4.6** – Ni-Selbstdiffusion in flüssigem Al-Ni gemessen von Meyer et al. [10] mittels quasi-elastischer Neutronenstreuung (QENS) im Vergleich zum Mittelwert der Interdiffusionskoeffizienten

Für AlNi10 ist  $D_{\text{Ni}}$  kleiner als  $D_{\text{AlNi}}$ , bei AlNi5 stimmen die Werte innerhalb der Fehler überein und für AlNi2 liegt  $D_{\text{Ni}}$  sogar oberhalb von  $D_{\text{AlNi}}$ .

Messwerte bei 1795 K [12] zeigen, dass die Selbstdiffusion von Nickel mit zunehmendem Nickel-Gehalt weiter absinkt (von  $10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei AlNi10 auf  $4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei AlNi50). In nickelreichen Legierungen ist der Ni-Selbstdiffusionskoeffizient weitgehend konstant (siehe auch [11]). Diese hohe Temperatur ist notwendig, da die Liquidus-Temperatur zu AlNi50 hin auf 1911 K stark zunimmt [84].

Für AlNi20 ist die mittels Langkapillare gemessene Interdiffusion schneller als die Ni-Selbstdiffusion (bei ca. 1380 K) [7]

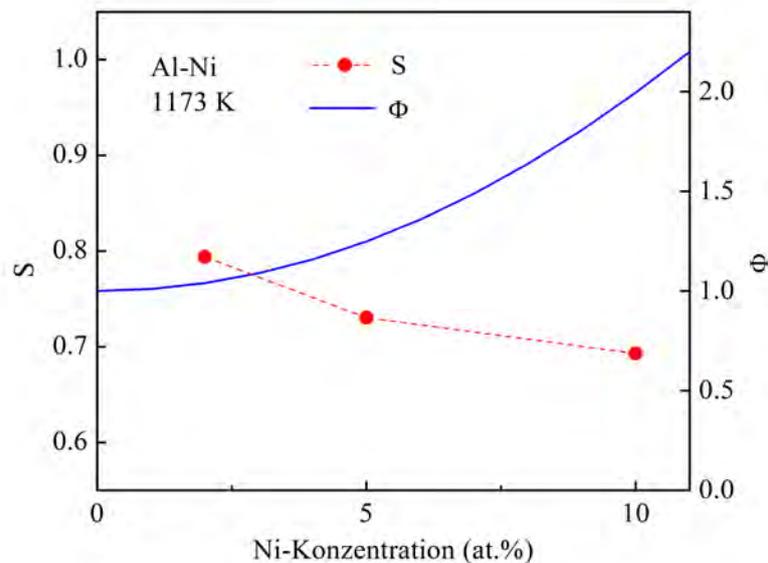
Für Aluminium existieren keine Isotope, die die Messung der Selbstdiffusion mit der Langkapillar-Methode erlauben würden. Außerdem ist der Streuquerschnitt von Aluminium für Neutronenstreuung sehr klein. In Al-Ni-Schmelzen wird das quasi-elastische Signal von Nickel dominiert. Es ist daher sehr schwierig die Selbstdiffusion von Aluminium in Al-Ni zu messen. Eine Möglichkeit wäre, in einem Langkapillar-Experiment statt eines Aluminium-Isotops ein anderes aber chemisch ähnliches Element zu verwenden.

Für die weitere Diskussion wird daher  $D_{\text{Al}} = D_{\text{Ni}}$  angenommen. Diese Annahme wird von Molekulardynamik Simulationen gestützt (siehe Kapitel 4.2.2 und [11]). Leichte Abweichungen

des Al-Selbstdiffusionskoeffizienten von dem für Nickel beeinflussen die Berechnungen nicht, da  $D_{Al}$  in Gleichung 4.4 mit der Konzentration von Nickel gewichtet wird. Für die betrachteten Legierungen beträgt die Gewichtung des Al-Selbstdiffusionskoeffizienten nur 2 bis 10% verglichen mit der Gewichtung von  $D_{Ni}$ .

In reinem Aluminium ist es möglich, die Al-Selbstdiffusion mittels Neutronenstreuung zu bestimmen. Die Autoren Kargl et al. und Demmel et al. kommen bei temperaturabhängigen Messungen der Selbstdiffusion in Aluminium zu ähnlichen Ergebnissen. Der Messwert, der jeweils am nächsten bei 1173 K liegt, beträgt  $D_{Al} = 8,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei 1060 K [85] bzw.  $D_{Al} = 12,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei 1193 K [86].

Die Selbstdiffusion in Aluminium (inter bzw. extrapoliert auf 1173 K) ist also im Vergleich zur Ni-Selbstdiffusion in AlNi<sub>2</sub> mehr als doppelt so hoch und etwa 2,5 mal so groß wie die Interdiffusion in AlNi<sub>2</sub>. Für die Darken-Gleichung ist die Selbstdiffusion von Aluminium in Legierungen mit sehr geringer Ni-Konzentration nicht von großer Bedeutung. Der große Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten ist jedoch für ein korreliertes System wie Al-Ni überraschend, da der Massetransport in dichten Schmelzen ein hochgradig kooperativer Prozess ist [87].



**Abbildung 4.7** – Thermodynamischer Faktor  $\Phi$  und Kreuzkorrelationsterm  $S$  in Abhängigkeit von der Konzentration

Unter Verwendung des in Abbildung 4.7 dargestellten thermodynamischen Faktors (berechnet mit Werten von [15]) und der Messwerte zur Selbst- und Interdiffusion kann der Kreuzkorrelationsterm  $S$  bestimmt werden. Für die Interdiffusion wurden die Daten der angepassten Gerade wie in Abbildung 4.6 verwendet. Der Kreuzkorrelationsterm  $S$  ist in Abbildung 4.7 rot dargestellt.

Wie für Systeme mit chemischer Nahordnung erwartet, liegt  $S$  unterhalb von eins. Die chemische Nahordnung von Al-Ni zeigt sich im statischen partiellen Strukturfaktor [29], [11] und

wurde bei Messungen der Oberflächenspannung nachgewiesen [69]. Die starke Ordnungstendenz von Al-Ni zeigt sich auch in den intermetallischen Phasen im Festkörper.

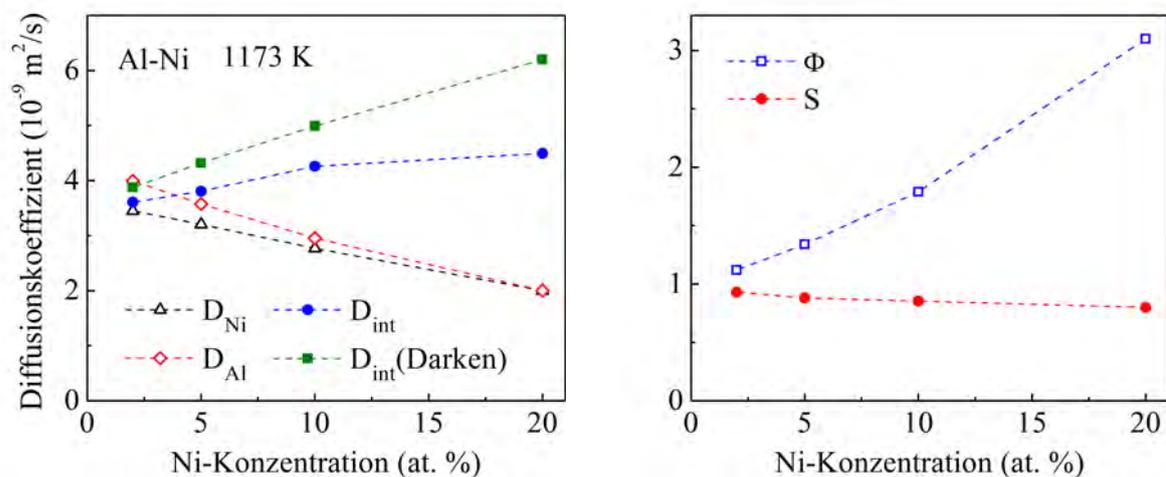
Allerdings liegt der Wert von  $S$  niedriger als erwartet. Für  $c_{Ni} \rightarrow 0$  gilt  $S \rightarrow 1$ . Jedoch ist selbst bei einer kleinen Konzentration von 2 at.%  $S=0,8$ . Dies spricht für einen deutlichen Einfluss von Kreuzkorrelationen auf die Interdiffusion in flüssigem Al-Ni. Wäre  $D_{Al}$ , wie von MD-Simulationen angegeben etwas größer als  $D_{Ni}$ , würde das den Wert von  $S$  noch niedriger ausfallen lassen.

Nimmt man für den Fehler von  $D_{AlNi}$  15% und für  $D_{Ni}$  5%, so ergibt sich mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung für  $S$  eine Unsicherheit von 0,15. Auch innerhalb dieses Fehlers bleibt  $S$  für AlNi2 unterhalb von 1.

### 4.2.2 Vergleich mit MD-Simulationen

Durch Molekulardynamik Simulationen erhält man exakte, quasi-experimentelle Daten für ein gut definiertes System. So kann z. B. das Verhalten in Flüssigkeiten auf mikroskopischer Ebene untersucht werden [24].

Entsprechende MD-Simulationen wurden von anderen Autoren für das Modell Al-Ni durchgeführt [35]. Dabei wurde bei einer Temperatur von 1173 K die Selbst- und Interdiffusionskoeffizient in AlNi2, AlNi5 und AlNi10 simuliert. Werte bei AlNi20 wurden aus Daten von Horbach et al. [7] bei naheliegenden Temperaturen interpoliert. Für AlNi20 ist 1173 K leicht unterhalb der Liquidus-Temperatur von 1214 K, es wird also die unterkühlte Schmelze betrachtet.



**Abbildung 4.8** – Diffusionskoeffizienten sowie thermodynamischer Faktor  $\Phi$  und Kreuzkorrelationsterm  $S$  aus Molekulardynamik Simulation für das Modell Al-Ni bei 1173 K [35]

Abbildung 4.8 zeigt die Selbst- und Interdiffusionsdaten aus der MD-Simulation für Nickel-Konzentrationen zwischen 2 und 20 at.%Ni [35]. Sowohl die Al- als auch die Ni-Selbstdiffusion steigen mit sinkendem Ni-Gehalt der Legierung an. Bis zu AlNi10 weisen sie den gleichen Wert auf, bei AlNi2 liegt  $D_{Al}$  leicht über  $D_{Ni}$ .

Die Werte der Interdiffusion steigen im Gegensatz dazu bei steigender Ni-Konzentration leicht

an. Bei AlNi<sub>2</sub> haben die Koeffizienten der Ni-Selbstdiffusion und Interdiffusion den gleichen Wert. Im Vergleich zu den experimentell bestimmten Interdiffusionskoeffizienten liegen die Werte aus der MD-Simulation mit  $3,6$  bis  $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  etwas niedriger.

Auch gezeigt ist der nach Gleichung 4.4 für  $S = 1$  berechnete Interdiffusionskoeffizient ( $D_{\text{int}}$ (Darken), grüne Quadrate). Dabei zeigt sich wie auch in Simulationen bei 1800 K und höheren Konzentrationen [14], dass die klassische Darkengleichung die Interdiffusion überschätzt.

Die mittels QENS gemessenen Ni-Selbstdiffusionskoeffizienten liegen bei 2 und 5 at.% über den in der MD-Simulation ermittelten Werten.

Des Weiteren wurde auch der thermodynamische Faktor  $\Phi$  und der Kreuzkorrelationsterm  $S$  in Molekulardynamik Simulationen bestimmt. Der Verlauf des thermodynamischer Faktors deckt sich für Konzentrationen bis 10 at.% Ni mit den aus [15] berechneten Werten und steigt kontinuierlich an. Oberhalb von 10 at.% Ni steigt  $\Phi$  aus MD-Simulationen weniger stark an.

$S$  sinkt mit steigendem Ni-Anteil von 0,93 bei AlNi<sub>2</sub> auf 0,8 bei AlNi<sub>20</sub>. Die Tendenz, dass  $S$  für den gesamten Konzentrationsbereich unterhalb von 1 liegt und zu höheren Ni-Konzentrationen hin absinkt, stimmt mit den experimentell bestimmten Daten überein. Bei AlNi<sub>2</sub> ist  $S$  von eins verschieden, aber größer als der aus experimentellen Daten bestimmte Wert von  $S = 0,8$ .

Für AlNi<sub>20</sub> zeigt sich in MD-Simulationen von Horbach [7] oberhalb der Liquidustemperatur ein Korrekturfaktor  $S$  im Bereich von 0,8 bis 0,9. Das von Chen et al. [88] vorgeschlagene phänomenologische Modell zur Berechnung von Viskositäten und Diffusionskoeffizienten in metallischen Legierungen hingegen sagt für AlNi<sub>20</sub> einen Faktor von ca. 1,1 bei der Liquidustemperatur von 1214 K voraus, der sich mit steigender Temperatur 1 annähert. Wie bereits erwähnt, widerspricht dies den Eigenschaften von Al-Ni.

MD-Simulationen mit der Embedded-Atom-Methode wurden auch von Asta et al. durchgeführt [82]. Bei 1900 K werden Al- und Ni-Selbstdiffusion sowie der Onsager-Koeffizient  $L = S(c_B D_A + c_A D_B) = D_{AB}/S$  für verschiedene Ni-Konzentrationen unter Verwendung von zwei verschiedenen Wechselwirkungspotentialen berechnet. Die qualitative Konzentrationsabhängigkeit entspricht den Ergebnissen aus [14]. Allerdings liegen die von [82] angegebenen absoluten Koeffizienten mit z. B.  $D_{\text{Ni}} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  für AlNi<sub>20</sub> über den von [7] mittels MD-Simulation und QENS bestimmten Werten. Das Wechselwirkungspotential von Mishin et al. [33], das von [7] und [35] verwendet wird, führt also im diskutierten Fall zu einer besseren Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

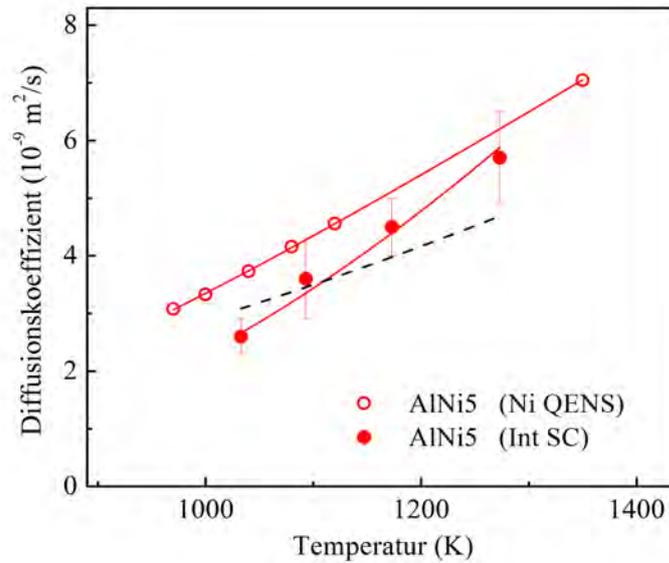
### 4.3 Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion

Um die Temperaturabhängigkeit von AlNi<sub>5</sub> zu bestimmen, wurden jeweils Messungen mit dem Probenpaar AlNi<sub>3</sub> - AlNi<sub>7</sub> in Kapillaren mit einem Durchmesser von 1,0 mm durchgeführt. Der kleine Kapillardurchmesser wurden gewählt, da mit zunehmender Temperatur die Viskosität der Legierung sinkt [72] und somit der Fehler durch Konvektion steigt (siehe Kapitel 4.1.4). Wie in Kapitel 4.1.6 diskutiert kann ein geringer Probendurchmesser helfen, Konvektion zu unterdrücken.

### 4.3. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER INTERDIFFUSION

Die Interdiffusionsmessungen wurden bei Temperaturen zwischen 1033 und 1273 K durchgeführt.

Bei den Messungen an AlNi5 bei 1093 und 1273 K steigt der Diffusionskoeffizient mit der Zeit an. Daher wurden nur die ersten 10-100 s ausgewertet, wo die Dichteschichtung noch am stabilsten ist und der Diffusionskoeffizient zeitlich konstant. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt.



**Abbildung 4.9** – Interdiffusion und Ni-Selbstdiffusion [10] in AlNi5 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind jeweils eine Anpassung der Arrhenius-Funktion  $D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$ , die gestrichelte Linie gibt die Beschreibung der Interdiffusionskoeffizienten mit einer quadratischen Temperaturabhängigkeit  $D = K \cdot T^2$  wieder.

Auch für die Diffusionspaare Al - AlNi4 und Al - AlNi3 wurden bei verschiedenen Temperaturen Messungen durchgeführt. Die verwendeten Kapillardurchmesser können Tabelle 1 entnommen werden. Die Diffusionskoeffizienten finden sich in Abbildung 4.10.

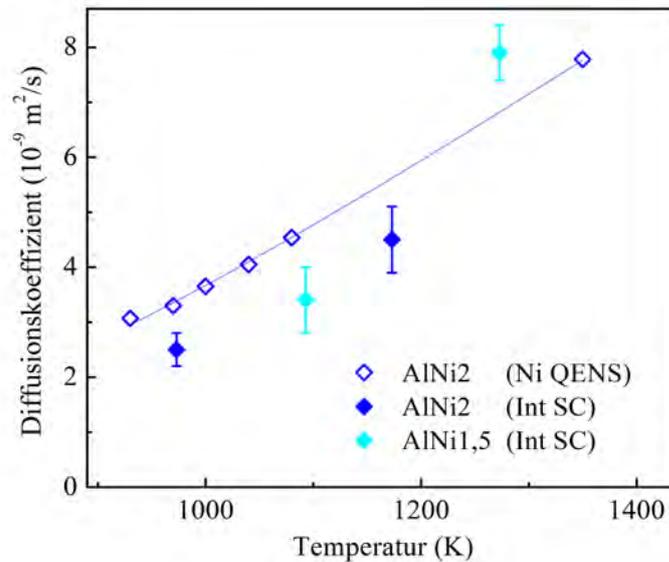
Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten kann über eine Arrhenius-Funktion beschrieben werden.

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T) \quad (4.5)$$

Dabei ist  $D_0$  ein Vorfaktor,  $Q$  die Aktivierungsenergie und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. In Festkörpern entspricht dies der Vorstellung, dass Atome eine gewisse Aktivierungsenergie aufbringen müssen um auf eine benachbarte Leerstelle bzw. Zwischengitterplatz zu springen (siehe z. B. [21]). Gleichung 4.5 wurde auch zur Beschreibung von Flüssigkeiten erfolgreich angewandt (z. B. [9]).

Aus den für AlNi5 gemessenen Interdiffusionskoeffizienten ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $Q = 373 \pm 30$  meV und ein Vorfaktor von  $D_0 = (177 \pm 52) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Auch aus Viskositätsmessungen kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Für reines Aluminium gibt [72]  $Q = 110$  meV und für AlNi10  $Q = 250$  meV an. Diese Werte liegen deut-



**Abbildung 4.10** – Interdiffusion in AlNi2 und AlNi1,5 sowie Ni-Selbstdiffusion [10] in AlNi2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linie ist eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Ni-Selbstdiffusionskoeffizienten über die Arrhenius-Funktion  $D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$ .

lich unter dem für die Interdiffusion bestimmten Wert. Für Al-reiche Legierungen steigt die Aktivierungsenergie mit steigendem Ni-Anteil.

Aus den Daten von Ejima et al. [48] zur Fremddiffusion von Ni in flüssigem Al ergibt sich  $D_0 = (100 \pm 23) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $Q = 274 \text{ meV}$ .

Möglicherweise ist insbesondere der Interdiffusionskoeffizient bei der höchsten Temperatur durch Konvektion erhöht, sodass sich eine zu hohe Aktivierungsenergie ergibt.

Eine andere theoretische Beschreibung der Diffusion (Fluktuations Theorie) sagt eine quadratische Temperaturabhängigkeit  $D = K \cdot T^2$  voraus, wobei die Konstante  $K$  mit dem Wechselwirkungspotential zusammenhängt. Dies wurde für die Selbstdiffusion von Sn experimentell bestätigt [57]. Bei Messungen der Selbstdiffusion in flüssigem Blei, die mit der Scherzellenmethode unter Schwerelosigkeit durchgeführt wurden, zeigt sich ebenfalls eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur [42].

Für die Interdiffusion in AlNi5 gibt die Funktion  $D = K \cdot T^2$  eine weniger passende Beschreibung im Vergleich zu  $D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$ . Die beste Anpassung mit  $K = (2,89 \pm 0,26) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$  ist in Abbildung 4.9 als gestrichelte, schwarze Linie dargestellt.

### 4.3.1 Vergleich mit Selbstdiffusion

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen neben den Interdiffusionskoeffizienten auch die von Meyer et al. [10] mittels QENS gemessenen Ni-Selbstdiffusionskoeffizienten für AlNi5 und AlNi2. An die Daten angepasst ist eine Arrhenius-Kurve.

Im Temperaturbereich von 1033 bis 1173 K liegt der Interdiffusionskoeffizient von AlNi5 leicht unterhalb von  $D_{\text{Ni}}$ , bei 1273 K hat er sich diesem angeähert.

Für AlNi2 ergibt sich ein ähnliches Bild. Die in Kapitel 4.2.1 getroffene, unerwartete Aussage, dass für AlNi2 bei 1173 K die Interdiffusion langsamer ist als die Ni-Selbstdiffusion stimmt auch für tiefere Temperaturen bis 973 K. Der Interdiffusionsmesswert bei 1273 K ist höher als  $D_{\text{Ni}}$ . Möglicherweise wurde die Messung von  $D_{\text{AlNi}}$  von Konvektion erhöht, die sich nicht in der Auswertung der linken, mittleren und rechten Kapillarahälfte nachweisen lässt. In Frage kommt dabei z. B. eine Konvektionsrolle, die senkrecht zur Bildebene verläuft. Bei höheren Temperaturen sinkt die Viskosität von Al-Ni [72], was die Anfälligkeit von Konvektionsströmungen erhöht.

Sowohl für AlNi2 als auch für AlNi5 lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Ni-Selbstdiffusionskoeffizienten gut durch eine Arrhenius-Kurve mit  $D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$  beschreiben. Daraus ergeben sich für AlNi5  $D_0 = (59 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $Q = (247 \pm 1) \text{ meV}$  sowie für AlNi2  $D_0 = (66 \pm 3) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $Q = (249 \pm 4) \text{ meV}$ . Sowohl der Vorfaktor  $D_0$  als auch die Aktivierungsenergie  $Q$  liegen bei AlNi5 also für die Interdiffusion höher als für die Ni-Selbstdiffusion.

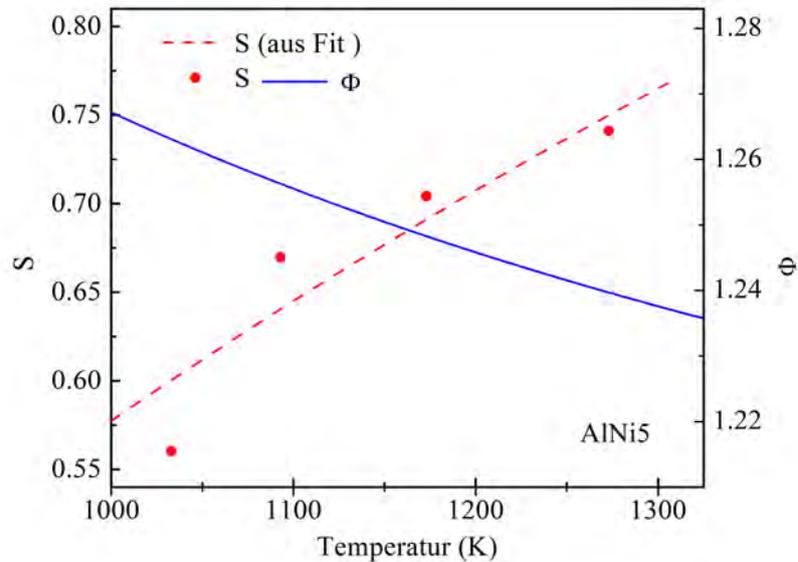
Auch die mittels QENS gemessenen Selbstdiffusionsdaten von Nickel für AlNi10 lassen sich mit einer Arrhenius-Funktion beschreiben, mit  $Q = (330 \pm 1) \text{ meV}$ . Ebenso wie bei den aus der Viskosität ermittelten Werten, steigt auch die aus  $D_{\text{Ni}}$  berechneten Aktivierungsenergie mit zunehmendem Ni-Gehalt an.

Für reines Aluminium wurde die Selbstdiffusions von Aluminium mittels Neutronenstreuung temperaturabhängig gemessen. Dabei wurden Werte von  $(280 \pm 70) \text{ meV}$  [85] bzw.  $274 \text{ meV}$  [86] ermittelt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion und der Nickel-Selbstdiffusion bei AlNi5 kann wiederum unter der Annahme  $D_{\text{Al}} = D_{\text{Ni}}$  der Kreuzkorrelationsterm  $S$  in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Dazu wird nach Gleichung 2.33, aus der von [15] angegebenen Gibbsschen freien Energie, der thermodynamische Faktor für AlNi5 temperaturabhängig berechnet. Wie in Abbildung 4.11 dargestellt, steigt der thermodynamische Faktor mit sinkender Temperatur an. Qualitativ zeigt sich das gleiche Verhalten auch in Molekulardynamik Simulationen [7] und ab initio MD-Simulationen [89] für AlNi20.

Zur Berechnung von  $S$  wurde einmal der Interdiffusionskoeffizient von AlNi5 direkt und einmal die an die Daten angepasste Arrhenius-Kurve verwendet. Das Ergebnis ist jeweils in Abbildung 4.11 dargestellt. Da  $D_{\text{Ni}}$  sehr gut von der Arrhenius-Kurve beschrieben wird, wurde diese zur Berechnung von  $S$  verwendet.

In dem Temperaturbereich zwischen 1033 und 1273 K steigt  $S$  um ca. 25% an. Der Einfluss von Kreuzkorrelationen sinkt also mit steigender Temperatur. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit sinkender Dichte und steigender thermischer Energie der einzelnen Teilchen, die gegenseitige Beeinflussung schwächer wird.



**Abbildung 4.11** – Thermodynamischer Faktor (aus [15]) und aus den experimentellen Werten berechneter Kreuzkorrelationsterm

### 4.3.2 Vergleich mit MD-Simulationen

Für AlNi20 wurde die Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion mittels MD-Simulation von Horbach et al. [7] und Wang et al. [89] berechnet.

Der Faktor  $S$ , der ebenfalls für AlNi20 berechnet wurde, ist dabei weitgehend unabhängig von der Temperatur [7]. Der thermodynamische Faktor steigt mit sinkender Temperatur stark an. Bereits 500 K über der Liquidus-Temperatur ist  $\Phi \approx 2$  und bei 1214 K (Liquidustemperatur) liegt  $\Phi$  bei ca. 3,4 für AlNi20 [7]. [89] geben sogar einen noch steileren Anstieg und insgesamt höhere Werte für  $\Phi$  an.

Für AlNi5 und AlNi2 sind keine Simulationsdaten bekannt.

Die in ab initio MD-Simulationen berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten und daraus gewonnenen Aktivierungsenergien für 0, 10, 20 und 100% Ni stimmen gut mit den mittels Neutronenstreuung bestimmten Werten überein [90].

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Um den Einfluss von Kreuzkorrelationen auf die Interdiffusion in aluminiumreichen Al-Ni-Schmelzen zu bestimmen, wurde die Interdiffusion bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen gemessen.

Für diese Messungen war ein neuartiger Aufbau notwendig, der die Scherzellenmethode mit Röntgenradiographie kombiniert und für Messungen unter Schwerelosigkeit geeignet ist. Der von Dipl.-Ing. Christian Neumann entwickelte und gebaute Scherzellenofen wurde hinsichtlich Temperaturverteilung und Verlustleistung charakterisiert und erstmals für Messungen verwendet. Wo notwendig wurden Änderungen eingearbeitet und z. B. die Heizerkonfiguration und der Schermechanismus verbessert.

Ein Scherzellenofen, der für Diffusionsmessungen an flüssigen Metallen bei hohen Temperaturen mittels Röntgenradiographie auf einer Rakete geeignet ist, muss röntgentransparent, temperaturbeständig und nicht reaktiv sowie kompakt und mechanisch stabil sein. Der Scherzellenofen besteht aus den Materialien Graphit und Bornitrid, die sowohl röntgentransparent als auch hochoberflächbeständig sind und nicht mit flüssigem Al-Ni reagieren. Für die mechanische Stabilität bei Temperaturen auch über 1273 K wurden Bauteile aus Niob eingesetzt, die sich jedoch nicht im Strahlengang befinden.

Im Gegensatz zu den meisten Scherzellenöfen (z. B. [43, 44, 51]) ist dieser Aufbau quaderförmig mit einer linearen Scherbewegung. Dadurch wird eine konstante Materialdicke des Aufbaus im Bereich der Proben gewährleistet und die verschiedenen Probenpaare verdecken sich nicht gegenseitig. Bei der Scherbewegung kommt es teilweise zu einem Versatz von bis zu 0,2 mm zwischen den beiden Tiegelhälften, was die Diffusionsmessung jedoch nicht beeinträchtigt. Ein sehr zuverlässig arbeitender Kolbenmechanismus mit vorgespanntem Graphitfilz sorgt für ein vollständiges Ausfüllen der Kapillaren und verhindert damit freie Oberflächen, die Marangoni-Konvektion hervorrufen würden. Die Variation des Probendurchmessers von 1,5 auf 1,0 mm sowie eine Änderung des Konzentrationsunterschiedes im Diffusionspaar führt innerhalb des Fehlers zu keiner Änderung des Interdiffusionskoeffizienten.

Erkenntnisse aus der Charakterisierung des Scherzellenofens sind in eine Weiterentwicklung des Scherzellenofens mit XRR für reaktivere Probensysteme und Temperaturen bis zu 1870 K eingeflossen, deren Einsatz auf den Forschungsraketen MAPHEUS-05 und MAXUS-9 vorgesehen ist.

In aluminiumreichem Al-Ni ist der Kontrast in der Röntgenabsorption zwischen Proben mit unterschiedlicher Ni-Konzentration sehr hoch. Diese Eigenschaft wird in der Röntgenradiographie genutzt um aus den Grauwerten der Röntgenbilder den Konzentrationsverlauf zu berechnen. So kann der Diffusionsprozess zeitaufgelöst verfolgt und das Auftreten freier Oberflächen sowie die Scherbewegung überwacht werden.

Durch die räumliche Auflösung der Röntgenbilder können linker, mittlerer und rechter Teil der Kapillare getrennt ausgewertet werden. Mit dieser Methode wurde die Störung durch Konvektion, die von den verbleibenden Temperaturgradienten ausgelöst wird, auf 10-15% des Messwertes abgeschätzt.

Eine, durch die Scherbewegung ausgelöste, Konvektionsrolle wurde nur unter Schwerelosigkeit beobachtet. In Laborexperimenten unterdrückt die stabile Dichteschichtung die Konvektion. Die Scherkonvektion kommt innerhalb von ca. 5 s zum Stillstand und nach etwa 30 s liegt ein weitgehend ungestörtes Konzentrationsprofil vor. Aus den Röntgenbildern späterer Zeit konnte somit der ungestörte Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

Insbesondere für die Auswertung der Daten des Raketen-Experiments aber auch für Messungen im Labor war die Entwicklung eines Normierungsverfahrens notwendig. Es ist nun möglich den Einfluss eines inhomogenen Untergrundes, Unterschiede im Kapillardurchmesser und Effekte der Strahlgeometrie herauszurechnen.

In Molekulardynamik (MD) Simulationen können alle Parameter eines Systems berechnet werden. Für das Modell Al-Ni sind so auch Aussagen über die Selbstdiffusion von Aluminium möglich, die experimentell nicht bestimmt werden kann. In der Simulation [35] für 1173 K stimmen  $D_{\text{Ni}}$  und  $D_{\text{Al}}$  für AlNi20 überein. Bei AlNi2 ist die Al-Selbstdiffusion ca. 13% höher als die Ni-Selbstdiffusion.

Molekulardynamik Simulationen am Modell Al-Ni zeigen einen leichten Anstieg von  $D_{\text{AlNi}}$  und das Absinken von  $D_{\text{Ni}}$  bei steigendem Ni-Gehalt im Bereich von 2 bis 20 at.%Ni. Für Konzentrationen von 2 und 5 at.% Ni unterschätzt sie die mittels quasi-elastischer Neutronenstreuung gemessenen Ni-Selbstdiffusionskoeffizienten [10]. Der in der Simulation bestimmte Wert des Kreuzkorrelationsterms  $S$  liegt im gesamten Konzentrationsbereich unterhalb von eins. Für AlNi2 bei 1173 K wird  $S = 0,93$  angegeben [35].

Die Temperaturabhängigkeit der in dieser Arbeit gemessenen Interdiffusionskoeffizienten von AlNi5 lässt sich mit einer Arrhenius-Kurve gemäß  $D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$  beschreiben. Die daraus erhaltene Aktivierungsenergie  $Q = (373 \pm 30)$  meV liegt unter dem aus der Ni-Selbstdiffusion [10] berechneten Wert von  $Q = (247 \pm 1)$  meV. Die quadratische Funktion  $D = K \cdot T^2$  (mit einer zu bestimmenden Konstante  $K$ ) gibt die Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion weniger gut wieder.

Bei einer Temperatur von 1173 K ist der Interdiffusionskoeffizient im Konzentrationsbereich von 1 bis 14 at.%Ni weitgehend konstant mit einem Mittelwert von  $4,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Messungen in Schwerelosigkeit sind ungestört von Auftriebskonvektion. Experimente auf der Forschungsrakete MAPHEUS-04 bestätigen die im Labor gemessenen Interdiffusionskoeffizienten bei 1173 K.

Im Vergleich mit der, mittels quasi-elastischer Neutronenstreuung bestimmten, Ni-Selbst-

diffusion [10] zeigt sich, dass für AlNi10  $D_{\text{Ni}}$  kleiner ist als  $D_{\text{AlNi}}$ , bei AlNi5 stimmen die Werte innerhalb der Fehler überein und für AlNi2 liegt  $D_{\text{Ni}}$  sogar oberhalb von  $D_{\text{AlNi}}$ .

Im Gegensatz zu aluminiumreichem Al-Cu, für das experimentell  $S = 2$  gefunden wurde [8], ergibt sich für aluminiumreiches Al-Ni  $S < 1$  im betrachteten Konzentrationsbereich. Der Kreuzkorrelationsterm  $S$  wurde über die erweiterte Darken-Gleichung [6, 7]  $D_{\text{AB}} = \Phi S(c_B D_A + c_A D_B)$  aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten bestimmt. Dabei wurde der thermodynamische Faktor aus thermodynamischen Beschreibungen von Al-Ni [15] berechnet und  $D_{\text{Al}} = D_{\text{Ni}}$  angenommen.

Für niedrige Konzentrationen wird erwartet, dass sich  $D_{\text{Ni}}$  und  $D_{\text{AlNi}}$  annähern. Im Gegensatz dazu liegen die Diffusionskoeffizienten für AlNi2 ca. 20% auseinander. Dies drückt sich in dem Kreuzkorrelationsterm  $S = 0,8$  für AlNi2 bei 1173 K aus. Selbst bei nur 2 at.% Nickel sind Kreuzkorrelationen also nicht zu vernachlässigen. Erst bei noch niedrigeren Konzentrationen ist  $S = 1$ . Die Aussage, dass bei AlNi2 die Interdiffusion langsamer ist als die Selbstdiffusion, wurde auch für tiefere Temperaturen zwischen 973 und 1173 K bestätigt.



# Anhang

## Messwerte

	$c_{Ni}$ (at.%)	Proben Ø	Temp. (K)	D ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s)	Abweichung	Bemerkung
0 vs. 4	2	1,5	973	2,5	0,3	freie Oberflächen
0 vs. 4	2	1,5	973	5,8		
3 vs. 7	5	1	1033	2,6	0,2	
0 vs. 3	1,5	1	1093	3,4	0,5	
3 vs. 7	5	1	1093	3,6	0,6	
0 vs. 2	1	1,5	1173	4,3	0,7	
0 vs. 2	1	1,5	1173	4,7	0,5	
0 vs. 4	2	1,5	1173	4,5	0,6	
2 vs. 8	5	1,5	1173	4,8	0,6	
2 vs. 8	5	1,5	1173	5,3	0,6	
3 vs. 7	5	1	1173	4,5	0,5	
6 vs. 8	7	1	1173	4,5	0,5	
4 vs. 15	9,5	1,5	1173	4,2	0,5	
4 vs. 16	10	1,5	1173	4,6	0,1	
8 vs. 12	10	1,5	1173	4,9	0,3	
8 vs. 16	12	1,5	1173	4,7	0,3	
12 vs. 16	14	1,5	1173	5	0,7	
0 vs. 4	2	1,5	1173	4,8	0,3	Mapheus-4
2 vs. 8	5	1,5	1173	4,3	0,6	Mapheus-4
0 vs. 3	1,5	1	1273	7,9	0,5	
3 vs. 7	5	1	1273	5,7	0,8	

**Tabelle 1** – Übersicht über die Interdiffusionsmessungen

## Abkürzungen

MAPHEUS	Materialphysikalische Experimente unter Schwerelosigkeit, Forschungsrakete
MD	Molekular Dynamik, Simulationsmethode
QENS	Quasi-elastische Neutronenstreuung
TC	Mantelthermoelement (engl.: thermo couple)
XRR	Röntgenradiographie (engl.: X-ray radiography)

# Literatur

- [1] E. L. Cussler. *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Liquid Systems*. 3rd ed. Cambridge University Press, 2009.
- [2] J. Lee, S. Liu, H. Miyahara und R. Trivedi. „Diffusion-coefficient measurements in liquid metallic alloys“. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 35 (5 2004), S. 909–917.
- [3] L. Zhang, Y. Du, I. Steinbach, Q. Chen und B. Huang. „Diffusivities of an Al-Fe-Ni melt and their effects on the microstructure during solidification“. In: *Acta Mater.* 58.10 (2010), S. 3664–3675.
- [4] Y. Du, L. Zhang, S. Cui, D. Zhao, D. Liu, W. Zhang, W. Sun und W. Jie. „Atomic mobilities and diffusivities in Al alloys“. In: *Science China Technological Sciences* 55 (2 2012), S. 306–328.
- [5] G. Kasperovich, A. Meyer und L. Ratke. „Microsegregation in AlCu<sub>4</sub> and the importance of accurate liquid diffusion data“. In: *Int. Foundry Res.* 62 (2010), S. 8–13.
- [6] L. S. Darken. „Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems“. In: *Trans. AIME* 175 (1948), S. 184.
- [7] J. Horbach, S. K. Das, A. Griesche, M.-P. Macht, G. Froberg und A. Meyer. „Self-diffusion and interdiffusion in Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> melts: Simulation and experiment“. In: *Phys. Rev. B* 75 (17 2007), S. 174304.
- [8] B. Zhang, A. Griesche und A. Meyer. „Diffusion in Al-Cu Melts Studied by Time-Resolved X-Ray Radiography“. In: *Physical review letters* 104.3 (2010), S. 35902.
- [9] A. Meyer, S. Stüber, D. Holland-Moritz, O. Heinen und T. Unruh. „Determination of self-diffusion coefficients by quasielastic neutron scattering measurements of levitated Ni droplets“. In: *Phys. Rev. B* 77 (9 2008), S. 092201.
- [10] A. Meyer, F. Kargl und T. Unruh. „Ni-Selbstdiffusion in liquid Al-Ni measured by quasi-elastic neutron scattering“. unveröffentlicht.
- [11] S. K. Das, J. Horbach, M. M. Koza, S. M. Chatoth und A. Meyer. „Influence of chemical short-range order on atomic diffusion in Al–Ni melts“. In: *Appl. Phys. Lett.* 86.1 (2005), S. 011918.
- [12] S. Stüber, D. Holland-Moritz, T. Unruh und A. Meyer. „Ni self-diffusion in refractory Al-Ni melts“. In: *Phys. Rev. B* 81 (2010), S. 024204.

- [13] A. Griesche, B. Zhang, E. Solórzano und F. Garcia-Moreno. „Note: X-ray radiography for measuring chemical diffusion in metallic melts“. In: *Review of Scientific Instruments* 81 (2010), S. 056104.
- [14] A. Griesche, B. Zhang, J. Horbach und A. Meyer. „Atomic diffusion and its relation to thermodynamic forces in Al-Ni melts“. In: *Defect and Diffusion Forum*. Bd. 289–292. Trans Tech Publications. 2009, S. 705–710.
- [15] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas und B. Sundman. „Thermodynamic assessment of the Al-Ni system“. In: *J. Alloy. Compd.* 247 (1997), S. 20–30.
- [16] W. Huang und Y. Chang. „A thermodynamic analysis of the Ni-Al system“. In: *Intermetallics* 6.6 (1998), S. 487–498.
- [17] Z. Zhang, X. Xiong, W. Zhou, X. Lin, A. Inoue und J. Li. „Glass forming ability and crystallization behavior of Al-Ni-RE metallic glasses“. In: *Intermetallics* 42 (2013), S. 23–31.
- [18] N. C. Wu, M. Yan, L. Zuo und J. Q. Wang. „Correlation between medium-range order structure and glass-forming ability for Al-based metallic glasses“. In: *Journal of Applied Physics* 115.4, 043523 (2014), S. 043523.
- [19] T. Masaki, T. Fukazawa, S. Matsumoto, T. Itami und S. Yoda. „Measurements of diffusion coefficients of metallic melt under microgravity - current status of the development of shear cell technique towards JEM on ISS“. In: *Measurement Science and Technology* 16.2 (2005), S. 327.
- [20] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed. ISBN 0 19 853411 6. Oxford University Press, 1999.
- [21] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, 1998.
- [22] A. Fick. „Über Diffusion“. In: *Ann. Phys. Chem.* 94 (1855), S. 59–86.
- [23] P. Kuhn, J. Horbach, F. Kargl, A. Meyer und T. Voigtmann. „Diffusion and interdiffusion in binary metallic melts“. In: *Phys. Rev. B* 90 (2 2014), S. 024309.
- [24] J.-P. Hansen und I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 2013.
- [25] M. Shimoji. *Liquid Metals*. Academic Press, 1977.
- [26] A. D. Smigelskas und E. O. Kirkendall. „Zinc diffusion in alpha brass“. In: *Trans. AIME* 171 (1947), S. 130–142.
- [27] J. R. Manning. „Diffusion in a Chemical Concentration Gradient“. In: *Phys. Rev.* 124 (2 1961), S. 470–482.
- [28] S. K. Das, M. E. Fisher, J. V. Sengers, J. Horbach und K. Binder. „Critical Dynamics in a Binary Fluid: Simulations and Finite-Size Scaling“. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2 2006), S. 025702.
- [29] M. Maret, T. Pomme, A. Pasturel und P. Chieux. „Structure of liquid Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> alloy“. In: *Phys. Rev. B* 42 (3 1990), S. 1598–1604.
- [30] G. L. Squires. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Cambridge University Press, 2012.

- [31] A. B. Bhatia und D. E. Thornton. „Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys“. In: *Phys. Rev. B* 2 (8 1970), S. 3004–3012.
- [32] P. Heintzmann. „Struktur - Dynamik Beziehungen in Zr-Ni Legierungen“. Diss. Ruhr-Universität Bochum, 2014.
- [33] Y. Mishin, M. J. Mehl und D. A. Papaconstantopoulos. „Embedded-atom potential for B2 – NiAl“. In: *Phys. Rev. B* 65 (22 2002), S. 224114.
- [34] J. Horbach, R. E. Rozas, T. Unruh und A. Meyer. „Improvement of computer simulation models for metallic melts via quasielastic neutron scattering: A case study of liquid titanium“. In: *Phys. Rev. B* 80 (21 2009), S. 212203.
- [35] J. Horbach. „Molecular-Dynamics Simulation of Diffusion in AlNi<sub>x</sub> (x=2; 5 or 10) at 1173 K“. unveröffentlicht.
- [36] A. Meyer und F. Kargl. „Diffusion of Mass in Liquid Metals and Alloys - Recent Experimental Development and New Perspectives“. In: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* 30.1 (2013), S. 30–35.
- [37] A. Meyer. „Self-diffusion in liquid copper as seen by quasielastic neutron scattering“. In: *Phys. Rev. B* 81 (1 2010), S. 012102.
- [38] A. Griesche, M.-P. Macht, J.-P. Garandet und G. Frohberg. „Diffusion and viscosity in molten Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> and Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> alloys“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 336.3 (2004), S. 173–178.
- [39] F. Kargl, M. Engelhardt, F. Yang, H. Weis, P. Schmakat, B. Schillinger, A. Griesche und A. Meyer. „In situ studies of mass transport in liquid alloys by means of neutron radiography“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.25 (2011), S. 254201.
- [40] R. M. Banish, J. I. D. Alexander und L. B. Jalbert. „Experimental confirmation of the insensitivity of mass diffusion measurements to blockages and voids along the diffusion path“. In: *Rev. Sci. Instrum.* 71.12 (2000), S. 4497–4501.
- [41] M. Engelhardt. „Messung von Diffusionskoeffizienten in ternären AlCuAg Legierungen und deren Subsystemen“. Diss. Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2014.
- [42] G. Mathiak, A. Griesche, K. H. Kraatz und G. Frohberg. „Diffusion in liquid metals“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 205-207.Part 1 (1996). Ninth International Conference on Liquid and Amorphous Metals, S. 412 –416.
- [43] D. Heuskin, F. Kargl, A. Griesche, C. Stenzel, D. Mitschke, D. Bräuer und A. Meyer. „MSL compatible isothermal furnace insert for high temperature shear-cell diffusion experiments“. In: *J. Phys. Conf. Ser.* 327 (2011), S. 012053.
- [44] M. Uchida, Y. Watanabe, S. Matsumoto, M. Kaneko, T. Fukazawa, T. Masaki und T. Itami. „X-ray observation of shear cell experiments for impurity diffusion of Au in liquid Ag“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 312-314 (2002), S. 203 –207.

- [45] A. Griesche, B. Zhang, J. Horbach und A. Meyer. „Interdiffusion and thermodynamic forces in binary liquid alloys“. In: *Solidification and Gravity V*. Hrsg. von A. Roosz, V. Mertinger, P. Barkoczy und C. Hoo. Bd. 649. Materials Science Forum. 5th International Conference on Solidification and Gravity, Univ Miskolc, Lillafured, HUNGARY, SEP 06-09, 2008. Trans Tech Publications Ltd, 2010, S. 481–486.
- [46] J. S. Anderson und K. Saddington. In: *J. Chem. Soc. Suppl. 2* (1949), S. 381.
- [47] T. Ejima, N. Inagaki und M. Kameda. „Inter-Diffusion in Dilute Cu-S, Cu-Se and Cu-Te Liquid Copper Base Alloys“. In: *Transactions of the Japan Institute of Metals 7.2* (1966), S. 133–141.
- [48] T. Ejima, T. Yamamura, N. Uchida, Y. Matsuzaki und M. Nikaido. „Impurity Diffusion of Fourth Period Solutes (Fe, Co, Ni, Cu and Ga) and Homovalent Solutes (In and Tl) into Molten Aluminum“. In: *Journal of the Japan Institute of Metals 44.3* (1980), S. 316–323.
- [49] N. Isono, P. Smith, D. Turnbull und M. Aziz. „Anomalous diffusion of Fe in Liquid Al Measured by the pulsed laser technique“. In: *Metallurgical and Materials Transactions A 27* (3 1996). 10.1007/BF02648959, S. 725–730.
- [50] C. Neumann. „Entwicklung und Bau eines Scherzellenofen-Experiments zur Messung von Diffusionskoeffizienten flüssiger Metalle und Halbleiter in Mikrogravitation mittels Röntgenradiographie“. Masterthesis. Fachhochschule Köln, 2011.
- [51] A. Griesche, K. H. Kraatz und G. Froberg. „A modified shear cell for mass transport measurements in melts“. In: *Review of Scientific Instruments 69.1* (1998), S. 315–316.
- [52] F. Kargl, E. Sondermann, H. Weis und A. Meyer. „Impact of convective flow on long-capillary chemical diffusion studies of liquid binary alloys“. In: *High Temp.-High Press.* 42.1, SI (2013), S. 3–21.
- [53] V. AG. *Dokumentation X9160-T ED*. 2001.
- [54] M. Balter. „Implementierung einer Radiographieanlage in die Höhenforschungsrakete MAPHEUS und deren Verifikation“. Diplomarbeit. Rheinische Fachhochschule Köln, 2011.
- [55] J. P. Garandet, C. Barat und T. Duffar. „The effect of natural convection in mass transport measurements in dilute liquid alloys“. In: *Int. J. Heat Mass Tran.* 38.12 (1995), S. 2169–2174.
- [56] H. Müller und G. Müller-Vogt. „Investigation of additional convective transports in liquid metals and semiconductors during diffusion measurements by means of the shear cell technique“. In: *Cryst. Res. Technol.* 38.7-8 (2003), S. 707–715.
- [57] Y. Malmejac und G. Froberg. „Fluid Sciences and Materials Science in Space : A European Perspective“. In: Hrsg. von H. U. Walter. Springer-Verlag, 1987. Kap. Chapter V - Mass Transport by Diffusion, S. 159–190.
- [58] Z. für angewandte Raumfahrttechnologie und Mikrogravitation (ZARM). [https://www.zarm.uni-bremen.de/fileadmin/user\\_upload/drop\\_tower/ZARM-Broschuere\\_Fallturm.pdf](https://www.zarm.uni-bremen.de/fileadmin/user_upload/drop_tower/ZARM-Broschuere_Fallturm.pdf).
- [59] NOVESPACE. <http://www.novespace.fr/fr/vol.html>.

- [60] A. Stamminger, J. Ettl, G. Blochberger, J. Drescher, A. Griesche, F. Hassenpflug, S. Hopfner, M. Hörschgen, A. Meyer, C. Neumann, L. Ratke, E. Plescher und R. Willnecker. „MAPHEUS-The Maiden Flight of a New Vehicle for Microgravity Experiments“. In: *Proc. 60th International Astronautical Congress, Daejeon, Korea, 2009*.
- [61] J. P. Praizey, J. P. Garandet, G. Froberg, A. Griesche und K. H. Kraatz. „Diffusion experiments in liquid metals preliminary results (AGAT-Module on FOTON12)“. In: *First International Symposium on Microgravity Research & Applications in Physical Sciences and Biotechnology, Vols. I and II, Proceedings*. Hrsg. von B Schurmann. Bd. 454. ESA Special Publications. 2001, 481–490.
- [62] M. Siegl, F. Kargl, F. Scheuerpflug, J. Drescher, C. Neumann, M. Balter, M. Kolbe, M. Sperl, P. Yu und A. Meyer. „Material Physics Rockets MAPHEUS-3/4: Flights and Developments“. In: *Proceedings of the 21st ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research*. 9.-13. Jun. 2013, Thun, Schweiz. 2013.
- [63] G. Blochberger, J. Drescher, C. Neumann, P. Penkert, A. Griesche, F. Kargl und A. Meyer. „ATLAS-M and Batt-M: development of flight hardware for MAPHEUS sounding rocket“. In: *J. Phys. Conf. Ser.* 327.1 (2011), S. 012051.
- [64] F. Scheuerpflug und A. Kallenbach. *MAPHEUS 4 Post-Flight Report Campaign, Trajectory and Flight Dynamics*. Techn. Ber. 2013.
- [65] J. I. D. Alexander, J.-F. Ramus und F. Rosenberger. „Numerical Simulations of the Convective Contamination of Diffusivity Measurements in Liquids“. In: *Microgravity Sci. Tec.* 9 (1996), S. 158 –162.
- [66] J. E. Hart. „On sideways diffusive instability“. In: *J. Fluid Mech.* 49 (1971), S. 279–288.
- [67] C. Barat und J. P. Garandet. „The effect of natural convection in liquid phase mass transport coefficient measurements: the case of thermosolutal convection“. In: *Int. J. Heat Mass Tran.* 39.10 (1996), S. 2177 –2182.
- [68] R. Trivedi, H. Miyahara, P. Mazumder, E. Simsek und S. Tewari. „Directional solidification microstructures in diffusive and convective regimes“. In: *Journal of Crystal Growth* 222.1-2 (2001), S. 365 –379.
- [69] I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz und Y. Plevachuk. „The surface tension of liquid aluminium-based alloys“. In: *Materials Science and Engineering: A* 495 (2008). Fifth International Conference on High Temperature Capillarity HTC-2007, Alicante, Spain, S. 14 –18.
- [70] D. Giuranno, A. Tuissi, R. Novakovic und E. Ricci. „Surface Tension and Density of Al-Ni Alloys“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2010), S. 3024–3028.
- [71] R. Roşu-Pflumm, W. Wendl, G. Müller-Vogt, S. Suzuki, K.-H. Kraatz und G. Froberg. „Diffusion measurements using the shear cell technique: Investigation of the role of Marangoni convection by pre-flight experiments on the ground and during the Foton M2 mission“. In: *Int. J. Heat Mass Tran.* 52.25-26 (2009), S. 6042 –6049.
- [72] M. Kehr. „Aufbau eines Hochtemperaturviskosimeters und Messung der Viskosität von Schmelzen des Systems Aluminium-Nickel“. Diss. Technische Universität Chemnitz, 2009.

- [73] M. Schick, J. Brillo, I. Egry und B. Hallstedt. „Viscosity of Al-Cu liquid alloys: measurement and thermodynamic description“. In: *Journal of Materials Science* 47.23 (2012), S. 8145–8152.
- [74] Y. Plevachuk, I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz und I. Kaban. „Density and atomic volume in liquid Al-Fe and Al-Ni binary alloys“. In: *Int. J. Mater. Res.* 98.2 (2007), S. 107–111.
- [75] B. J. Yang, W. D. Huang und R. W. Smith. „A numerical study on the intrinsic error involved in the use of a shear cell to measure liquid diffusion coefficients“. In: *Journal of Applied Physics* 95.12 (2004), S. 7881–7887.
- [76] A. Griesche, K.-H. Kraatz, G. Frohberg, G. Mathiak und R. Willnecker. „Liquid diffusion measurements with the shear cell technique study of shear convection“. In: *Proceedings of the First International Symposium on Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology, Sorrento, Italy*. Hrsg. von O. Minster und B. Schürmann. 2001, 497503.
- [77] W. A. Arnold und D. Matthiesen. „Numerical simulation of the effect of shearing on the concentration profile in a shear cell“. In: *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), S. 433.
- [78] J. Brillo, I. Egry und J. Westphal. „Density and thermal expansion of liquid binary AlAg and AlCu alloys“. In: *Journal of Materials Research* 02 (2008), S. 162–167.
- [79] S. Suzuki, K.-H. Kraatz und G. Frohberg. „The effect of shear convection on diffusion measurements in liquid metals using the foton shear cell“. English. In: *Microgravity - Science and Technology* 18.3-4 (2006), S. 155–159.
- [80] J. P. Garandet, G. Mathiak, V. Botton, P. Lehmann und A. Griesche. „Reference Microgravity Measurements of Liquid Phase Solute Diffusivities in Tin- and Aluminum-Based Alloys“. In: *Int. J. Thermophys.* 25 (2004), S. 249–272.
- [81] S. Suzuki, K.-H. Kraatz und G. Frohberg. „Diffusion experiments in liquid Sn-Bi and Al-Ni systems with a stable density layering using the FOTON shear cell under 1g conditions“. In: *Microgravity - Science and Technology* 16.1-4 (2005), S. 120–126.
- [82] M. Asta, D. Morgan, J. J. Hoyt, B. Sadigh, J. D. Althoff, D. de Fontaine und S. M. Foiles. „Embedded-atom-method study of structural, thermodynamic, and atomic-transport properties of liquid Ni-Al alloys“. In: *Phys. Rev. B* 59 (22 1999), S. 14271–14281.
- [83] I. Egry, L. Hennet, M. Kehr, G. Mathiak, S. De Panfilis, I. Pozdnyakova und D. Zanghi. „Chemical short-range order in liquid Al-Ni alloys“. In: *The Journal of Chemical Physics* 129, 064508 (2008).
- [84] H. Okamoto. „Al-Ni (aluminum-nickel)“. In: *Journal of Phase Equilibria* 14.2 (1993), S. 257–259.
- [85] F. Kargl, H. Weis, T. Unruh und A. Meyer. „Self diffusion in liquid aluminium“. In: *J. Phys. Conf. Ser.* 340.1 (2012), S. 012077.
- [86] F. Demmel, D. Szubrin, W.-C. Pilgrim und C. Morkel. „Diffusion in liquid aluminium probed by quasielastic neutron scattering“. In: *Phys. Rev. B* 84 (1 2011), S. 014307.

- [87] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H. R. Schober, S. K. Sharma und H. Teichler. „Diffusion in metallic glasses and supercooled melts“. In: *Rev. Mod. Phys.* 75.1 (2003), S. 237–280.
- [88] W. Chen, L. Zhang, Y. Du und B. Huang. „Viscosity and diffusivity in melts: from unary to multicomponent systems“. In: *Philosophical Magazine* 94.14 (2014), S. 1552–1577.
- [89] W. Wang, H. Fang, S. Shang, H. Zhang, Y. Wang, X. Hui, S. Mathaudhu und Z. Liu. „Atomic structure and diffusivity in liquid Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> by ab initio molecular dynamics simulations“. In: *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011), S. 3089–3097.
- [90] N. Jakse und A. Pasturel. „Dynamic properties and local order in liquid Al-Ni alloys“. In: *Applied Physics Letters* 105.13, 131905 (2014).



# Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

E. Sondermann, C. Neumann, F. Kargl und A. Meyer. „Compact high-temperature shearcell furnace for in-situ interdiffusion measurements“. In: *High Temp.-High Press.* 42 (2013), S. 23-30.

F. Kargl, E. Sondermann, H. Weis und A. Meyer. „Impact of convective flow on longcapillary chemical diffusion studies of liquid binary alloys“. In: *High Temp.-High Press.* 42 (2013), S. 3-21.

C. Neumann, E. Sondermann, F. Kargl und A. Meyer. „Compact high-temperature shearcell furnace for in-situ diffusion measurements“. In: *J. Phys. Conf. Ser.* 327 (2011), S. 012052.



# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Andreas Meyer danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Anleitung am Institut für Materialphysik im Weltraum, DLR, anzufertigen und für seine Unterstützung während der gesamten Zeit. Auch für die gute Handhabung meiner Elternzeit bedanke ich mich.

Herrn Prof. Dr. Daniel Hägele danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens. Herr Prof. Dr. Florian Kargl hat mit zahlreichen Diskussionen und Anregungen die Arbeit maßgeblich unterstützt. Dafür bedanke ich mich.

Mein Dank gilt auch Christian Neumann für die außerordentlich gute und angenehme Zusammenarbeit, hilfreiche Anregungen und konstruktive Unterstützung bei der Umsetzung von Änderungen am Aufbau.

Prof. Dr. Jürgen Horbach danke ich für die Bereitstellung von Simulationsdaten vor deren Veröffentlichung.

Bei allen Kollegen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich herzlich für die angenehme Atmosphäre und zahlreiche konstruktive Diskussionen. Mein Dank gilt insbesondere Pascal Heintzmann, Karsten Binder, Dr. Henning Weis, Dr. Philipp Kuhn, Dr. Marc Engelhardt, David Heuskin, Christoph Dreißigacker, Dr. Fan Yang, und Dr. Julianna Schmitz.

Jörg Drescher, Michael Balter und Christian Neumann danke ich für das erfolgreiche MAPHEUS-Experiment und Unterstützung bei allen Fragen zu Konstruktionen und Technik.

Mein Dank geht auch an die mechanische Werkstatt für die genaue Fertigung der Bauteile des Scherzellenofens und der Reservoirs.

Christian Neumann, Karsten Binder und Philipp Kuhn haben dankenswerter Weise jeweils Teile dieser Arbeit Korrektur gelesen.

Ich bedanke mich herzlich bei meiner Familie für ihre Unterstützung und Förderung während meiner gesamten Ausbildung. Ganz besonders danke ich meinem Mann Sebastian für Unterstützung und Zuspruch.



# Lebenslauf

Elke Frederike Maria Sondermann geb. Künzel  
geboren am 25.12.1984 in Bonn, Deutschland

- seit 10.2010      Doktorandin am Institut für Materialphysik im Weltraum,  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Köln
- 11.2012 - 08.2013      Elternzeit
06. - 09.2010      Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Helmholtz-Institut für Strahlen-  
und Kernphysik, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
- 10.2004 - 06.2010      Studium der Physik  
an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn,  
Diplomarbeit zum „Einfluss der Eisendotierung auf die  
antiferromagnetische Struktur von  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{PO}_4$ “
01. - 06.2008      Auslandssemester an der Université de Rennes 1, Frankreich
- 08.1995 - 06.2004      Kardinal-Frings-Gymnasium, Bonn
- 09.2001 - 01.2002      Gloucester County Christian School, NJ, USA