

RISØ

DIFFUSION AF KOBBER IND I SØLV VED LAV TEMPERATUR

af

Torben Leffers

1. INDLEDNING

Det arbejde, der skal omtales her, drejer sig om beregning af eller overslag over indtrængningen af kobber i sølv med henblik på en vurdering af langtidsstabiliteten af lamelsikringer.

I en traditionel sølvlamelsikring går strømmen igennem en lamel af sølv, og det er denne lamel, der brænder over, hvis sikringen bliver overbelastet. Af forskellige grunde, som ikke skal omtales nærmere her, er sølv et særdeles velegnet materiale til fremstilling af sikringer. Det er imidlertid klart, at det er værd at forsøge at reducere sølvindholdet i sikringen mest muligt. En måde at opnå dette på er at benytte kompositlameller af sammenvulset kobber og sølv som skitseret i fig. 1. Sikringen er udformet sådan, at en eventuel overbrænding finder sted i midterdelen af sølv, så man udnytter sølvets gode egenskaber. Samtidig sparer man sølv ved, at den "passive" del, hvor lamellen er fastgjort, består af kobber.

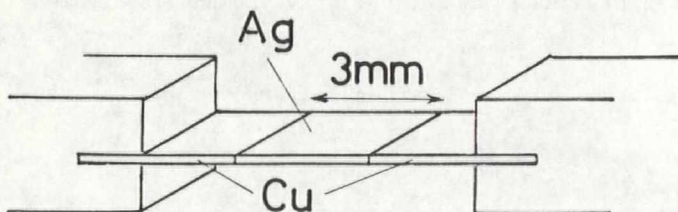


Fig. 1. Skitse af kobber-sølv-kompositlamel.

Det er iøvrigt ikke formålet med denne artikel at give en nøjere beskrivelse af sikringens udformning og funktion. Den ovenstående beskrivelse skal kun tjene som baggrund for forståelsen af det arbejde, der skal beskrives i artiklen.

Man ønskede fra LK-NES, som fremstiller de omhandlede sikringer, en teoretisk vurdering af kobbers diffusion ind i sølv-delen ved sikringens driftstemperatur 150-200°C. Da sølv som nævnt er det bedst egnede sikringsmateriale, ønskede man at sikre sig, at den "aktive" midterdel faktisk består af rent sølv selv efter lang tids drift (10 år). For at få sikkerhed for, at tingene ikke løber løbsk, hvis sikringlamellen i kort tid kommer over den normale driftstemperatur, er der også udført beregninger for 250°C (som regneeksempel også for 10 år).

Der har ikke i oplægget ligget noget ønske om eksperimentelle undersøgelser, og, som det vil fremgå, kan man også klare sig med en teoretisk vurdering. Som det også vil fremgå, er det iøvrigt svært at forestille sig nogen anden relevant simpel

eksperimentel undersøgelse end den at prøve sikringen ved lang tids drift.

2. DIFFUSIONSKOEFFICIENT OG MIDDELVEJLÆNGDE

Det normale kvantitative mål for diffusivitet er diffusionskoefficienten D (der i SI-enheder måles i m^2/s). Hvis diffusionen sker med én veldefineret termisk aktiveret proces, kan D 's temperaturafhængighed skrives som

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/kT} \quad (1)$$

hvor D_0 er en konstant, Q er aktiveringsenergien, k er Boltzmanns konstant, og T er temperaturen i Kelvin. I litteraturen kan man finde D_0 og Q og derudfra beregne D ved en given temperatur. Der opstår imidlertid problemer, når der er flere overlappende termiske processer, som det senere vil blive omtalt for "pipe diffusion": så vil D_0 og Q i ligning (1) være temperaturafhængige, hvis man insisterer på at bruge denne ligning.

Diffusion sker ved, at atomerne hopper fra en position i gitteret til en anden. Derfor er diffusionskoefficienten bestemt af hopfrekvensen. For kubiske materialer kan man vise, at

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \nu \quad (2)$$

hvor ν er hopfrekvensen, og λ er længden af de enkelte hop (typisk atomafstanden i gitteret).

Ved en analyse af de mulige hopsekvenser og ved at bruge sammenhængen mellem hop og diffusionskoefficient udtrykt i ligning (2) kan man finde middelvejlængden, som gennemsnitsatomet tilbagelægger. Hvis man regner de enkelte hop med fortegn, bliver middelvejlængden 0, da sandsynligheden for hop i positiv og negativ retning er lige stor. Hvis man derimod søger den numeriske middelvejlængde for hop væk fra udgangspunktet, får man en værdi forskellig fra 0, da gennemsnitsatomet faktisk flytter sig. Formlen for den numeriske middelvejlængde er

$$\bar{x} = \sqrt{4Dt/\pi} \quad (3)$$

hvor t er tiden [1].

Vi skal i det følgende bruge \bar{x} som mål for indtrængningen af kobber i sølvdelen. \bar{x} giver ikke direkte noget mål for mængden af kobber, der trænger ind, men for, hvor langt kobberet trænger ind; ved sammenligning med længden af sølvmidterdelen (3mm) giver det et indtryk af, hvor alvorlig indtrængningen af kobber er for sikrings fortsatte optimale funktion.

3. GITTERDIFFUSION

Gitterdiffusion er den normale diffusionsmekanisme, hvor atomerne hopper igennem det perfekte gitter. Der skal lokalt være vacancer til stede, for at diffusionen kan finde sted, men gitterdiffusion er uafhængig af de mikrostrukturelle elementer igøvrigt (korngrænser og dislokationer f. eks.). I "Diffusion and Defect Data" [2] publiceres ajourførte værdier for en mængde diffusionsparametre. De nyeste værdier for diffusion af kobber i sølv er: $D_0 = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ og $Q = 2.7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (164kJ/mol). Disse værdier ligger meget tæt på værdierne for sølvs diffusion i sølv (sølvs selvdiffusion), idet diffusionen af et atom ofte bestemmes af det omgivende gitter mere end af atomet selv. For selvdiffusion i sølv er $D_0 = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ og $Q = 2.8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (nyeste værdier fra "Diffusion and Defect Data")

Ved at indsætte D_0 og Q i ligning (1) og så indsætte den resulterende D i ligning (3) får man for 10 år følgende middellængder for kobbers diffusion ind i sølv

$$\text{ved } 200^\circ\text{C: } \bar{x} = 0.03 \mu\text{m}$$

$$\text{ved } 250^\circ\text{C } \bar{x} = 0.3 \mu\text{m}$$

4. PIPE DIFFUSION

Pipe diffusion sker ved, at de diffunderende atomer bruger de tilstedeværende dislokationer som en slags rør, hvorigennem de kan diffundere hurtigt. Rørene er imidlertid ikke "tætte", så de diffunderende atomer hopper ind og ud af rørene, men i den tid, atomet befinder sig i røret har det chancen for at foretage hurtige hop langs røret. Pipe diffusion sker kun i selve dislokationskernen, så "rørdiameteren" er af atomar dimension. Derfor befinder de diffunderende atomer sig kun i rørene en meget kort del af tiden. Til gengæld er Q for pipe diffusion væsentligt mindre end Q for gitterdiffusion. Ved lave temperaturer, hvor denne forskel i Q giver meget stor forskel i D , kan den større D opveje den ringe del af tiden, de diffunderende atomer tilbringer i rørene, så nettoresultatet bliver, at pipe diffusion bliver dominerende. Ved høj temperatur (hvor forskellen i D bliver mindre) vil gitterdiffusion altid dominere.

I vores tilfælde, hvor vi betragter diffusion ved ret lave temperaturer ($\sim 200^\circ\text{C}$), og hvor dislokationstætheden er høj, fordi kobber-sølv-lamellen er hårdt valset, er der al mulig god grund til at se på pipe diffusion.

Det store problem ved vurderingen af pipe diffusion er at få korrekte værdier for D_0 og især Q . Ved de lave temperaturer, hvor pipe diffusion er dominerende, tager eksperimenter prohibitivt lang tid, og ved noget højere temperatur, hvor ting-

ene begynder at gå hurtigere, får man væsentlige bidrag både fra pipe diffusion og gitterdiffusion, så analysen af forsøgsresultaterne bliver vanskelig. For overhovedet at få eksperimentelle værdier af D_0 og Q for pipe diffusion må man bruge analogier. Korngrænsediffusion minder meget om pipe diffusion (med korngrænserne som "flade rør"). Man har derfor også vanskeligheder med eksperimentel bestemmelse af diffusionsparametrene, men det er noget lettere end for pipe diffusion, og der findes troværdige værdier i litteraturen, f. eks. for sølvs selvdiffusion. Derimod har det ikke været muligt at finde oplysninger om korngrænsediffusion for kobber i sølv, så man er henvist til at antage, at parametrene for kobber i sølv er tæt ved parametrene for sølv i sølv også for korngrænsediffusion.

Hvis vi accepterer de to analogier sølv i sølv til kobber i sølv og korngrænsediffusion til pipe diffusion (hvoraf i hvert fald den første er rimeligt sikker), kan vi bruge Ashby's [3] parametre for sølvs korngrænseselvdiffusion: $D_0 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ og $Q = 1.5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (21.5 kcal/mol). Ashby's Q -værdi for korngrænsediffusion i sølv passer iøvrigt med resultaterne af helt nye undersøgelser [4], og brugen af denne Q -værdi for pipe diffusion passer med teoretiske vurderinger [5], der anslår, at Q for pipe diffusion er ca. det halve af Q for gitterdiffusion (se sektion 3). Vi beregner altså en diffusionskoefficient for pipe diffusion af kobber i sølv udfra ligning (1) ved indsættelse af Ashby's D_0 og Q .

Der må imidlertid som allerede nævnt tages hensyn til, at de diffunderende atomer kun tilbringer kort tid i dislokationskernerne, hvilket betyder, at den effektive diffusionskoefficient for pipe diffusion bliver langt mindre end den nominelle. Vi kan skrive

$$D_{\text{eff}} = f \cdot D \quad (4)$$

hvor f er dislokationskernernes andel af tværsnitsarealet. For at beregne f skal vi kende dislokationstætheden i hårdtvalset sølv, der bliver udsat for lang tids varmebehandling ved temperaturer omkring 200°C . Udfra kendskabet til dislokationstætheden i hårdtvalset kobber, der er udsat for bestråling ved 250°C [6], hvilket kan betragtes som en accelereret varmebehandling, anslår vi dislokationstætheden ρ i det aktuelle materiale til 10^{14} m^{-2} . Hvis vi betragter dislokationskernen som et rør med diameter b (Burgers-vektoren eller atomafstanden), fås

$$f = \frac{\pi}{4} b^2 \rho = 6.6 \cdot 10^{-6} \quad (5)$$

Ved at indsætte Ashby's værdier for D_0 og Q i ligning (1) og derefter indsætte den fundne D og f fra ligning (5) i ligning (4) får vi den effektive diffusionskoefficient for pipe diffusion. Indsat i ligning (3) giver denne effektive diffusionskoefficient følgende middelvejlængder for 10 år

x Som et kuriosum beregnede Leffers, at dersom et atom hele tiden hoppede i samme retning havde det på 10 år tilbagelagt 50 km ved 250°C.

190

ved 200°C: $\bar{x} = 2\mu\text{m}$

ved 250°C: $\bar{x} = 5\mu\text{m}$ ^x

Bidraget fra pipe diffusion til indtrængningen af kobber er altså langt større end bidraget fra gitterdiffusion.

5. KORNGRÆSEDIFFUSION

Som allerede omtalt i sektion 4 virker korngrænser som kanaler for hurtig diffusion på samme måde som dislokationer. Det er ovenikøbet diffusionskoefficienten for korngræsediffusion, vi har brugt til at beregne bidraget fra pipe diffusion. Middelvejtlængden for kobbers diffusion ind i sølvdelen igennem korngrænserne skal derfor beregnes på samme måde som middelvejtlængden for pipe diffusion; kun er f nu korngrænsernes andel af tværsnitsarealet. For at få en værdi for f må vi se på fremstillingen af kompositlamellen. Efter sidste varmebehandling er den blevet valset til ca. 90% reduktion. Hvis vi antager, at kornstørrelsen efter sidste varmebehandling var 25 μm , vil valsningen til 90% reduktion omdanne kornene til 2.5 μm tykke "pandekager". For en sådan struktur beregnes f som

$$f = \frac{b}{d} = 1.2 \cdot 10^{-4} \quad (6)$$

hvor b igen er Burgers-vektoren (vi regner med b som effektiv tykkelse af korngrænserne), og d er "pandekagetykkelsen". Indsætning af denne f -værdi giver for 10 år følgende middelvejtlængder for kobbers indtrængning i sølv

ved 200°C: $\bar{x} = 7\mu\text{m}$

ved 250°C: $\bar{x} = 20\mu\text{m}$

Vi finder således en væsentligt større indtrængningsdybde for diffusion igennem korngrænserne end for pipe diffusion. Det kan måske derfor synes ude af proportion, at vi har ofret så meget opmærksomhed på pipe diffusion. Grunden er usikkerheden i beregningen af bidraget fra pipe diffusion, som det vil blive diskuteret i sektion 6.

6. DISKUSSION

Det er klart, at der i disse overslagsberegninger er gjort mange tilnærmelser, hvoraf nogle skal diskuteres i det følgende.

Vi har brugt middelvejtlængden som mål for kobbers indtrængning i sølvdelen. Der er nogle kobberatomer, der vil bevæge sig meget længere end middelvejtlængden. Som et kuriosum kan det nævnes, at et kobberatom, der tilfældigvis tilbringer alle 10 år i en dislokationskerne og tilfældigvis altid hopper i samme retning, vil tilbagelægge 50km ved 250°C. Sandsynlig-

hedsforholdene er imidlertid sådanne, at den andel af kobberatomerne, der bevæger sig mere end to gange middelvejlængden, er helt forsvindende, så middelvejlængden (eller måske to gange middelvejlængden) er et godt mål for den praktiske indtrængningsdybde.

Vi har regnet på diffusion af kobber i rent sølv. Efterhånden som tiden går, vil der imidlertid dannes et diffust kobbersølv-grænselag (hvis ikke et sådant findes allerede fra begyndelsen), hvilket vil virke i retning af at reducere diffusionen.

Der er også i de anvendte formler jongleret lidt frit med overgange mellem 1-, 2- og 3-dimensional diffusion; det kan måske give en unøjagtighed på en faktor $\sqrt{2}$ på middelvejlængden.

Strukturudviklingen under 10 års drift i temperaturområdet 150-200°C er ikke kendt på forhånd, og den vil selvfølgelig påvirke både pipe diffusion og korngrænsediffusion. Drastiske afvigelser fra de strukturforudsætninger, beregningerne er baseret på, kan dog kun være i retning af en egentlig rekrystallisation, der vil reducere bidragene fra pipe diffusion og korngrænsediffusion. I denne specielle undersøgelse er der ikke foretaget nogen strukturundersøgelse overhovedet. Det skyldes, at problemstillingen er meget simpel: er sikringen god nok? Når man på basis af et løst overslag over strukturen kan svare ja, behøver man ikke at gå videre. Hvis man skulle give en nøjere vurdering af kobbers diffusion ind i sølvdelen, havde man selvfølgelig foretaget en undersøgelse af udgangsstrukturen og helst også af strukturen efter nogen tids drift.

Langt den alvorligste usikkerhed ligger i diffusionskoefficienten for pipe diffusion, især i værdien af Q . Den maksimale fejl, man kan forestille sig, ville være, at Q for pipe diffusion var $\sim 75\%$ af Q for korngrænsediffusion i stedet for 100% som anvendt. Selv dette ville "kun" forøge middelvejlængden ved 250°C med en faktor på ~ 20 .

Man kan konkludere, at et relativt simpelt teoretisk overslag som det her beskrevne sandsynligvis giver den korrekte størrelsesorden for indtrængningsdybden og maksimalt giver en fejl på ca. én størrelsesorden. Det er selvfølgelig især kvadratrodsafhængigheden i ligning (3), der redder situationen. Det er værd at bemærke, at bidraget fra gitterdiffusion under de foreliggende omstændigheder er helt betydningsløst i forhold til bidragene fra pipe diffusion og korngrænsediffusion. Hvis man ureflekteret havde slået op i "Diffusion and Defect Data" og brugt de anførte værdier (for gitterdiffusion), havde man undervurderet indtrængningsdybden med ca. to størrelsesordener.

På spørgsmålet, om man kan regne med, at midterdelen af sølv stort set bliver ved med at være rent sølv, er svaret ja. Selv i det værst tænkelige tilfælde at vi havde undervurderet indtrængningsdybden for pipe diffusion med en faktor 20, bliver indtrængningsdybden (fra hver side) kun ca 40µm ved højeste normale driftstemperatur 200°C, hvilket er ubetydeligt sammenlignet med sølvdelens total længde på 3mm. Først ved en temperatur på 250°C holdt i 10 år, hvilket aldrig vil forekomme, sammen med værst tænkelige undervurdering af indtrængningsdybden begynder man at nærme sig det punkt, hvor indtrængningen af kobber kan blive signifikant.

— 0000 —

Forfatteren vil gerne takke LK-NES A/S for tilladelsen til at offentliggøre dette arbejde og J.B. Bilde-Sørensen for udbytterige samtaler om sagen.

REFERENCER

- NB
Standardværk
- [1] J.R. Manning, Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals (D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1968) s. 58.
 - [2] Diffusion and Defect Data (Trans Tech Publications, Aedermanns Dorf).
 - [3] M.F. Ashby, Acta. Metall. 20 (1972) 887.
 - [4] G. Mathieu, P. Gas, A. Combe-Brun og J. Bernardini, Acta Metall. 31 (1983) 1661.
 - [5] J.P. Hirth og J. Lothe, Theory of Dislocations (McGraw-Hill, New York, 1968) s.461.
 - [6] T. Leffers, B.N. Singh, S.N. Buckley og S.A. Manthorpe, J. Nucl. Mater. 118 (1983) 60.

