

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

75. JAHRGANG

NR. 7 · SEITE 309–352

7. APRIL 1963

Stofftransport im metallischen Festkörper [*]

von DR. H. WEVER

INSTITUT FÜR METALLKUNDE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN

Ein Stofftransport im metallischen Festkörper erfordert den Platzwechsel einzelner Gitterbausteine. Dieser wird durch eine Fehlordnung ermöglicht. Auch ein Ringtausch ist zu diskutieren. Beim Vorhandensein treibender Kräfte überlagert sich dem ungerichteten Platztausch eine Driftbewegung. Diese führt bei einem Gefälle des chemischen Potentials zur isothermen Diffusion, bei einem Gefälle des elektrischen Potentials zur elektrolytischen Überführung und bei einem Temperaturgefälle zur Thermodiffusion. Bei diesen Vorgängen können außer Konzentrations- auch Dimensionsänderungen auftreten. Aus den beobachteten Erscheinungen kann man auf den Platzwechselmechanismus der Gitterteilchen schließen und Aussagen über charakteristische Daten, wie Wanderungsenergie, fiktive Ladung und Transportwärme erhalten.

Der Platzwechselmechanismus

Metalle und Legierungen kristallisieren in der Regel in hochsymmetrischen Strukturen, wobei das kubisch flächenzentrierte, kubisch raumzentrierte und hexagonal dichtestgepackte Gitter vorherrschen. Der Makrokristall besteht aus einem Haufwerk gegeneinander fehlorientierter Bereiche, den Körnern, deren Größe und

Form stark von der Vorgeschichte des Materials abhängen. Die Körner sind zwar in sich kristallographisch einheitlich, aber keineswegs fehlerfrei. Die punktförmigen Fehler im atomaren Bereich sind für den Stofftransport am wichtigsten. Von Leerstellen spricht man, wenn ein Gitterplatz unbesetzt bleibt, von Zwischengitteratomen, wenn eine Stelle zwischen den Gitterplätzen besetzt wird (Abb. 1). Außerdem interessieren die Versetzungen. Das sind linienförmige Gitterfehler, die z.B. als Schrauben- oder Stufenversetzungen (Abb. 2) auftreten. Sie zeigen oftmals Sprünge (jogs) (Abb. 3), die sich von Gitterplatz zu Gitterplatz bewegen können („Klettern“ der Versetzung). Je nach Richtung des Kletterns heilen Leerstellen aus oder werden neu gebil-

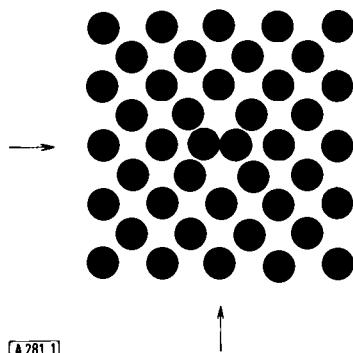


Abb. 1. Zwischengitteratom in der Würffelfläche eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Hantelordnung.
(Die Gitterverzerrung um die Hantel ist im Modell nur schwer darzustellen. Sie ist tatsächlich erheblich größer, als es hier erscheint. Beim Transportvorgang tauscht eines der Hantelatome mit einem Nachbaratom so den Platz, daß die Hantelanordnung weitergegeben wird).

[*] Teilweise vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 12. September 1962 in München. Der Vortrag erscheint im Wortlaut in der Zeitschrift „Die Naturwissenschaften“.

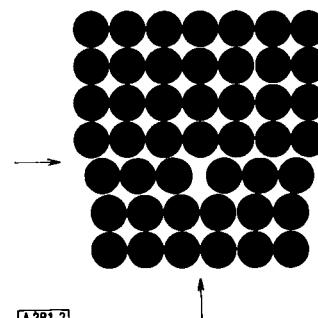


Abb. 2. Stufenversetzung.

det. Leerstellen können weiterhin an den Korngrenzen oder Außenflächen entstehen oder ausheilen, nicht jedoch innerhalb eines ungestörten Gitterbereiches. Die Zahl der Versetzungen und der Zwischengitteratome in

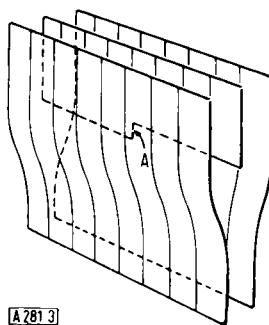


Abb. 3. Jog (A) in einer Stufenversetzung. Aus [1]. Die Verteilung der Atome in der Stirnfläche ist in Abb. 2 dargestellt.

einem Metallkristall ist eine Frage der Vorbehandlung. Die Leerstellen stehen dagegen mit dem Gitter im thermischen Gleichgewicht. Für ihre Zahl N_{\square} gilt [1]:

$$N_{\square} = N \cdot \exp(S_{\square}^B / R) \cdot \exp(-H_{\square}^B / R \cdot T) \quad (a)$$

(N = Gesamtzahl der Atome, H_{\square}^B = Enthalpie und S_{\square}^B = Entropie für die Leerstellenbildung)

Das Gleichgewicht ist dynamisch, d.h. es heilen dauernd Leerstellen aus und werden neu gebildet. Ihre mittlere Lebensdauer ist eine Funktion der Temperatur sowie der Zahl der Leerstellenquellen und -senken. In den Tabellen 3 und 4 findet man einige typische Werte für H_{\square}^B . Für die Energieverteilung in einem Metallkristall gilt die Maxwellsche Statistik. Allgemein ergibt sich für die Zahl N_E der Atome mit einer Energie von mehr als E [eV]

$$N_E = N \cdot \exp(-E/kT) \quad (b)$$

(N = Gesamtzahl der Atome, k = Boltzmannsche Konstante)

Der Elementarprozeß des Stofftransports ist der Platzwechsel der Gitterbausteine. Hierfür bestehen folgende Möglichkeiten:

a) *Direkter Platztausch*: Zwei Gitteratome tauschen ihre Gitterplätze unmittelbar (Abb. 4). Hierfür sind eine sehr große Gitterverzerrung und damit eine außeror-

dentlich große Aktivierungsenergie erforderlich. Diese Energie kann in einem Festkörper durch die thermische Energie allein praktisch nicht aufgebracht werden [2].

b) *Ringtausch*: Nicht zwei, sondern vier Gitteratome tauschen gleichzeitig ihre Plätze (Abb. 4). Die dazu erforderliche Gitterverzerrung ist wesentlich geringer, und damit ist die Aktivierungsenergie niedriger. Dieser Mechanismus wird bei kubisch innenzentrierten Metallen neben dem Leerstellenmechanismus diskutiert [3]. Mit Sicherheit ist er bisher noch in keinem Fall nachgewiesen worden. Vielleicht tritt er beim α -Eisen auf.

c) *Stofftransport über Zwischengitteratome* (Zwischengittermechanismus): Entweder wandern Atome von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz oder Zwischengitteratome und Gitteratome tauschen ihre Plätze. Der erste Fall kommt hauptsächlich bei eingelagerten Fremdatomen wie Kohlenstoff in Eisen vor. Für einen Platztausch Zwischengitteratom/Gitteratom müssen zunächst Gitteratome Zwischengitterplätze besetzen. Dieser Vorgang erfordert in den dichtgepackten Metallen eine große Gitterverzerrung und bedarf daher einer hohen Energie. Daher sind im thermischen Gleichgewicht keine Zwischengitteratome vorhanden, sondern müssen, z.B. durch Bestrahlung, erzeugt werden. Transportvorgänge über Zwischengitteratome sind deswegen nur im Nichtgleichgewicht bekannt, d.h. die Zwischengitteratome kehren während des Transportvorgangs auf Gitterplätze zurück. Hieran ändert auch die sehr niedrige Wanderungsenergie nichts, die im allgemeinen unter dem Wert für die Wanderung von Leerstellen liegt [1].

d) *Stofftransport über Leerstellen* (Leerstellenmechanismus): Hier handelt es sich um einen Platztausch zwischen Leerstelle und Gitteratom. Als Aktivierungsenergie muß nur die Ablöseenergie der Gitteratome aufgebracht werden, wenn die Plätze in gewissen Vorzugsrichtungen gewechselt werden, z.B. im kubisch flächenzentrierten Gitter längs der Flächen- oder Raumdiagonalen. Es gibt in diesem Fall zwölf gleichwertige Platzwechselrichtungen. Bei Temperaturen, bei denen genügend Leerstellen im Gleichgewicht vorhanden sind, ist dies der bevorzugte Platzwechselmechanismus [2].

In einem Metallkristall, der eine hinreichend hohe Temperatur aufweist, gehen diese Platzwechselvorgänge vollkommen statistisch, d.h. ungerichtet vor sich. Ein Stofftransport findet daher nur im atomaren, nicht jedoch im makroskopischen Bereich statt. Die Atome führen lediglich eine Wimmelbewegung aus, ähnlich der Brownschen Molekularbewegung in einem Gas. Der Wimmelbewegung überlagert sich erst dann eine Driftbewegung, wenn eine treibende Kraft hinzukommt.

Die treibenden Kräfte

Eine treibende Kraft ergibt sich stets aus dem Bestreben, ein System mit einer möglichst niedrigen freien Energie zu erreichen. Man unterscheidet im wesentlichen drei Fälle:

[1] Zusammenfassende Darstellung z. B. bei H.G. van Bueren: Imperfections in Crystals, North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1960; A. Seeger: Handbuch der Physik. Springer, Heidelberg 1955, Bd. VII, I, S. 390ff.

[2] H. B. Huntington u. F. Seitz, Physic. Rev. 61, 315 (1942); 76, 1728 (1949).

[3] C. Zener, Acta crystallogr. 3, 346 (1950).

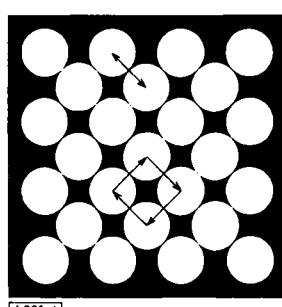


Abb. 4. Würfelfläche des kubisch-flächenzentrierten Gitters. Andeutung eines direkten Platztausches und eines Ringtauschs.

[1] Zusammenfassende Darstellung z. B. bei H.G. van Bueren: Imperfections in Crystals, North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1960; A. Seeger: Handbuch der Physik. Springer, Heidelberg 1955, Bd. VII, I, S. 390ff.

a) Die Kraft ist chemischer Natur (isotherme Diffusion).

Wenn in einem isothermen System für einige Komponenten ein einseitig gerichtetes Gefälle des chemischen Potentials μ^i

$$\mu_i = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (c)$$

(a_i = thermodynamische Aktivität, μ_0 = konzentrationsunabhängiges Grundpotential)

besteht, so ergibt sich für die Driftgeschwindigkeit w_i

$$w_i = -\beta_i \cdot \frac{1}{N_L} \cdot \frac{d \mu_i}{dx} \quad (d)$$

(β_i = Beweglichkeit der transportierten Gitterteilchen in cm/sec:dyn, x = Ortskoordinate)

Durch Umrechnung erhält man

$$w_i = -\beta_i \cdot k \cdot T \cdot \frac{d \ln N_i}{dx} \cdot \frac{d \ln a_i}{d \ln N_i} \quad (e)$$

(N_i = Molenbruch der Komponente i in der Legierung) [4].

b) Die Kraft ist elektrischer Natur (Elektrolytische Überführung).

Im metallischen Festkörper sind alle Gitterteilchen elektrisch geladen, da sie Elektronen an das Elektronengas abgegeben haben. Ein elektrisches Feld wirkt auf die Gitterteilchen mit einer Kraft $z_i \cdot e \cdot E$. Dabei ist z die Zahl der pro Atom abgegebenen Elektronen, e die Elementarladung und E die Feldstärke. ζ ist eine Konstante < 1 , welche die Abschirmung der Ladung der Atomrümpe durch das Elektronengas berücksichtigt. Außerdem stehen alle fehlgeordneten Gitterteilchen (diese sind ja für den Transportvorgang entscheidend) in Wechselwirkung mit den Leitungselektronen, so daß auf sie zusätzlich eine Kraft $Z \cdot e \cdot E$ wirkt. Z bedeutet eine fiktive Ladung, die mit dem spezifischen Widerstand der transportierten Defekte zusammenhängt und für elektronenleitende Metalle negativ, für defektelektronenleitende dagegen positiv ist. Für die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich damit

$$w_i = \beta_i \cdot e \cdot E (Z \cdot z_i + Z_j) \quad (f)$$

Die Richtung der Wanderung wird durch das Vorzeichen von $(Z \cdot z_i + Z_j)$ bestimmt. Bei Reinmetallen, metallischen Mischkristallen und den weitgehend metallischen Phasen vom Messingtyp ist in der Regel Z_i dem Betrage nach größer als $z_i \cdot \zeta$ und damit richtungsbestimmend. Negatives Vorzeichen bedeutet Wanderung zur Anode, positives Vorzeichen Wanderung zur Kathode [5,6]. Noch können nicht alle experimentellen Befunde widerspruchslös gedeutet werden.

[4] Zusammenfassende Darstellung z. B. bei A. D. LeClaire, Progr. Metal Physics 1, 336 (1949); 4, 265 (1953).

[5] Zusammenfassungen z. B. Th. Heumann: Paper 2C in: The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. Symposium NPL Nr. 9, Her Majesty's Stationery Office, London 1959; H. Wever: Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin 1958.

[6] H. B. Huntington u. A. R. Grone, Physics Chem. Solids 20, 76 (1961).

c) Die Kraft ist thermischer Natur (Thermodiffusion)

Die Größe der Wanderungsgeschwindigkeit w_i ist in diesem Fall gegeben durch

$$w_i = \beta_i \cdot \frac{Q_i^*}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (g)$$

(Q_i^* = Transportwärme, d. h. Wärmemenge, die durch die wandernden Gitterteilchen transportiert wird). Bei positiver Transportwärme bewegen sich die Gitterteilchen in Richtung des Temperaturgefälles, bei negativer Transportwärme entgegengesetzt. Die Transportwärme kann durch kinetische Überlegungen mit der Wanderungsenergie der beweglichen Gitterteilchen verknüpft werden. Es gilt im Fall des thermischen Leerstellen-Gleichgewichts [7]

$$Q_i^* = E^B - \beta \cdot E^W + T \cdot \Delta S_i^* \quad (h)$$

Hierbei sind: ΔS_i^* die partielle Überschußentropie der Komponente i (Differenz von Mischungsentropie und idealer Mischungsentropie), E^B und E^W die Bildungs- bzw. Wanderungsenergien der den Transport vermittelnden Gitterdefekte und β eine Konstante, die nach unserem bisherigen Wissen bei einem Transport über Leerstellen ungefähr 1, bei einem Transport über eingelagerte Fremdatome, z.B. C in Fe, dagegen wesentlich kleiner ist und auch negativ werden kann. Bei den Bildungs- und Wanderungsenergien ist noch nicht vollständig klar, ob es sich um die freien Energien oder die Gesamtenergien handelt, wie überhaupt die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment noch keineswegs befriedigt. Die geringe Zahl der zuverlässigen experimentellen Untersuchungen erschwert eine Aussage.

Alle drei behandelten Fälle sind Grenzfälle, zwischen denen jeder beliebige Übergang denkbar ist.

Stofftransport in Reinmetallen

Ein Reinmetall ist ein einheitlicher Stoff; daher kann kein Konzentrations- oder Aktivitätsgefälle auftreten. Es läßt sich höchstens durch den Einbau radioaktiver Isotope erzeugen. Strenggenommen hat man dann aber zwei Komponenten vor sich: das aktive und das inaktive Metall. Wir behandeln diesen Fall daher weiter unten. Dagegen können in Reinmetallen elektrische und thermische Kräfte auftreten.

Eine metallische Probe von zylindrischer Form befindet sich in einem axialen Temperaturgefälle oder in einem elektrischen Feld. Auf die beweglichen Gitterteilchen wirkt dann eine einseitig gerichtete treibende Kraft. Bei einem direkten Platztausch oder einem Ringtausch der Gitterteilchen entspricht jedem Platzwechsel in der einen Richtung ein ebensolcher in der anderen. Ein einseitiger Materialtransport ist nach diesen Mechanismen daher nicht möglich. Die Transportkraft ist zwar vorhanden, aber wirkungslos. Ein einseitiger Materietransport ist nur bei einem Platzwechsel über die Fehlordnung denk-

[7] H. Wever, Z. Naturforsch., im Druck.

bar, wobei wir uns auf einen Leerstellenmechanismus beschränken wollen. Hierbei ist jeder Platztausch eines Gitteratoms mit einem entgegengerichteten Platztausch einer Leerstelle verknüpft. Dem Materiestrom entspricht also ein Leerstellenstrom in umgekehrter Richtung. Hierdurch kommt es auf der einen Seite der Probe zu einem Unterschluß, auf der anderen zu einem Überschuß an Leerstellen. Das thermische Fehlordnungsgleichgewicht ist gestört. Der Metallkristall versucht, es wieder einzustellen; auf der einen Seite bilden sich dabei an Leerstellenquellen neue Leerstellen, auf der anderen heilen die überschüssigen Leerstellen an Senken aus. Die Neubildung von Leerstellen bedeutet aber, daß neue Gitterpunkte entstehen, und umgekehrt hat das Ausheilen von Leerstellen das Verschwinden von Gitterpunkten zur Folge. Beides bedingt Dimensionsänderungen, einmal im positiven, einmal im negativen Sinn. Die Probe wird also auf der einen Seite kürzer (unter Umständen auch dünner), auf der anderen Seite dagegen länger (unter

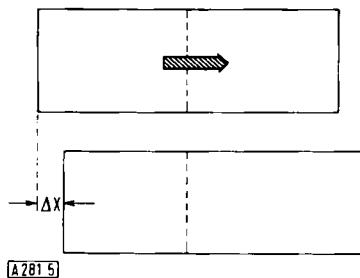


Abb. 5. Materietransport und seine Auswirkungen in einem Reinmetall.
Oberer Bildteil: Probe vor dem Versuch;
unterer Bildteil: Probe nach dem Versuch.
Infolge des Materietransports durch die markierte Ebene hat sich deren
Lage relativ zu den Probenenden verändert. Die Größe des Effekts ist
der Anschaulichkeit halber stark übertrieben.

Umständen auch dicker) (Abb. 5). Statt daß die Leerstellen an Leerstellensenken ausheilen, können sich auch Leerstellenagglomerate bilden, die dann im Lauf der Zeit zu makroskopischen Löchern anwachsen.

Die Dimensionsänderungen sind zwar klein, aber man kann sie experimentell nachweisen. Bei Temperaturen, die um 100 bis 200 °C unter dem Schmelzpunkt liegen,

ergeben sich Längenänderungen von wenigen tausendstel Millimetern/Tag. Das hängt mit der geringen Beweglichkeit der Atome in Reinmetallen zusammen. Durch Messung der Längenänderungen können ($\zeta \cdot \zeta + Z$) bei der elektrolytischen Überführung und Q^* bei der Thermodiffusion ermittelt werden. Die bisher bekanntgewordenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Thermodiffusion in Metallen.

Metall	Richtung des Materiestroms	Q^* [eV]	Lit.
Cu	kalt	0,16	[13]
Au	warm	0,26	[13]
Pt	kalt	0,25	[10]
Ni	warm		[14]
α -Fe	kein Effekt		[15]
Zn	kein Effekt		[16]

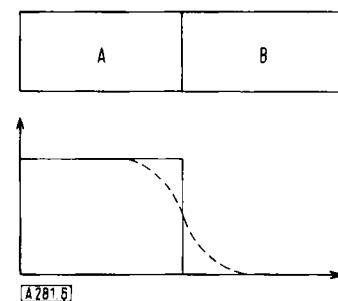


Abb. 6. Isotherme Diffusion.
Oben: Probe vor dem Versuch.
Unten: Konzentration der Komponente A
— vor dem Versuch.
--- nach dem Versuch.
Ordinate: Konzentration von A.
Abszisse: Ortskoordinate.

Abbildung 6 zeigt im oberen Teil eine Probenanordnung zur Messung der isothermen Diffusion mit radioaktiven Indikatoren. A sei ein radioaktiv indiziertes Reinmetall, B das gleiche Metall ohne Indikator. Der untere Teil von Abb. 6 zeigt die Konzentration der radioaktiven Teilchen vor und nach dem Diffusionsversuch. Dabei gilt für den pro Sekunde durch 1 cm^2 der Grenzfläche tretenden Teilchenstrom J die 1. Ficksche Gleichung (i).

$$J_A = - D^* \cdot \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \quad (i)$$

D^* ist der Koeffizient der radioaktiven Diffusion, N_A der örtliche Molenbruch der aktiven Teilchen, x die Ortskoordinate. Der zunächst nur als Proportionalitätsfaktor dienende Diffusionskoeffizient ist mit der in Gl.

$$D^* = k \cdot T \cdot f \cdot \vartheta \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (k)$$

(d) eingeführten Beweglichkeit durch Gl. (k) verknüpft, wobei f ein Korrelationsfaktor [17] ist, der je nach dem Transportmechanismus und der Gitterstruktur zwischen

[13] C. J. Meehan u. G. W. Lehman, J. appl. Physics 33, 634 (1962).

[14] D. Klemens u. H. Wever, unveröffentlicht.

[15] W. G. Brammer, Acta metallurg. 8, 630 (1960).

[16] P. Shewmon, J. chem. Physics 29, 1032 (1958).

[17] Näheres z. B. bei C. W. McCombie u. A. D. Lidiard, Physic. Rev. 101, 1210 (1956).

Tabelle 1. Elektrolytische Überführung in Metallen.

Metall	Temperatur [°C]	Richtung	$z \cdot \zeta + Z$	Lit.
Cu	900	Anode		[8, 9]
	> 1000	Kathode		[8, 9]
Au	850–1000	Anode	2,5–1,5	[6]
Pt	1350–1500	Anode		[10]
	1550–1730	Kathode		[10]
Al		Anode		[11]
Ni	1350	Kathode		[14]
γ -Fe	1190–1325	Kathode	60–10	[12]

[8] H. Wever, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1170 (1956).

[9] A. R. Grone, Physics Chem. Solids 20, 88 (1961).

[10] Th. Hohenkamp u. P. S. C. Ho, Bull. Amer. phys. Soc. 4, 172 (1959).

[11] H. B. Huntington, persönliche Mitteilung.

[12] H. Wever: Paper 2L in: The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. Symposium NPL Nr. 9, Her Majesty's Stationery Office, London 1959.

0,1 und 1 liegt. Da das Konzentrationsgefälle im Laufe der Versuchszeit flacher wird, nimmt auch die Größe des Teilchenstroms ab, und zwar proportional zur Quadrat-

peratur. — Gemessene und aus Gl. (n) und (m) berechnete D_0 -Werte, sowie Meßwerte für $Q = H_B^B + H^W$ sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3. Diffusionsdaten sowie Wanderungs- und Bildungsenergien von Leerstellen in kubisch flächenzentrierten Metallen [20]

Metall	D_0 (exp.) [cm ² /sec]	D_0 (ber.) [cm ² /sec]	H_B^B (exp.)	H^W (exp.) [eV] ([kcal/Mol])	$H_B^B + H^W$	Q (exp.)	Lit.
Li	0,39		0,41 (9,45)			0,59 (13,5)	[21, 22]
Na	0,24		0,2 (4,7)			0,46 (10,5)	[23, 24]
K			0,39 (9)				[22]
Cu	0,20	0,24	0,95 (21,9)	1,08 (24,9)	2,03 (46,8)	2,05 (47,1)	[25, 26]
Ag	0,40	0,63	1,01 (23,3)	0,88 (20,3)	1,89 (43,6)	1,93 (44,1)	[26—28]
Au	0,091	0,084	0,98 (22,6)	0,83 (19,1)	1,81 (41,7)	1,81 (41,7)	[26, 29, 30]
γ -Fe	0,18					2,80 (64,5)	[31]
Co	0,83					2,94 (67,7)	[32]
Ni	5,8	9,3				3,02 (69,7)	[33]
Al			0,77 (17,7)	0,65 (15,0)	1,42 (32,7)	1,43 (33,0)	[34—37]
Pt	0,33		1,20 (27,6)	1,48 (34,1)	2,68 (61,7)	2,96 (68,0)	[38, 39]
Pb	0,28	1,1	$\geq 0,53$ (12,2)			1,03 (24,2)	[34, 40]

wurzel aus der Zeit (\sqrt{t} -Gesetz). Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit kann man z.B. aus der Verteilung des aktiven Materials ermitteln. Diese läßt sich mathematisch durch das Gaußsche Fehlerintegral beschreiben [18].

Der Diffusionskoeffizient hängt stark von der Temperatur ab. Eine einfache Überlegung gestattet, die Temperaturabhängigkeit anzugeben: Es sind nur diejenigen Gitteratome zum Platzwechsel befähigt, die sowohl einer Leerstelle benachbart sind als auch eine zur Ablösung ausreichende Mindestenergie H^W aufweisen. Der Diffusionskoeffizient wird daher proportional der Wahrscheinlichkeit sein, daß eine Leerstelle mit einem Gitteratom zusammentrifft, das zumindest die Energie H^W hat. Diese Wahrscheinlichkeit ist durch das Produkt aus der Zahl der Leerstellen und der Zahl der ihnen benachbarten Gitteratome gegeben. Damit gilt für D^* *

$$D^* = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_B^B + H^W}{k \cdot T}\right) \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (\text{l})$$

D_0 hängt, wie sich durch eine kinetische Ableitung zeigen läßt, mit der Gitterkonstante a , der Debye-Frequenz v_D und den Aktivierungsentropien für die Bildung (ΔS_B^B) und die Wanderung (ΔS^W) der Leerstellen zusammen [1]:

$$D_0 = a^2 \cdot \alpha \cdot v_D \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_B^B + \Delta S^W}{k}\right) \quad (\text{m})$$

α ist ein Faktor, der im kubisch flächenzentrierten und raumzentrierten Gitter etwa 1 beträgt. Nimmt man an, daß die Aktivierungsentropien lediglich von elastischen Verspannungen in der Nähe des springenden Atoms herühren, so gilt [19]:

$$\frac{\Delta S_B^B + \Delta S^W}{k} = \frac{\lambda \cdot (H_B^B + H^W)}{T_s} \cdot \frac{d \lg \mu_s}{d \left(\frac{T}{T_s} \right)} \quad (\text{n})$$

Dabei ist λ eine empirische Konstante (für kubisch flächenzentrierte Metalle: 0,55, für kubisch raumzentrierte: 1), μ_s der Schubmodul und T_s die Schmelztemperatur.

[18] W. Seith u. Th. Heumann: Diffusion in Metallen. Springer, Heidelberg 1955.

[19] C. Wert u. C. Zener, Physic. Rev. 76, 1169 (1949).

Tabelle 4. Diffusionsdaten sowie Wanderungs- und Bildungsenergien von Leerstellen in kubisch raumzentrierten und anderen Metallen [20].

Metall	D_0 (exp.) [cm ² /sec]	D_0 (ber.) [cm ² /sec]	Q (exp.) [eV] ([kcal/Mol])	Lit.
α -Fe ferrom.	2,0	8,7	2,6 (60,0)	[41]
α -Fe param.	1,9	8,7	2,48 (57,2)	[41]
Cr	0,0001		2,28 (52,7)	[42]
β -Ti			1,75—1,95 (40—45)	[43]
β -Zr	0,00024		1,31 (30,1)	[44]
Nb	12,4		4,6 (105)	[45]
W[a]	0,54		5,3 (120,5)	[46, 47]
γ -U	0,023		1,22 (28,5)	[48]
Mg // [b]	1,0	1,12	1,4 (32,2)	[49]
Mg [c]	1,5	0,26	1,41 (32,5)	[49]
Zn //	0,13	0,05	0,95 (21,8)	[50]
Zn [c]	0,58	0,25	1,05 (24,3)	[50]
Cd //	0,05	0,03	0,79 (18,2)	[50]
Cd [c]	0,10	0,13	0,85 (19,7)	[50]
In //	2,7		0,81 (18,7)	[51]
In [c]	3,7		0,81 (18,7)	[51]
Tl //	0,40		0,99 (22,9)	[52]
Tl [c]	0,40		0,98 (22,6)	[52]
α -U	0,002		1,74 (40,0)	[53]
Sn // [d]	8,2		1,11 (24,6)	[54, 55]
Sn [c]	1,4		1,01 (23,3)	[54]

[a] H^W (exp.) = 1,7 eV (39,2 kcal/Mol).

[b] // = Diffusionsrichtung parallel zur c-Achse.

[c] [c] = Diffusionsrichtung senkrecht zur c-Achse.

[d] H_B^B (exp.) = 0,51 eV (12,0 kcal/Mol); H^W (exp.) = 0,68 eV (15,9 kcal/Mol).

[20] Einige Werte sind Tabelle III von D. Lazarus, Solid State Physics 10, 116 (1960), entnommen.

[21] A. N. Naumov u. G. Ya. Ryskin, Z. techn. Physik (russ.) 29, 189 (1959).

[22] D. K. C. MacDonald: Reports of the Conference on Defects in Crystalline Solids 1954. Physical Soc., London 1955, S. 383.

[23] H. H. Nachtrieb, E. Catalano u. J. A. Weil, J. chem. Physics 20, 1185 (1952).

[24] F. J. Bradshaw u. S. Pearson, Proc. physic. Soc. 69, 441 (1956).

[25] A. Kuper, H. Letaw, L. Slifkin, E. Sonder u. C. Tomizuka, Physic. Rev. 96, 1224 (1954); 98, 1870 (1955).

[26] W. Schüle, A. Seeger, F. Ramsteiner, D. Schumacher u. K. King, Z. Naturforsch. 16a, 323 (1961).

[27] C. T. Tomizuka u. E. Sonder, Physic. Rev. 103, 1182 (1956).

[28] S. D. Gertsiken u. N. N. Nowikow, Metallphysik u. Metallkunde (russ.) 9, 224 (1960).

[29] S. M. Makin, A. H. Rowe u. A. D. LeClaire, Proc. physic. Soc. 70, 545 (1957).

(Fortsetzung der Fußnoten s. S. 314)

Stofftransport in Mischphasen

Die Behandlung des Stofftransports in Mischphasen soll auf den praktisch wichtigsten Fall der Zweikomponentensysteme beschränkt bleiben. A und B in Abb. 6 sollen jetzt zwei verschiedene Metalle darstellen. In vielem bleiben die Verhältnisse ähnlich wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben; zwei Dinge sind aber grundsätzlich anders:

- Zwischen den beiden Partnern sind jetzt chemische Kräfte wirksam (Bindungs- oder Abstoßungskräfte)
- Der Energiebedarf für einen Platzwechsel Leerstelle-Atomsorte A ist ein anderer als für einen Platzwechsel Leerstelle-Atomsorte B. Das bedeutet, daß jede der beiden Komponenten eine andere Beweglichkeit und damit wegen Gl. (i) einen anderen Diffusionskoeffizienten hat. Punkt a) läßt sich berücksichtigen, wenn man von Gl. (e) und (k) ausgeht und $J_i = w_i \cdot N_i$ einsetzt.

$$J_i = - \frac{D_i^*}{f_i} \cdot \frac{dN_i}{dx} \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln N_i} \quad [\text{cm/sec}] \quad (o)$$

Ein Vergleich mit Gl. (i) zeigt, daß sich keine grundsätzliche Änderung ergibt, da $\partial \ln a_i / \partial \ln N_i$ nur eine Korrektur darstellt, die im Fall von Bindungskräften zwi-

- [30] J. E. Bauerle u. J. S. Koehler, Physic. Rev. Letters 2, 145 (1959).
- [31] F. S. Buffington, K. Hirano u. M. Cohen, Acta metallurg. 5, 434 (1961).
- [32] H. W. Mead u. C. E. Birchenall, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 203, 994 (1953).
- [33] A. Messner, R. Benson u. J. E. Dorn, Amer. Soc. Metals Preprint (1960).
- [34] R. Feder u. A. S. Nowick, Physic. Rev. 109, 1959 (1958).
- [35] R. O. Simmons u. R. W. Balluffi, Physic. Rev. 117, 52, 62 (1960).
- [36] W. DeSorbo u. D. Turnbull, Physic. Rev. 115, 560 (1959).
- [37] A. S. Nowick, J. appl. Physics 22, 1182 (1951).
- [38] G. L. Bacchella, E. Germagnoli u. S. Granata, J. appl. Physics 30, 748 (1959).
- [39] G. V. Kidson u. R. Ross: Radioisotopes in Scientific Research. Pergamon Press, London 1957, Bd. 1, S. 185.
- [40] R. E. Hoffman, F. W. Pikus u. R. A. Ward, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 206, 483 (1956).
- [41] F. S. Buffington, K. Hirano u. M. Cohen, Acta metallurg. 5, 434 (1961).
- [42] H. W. Paxton u. E. G. Gondolf, Arch. Eisenhüttenwes. 30, 55 (1959).
- [43] R. F. Peart u. D. H. Tomlin, Acta metallurg. 10, 123 (1962).
- [44] G. Kidson u. J. McGurn, Canad. J. Physics 39, 1146 (1961).
- [45] R. Resnick u. L. S. Castelman, Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 218, 307 (1960).
- [46] W. Danneberg, Metall 15, 977 (1961).
- [47] L. A. Neimark u. R. A. Swalin, Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 218, 82 (1960).
- [48] S. J. Rothman, L. T. Lloyd u. A. I. Harkness, Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 218, 605 (1960).
- [49] P. G. Shewmon, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 206, 918 (1956).
- [50] G. A. Shirn, E. S. Wajada u. H. B. Huntington, Acta metallurg. 1, 513 (1953).
- [51] J. E. Dickey, Acta metallurg. 7, 350 (1959).
- [52] G. A. Shirn, Acta metallurg. 3, 87 (1955).
- [53] Y. Adda, A. Kiroonenko u. Cl. Mairy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 253, 445 (1961).
- [54] J. D. Meakin u. E. Klokholm, Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 218, 463 (1960).
- [55] W. DeSorbo, Physics. Chem. Solids 15, 7 (1960).

schen beiden Legierungspartnern größer als eins, im Fall von Abstoßungskräften kleiner als eins wird. Sie verschwindet übrigens nicht nur bei einer idealen Mischung, sondern auch schon, wenn nur das Henrysche Gesetz erfüllt ist. Außerdem ist die Korrektur auf Grund der Duhem-Margulesschen Beziehung für beide Partner gleich. Das Vorhandensein chemischer Kräfte bedingt außerdem, daß der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig wird.

Wesentlich einschneidender ist die Bedeutung der verschiedenen Beweglichkeit beider Komponenten. Wegen $\partial \ln a_1 / \partial \ln N_1 = \partial \ln a_2 / \partial \ln N_2$ ist die treibende Kraft für beide Komponenten dem Betrage nach gleich, aber wegen der verschiedenen Richtung des Konzentrationsgefälles entgegengerichtet. Eine unterschiedliche Beweglichkeit beider Partner bedingt damit unter allen Umständen verschiedene große Materieströme in beiden Richtungen (Abb. 7a). Jedem Sprung eines Atoms entspricht die Wanderung einer Leerstelle in entgegengesetzter Richtung. Auf die Leerstellen übertragen bedeutet die ungleiche Beweglichkeit der beiden Komponenten also, daß auch ein Leerstellenstrom fließt (in Abb. 7a von rechts nach links), ohne daß auf die Leerstellen

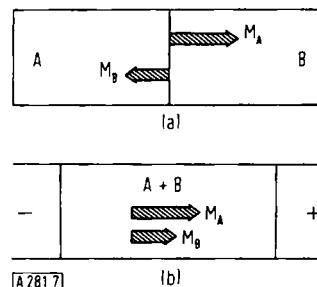


Abb. 7. Materieströme M_A und M_B (a) bei der isothermen Diffusion von A in B und (b) bei der elektrolytischen Überführung in einer Legierung AB.

selber eine treibende Kraft wirkt. Die Folge wurde bereits bei einem Reinmetall beschrieben: In der einen Hälfte der Probe heißen Leerstellen aus, die Probe wird kürzer und gegebenenfalls dünner. In der anderen Hälfte werden Leerstellen neu gebildet, die Probe wird länger und gegebenenfalls dicker (Kirkendall-Effekt) [56]. Aus Abb. 6 entnimmt man, daß der Austausch zwischen A- und B-Atomen zunächst nur in der Nähe der Trennungsebene stattfindet und erst im Laufe der Zeit weiter entfernt liegende Probenbereiche erfaßt. Die Dimensionsänderungen äußern sich insbesondere in einer Verschiebung der ursprünglichen Trennungsebene relativ zum unveränderten Probenrand, sowie in der Bildung eines Wulstes auf der einen und einer Einschnürung auf der anderen Seite (Abb. 8), die häufig von einer Lochzone begleitet ist. Hier haben sich Leerstellen, statt sich mit dem Gitter ins Gleichgewicht zu setzen, zusammengelagert, so daß im Lauf der Zeit makroskopisch sichtbare Löcher entstanden sind [57].

Auch bei der elektrolytischen Überführung wirkt sich die verschiedene Beweglichkeit der beiden Komponenten aus, allerdings in anderer Weise. In Abb. 7b besteht

[56] A. D. Smigelskas u. E. O. Kirkendall, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 171, 130 (1947).

[57] Th. Heumann u. A. Kottmann, Z. Metallkunde 44, 139 (1953).

die Probe aus einer homogenen Legierung von A und B. Außerdem soll die ganze Probe eine einheitliche Temperatur haben. Treibende Kraft kann dann nur ein elektrisches Feld sein. Sie ist in der Regel für beide Partner

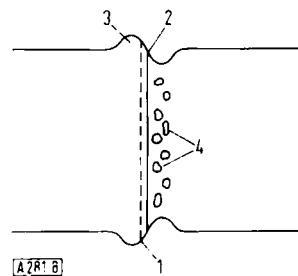


Abb. 8. Schematische Darstellung der Auswirkung des Kirkendall-Effekts bei der isothermen Diffusion.

- 1 Schweißebene vor dem Versuch.
- 2 Schweißebene nach dem Versuch.
- 3 Wulst.
- 4 Löcher.

wegen der unterschiedlichen Größe von $(z_i \cdot \zeta + Z_i)$ verschieden groß, in metallischen Systemen aber meist gleichgerichtet. Dann wandern beide Komponenten in eine Richtung, wobei die ungleiche Beweglichkeit dazu führt, daß der Anteil der Komponenten am gemeinsamen Massenstrom verschieden groß ist. Dieser Strom, dem wiederum ein gleichgroßer Leerstellenstrom in entgegengesetzter Richtung entspricht, führt über den bereits beschriebenen Mechanismus zu Dimensionsänderungen, die viel größer als bei der isothermen Diffusion sein können. Sie sind dort die Folge der Differenz zweier Massenströme, hier entstehen sie durch deren Summe. Die ungleiche Aufteilung des gemeinsamen Materiestromes ergibt zusätzlich eine Entmischung, die sich an den Probenenden auswirkt [58].

Beispielsweise zeigt die β -Phase (eine β -Messingphase) im System Cu/Al eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Beweglichkeit als Kupfer. Elektrolysiert man diese Phase zwischen Kupferelektroden, so liegt praktisch der

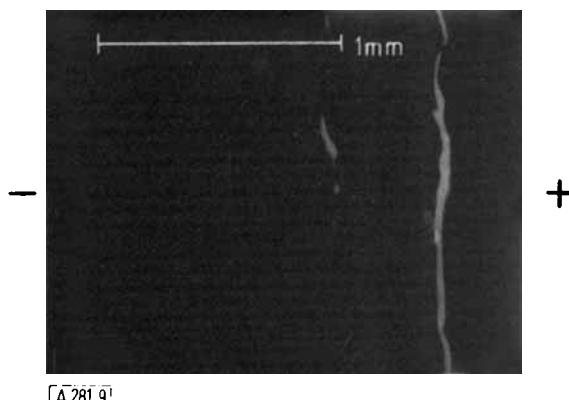


Abb. 9. Dimensionsänderung durch elektrolytische Überführung. Eingerußte Probe nach Durchfluß von 17 Faraday bei 895 °C. Aus [59]. Links: β -Cu Al. Heller Streifen: Neue Gitterebenen. Rechts: Cu.

[58] H. G. Feller, H. Wever u. Chr. Wilk, Z. Naturforsch., im Druck.

[59] W. Seith u. H. Wever, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 891 (1953).

Fall von Abb. 7b vor: Materie wird nur innerhalb der Phasengrenze gegen Kupfer oder dem sich aus Cu und der Legierung bildenden Mischkristall entspricht der in Abb. 7b dargestellten Proben grenze. Abb. 9 zeigt das Ergebnis eines solchen Elektrolyseversuchs. Die Probe war vor dem Versuch mit Ruß überzogen worden. Wegen des gemeinsamen Materietransports zur Anode entstehen dort an der Grenze Phase-Kupfer neue Gitterebenen. Als Folge reißt die Rußschicht auf.

Die Verhältnisse bei der elektrolytischen Überführung ähneln denen bei der Thermodiffusion, nur mit der Komplikation, daß sich bei dieser sowohl treibende Kraft als auch Beweglichkeit entlang der Probe ändern. Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse bei einer symmetrischen Temperaturverteilung, wie man sie etwa beim Aufheizen durch direkten Durchgang von Wechselstrom erhält. Abb. 10a zeigt die Temperaturverteilung und

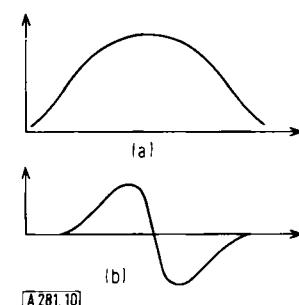


Abb. 10. Temperaturverteilung (a) und Markierungswanderung (b) bei der Thermodiffusion in einer einheitlichen Probe. Ordinaten: (a) Temperatur (b) Änderung des Abstands zwischen einer wandernden und einer (im unveränderten Probenteil) feststehenden Markierung. Abszisse: Ortskoordinate.

Abb. 10b die in einem solchen Fall auftretenden Längenänderungen. In den kalten Probenteilen ist die Wanderung einer Markierung unmeßbar klein, in der Probenmitte hat die Beweglichkeit der Gitterbestandteile zwar einen Maximalwert, aber hier verschwindet die treibende Kraft (das Temperaturgefälle ist Null).

Häufig erleiden Legierungen (auch Reinmetalle) bei höheren Temperaturen eine Umwandlung: Die bei Zimmertemperatur einphasigen Proben können im Temperaturgefälle mehrphasig werden. An der Phasengrenze ändert sich die Beweglichkeit der Gitterbestandteile sprunghaft. Die gleiche treibende Kraft ruft daher rechts

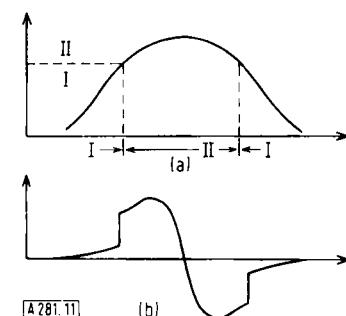


Abb. 11. Temperaturverteilung (a) und Markierungswanderung (b) bei der Thermodiffusion in einer aus zwei Phasen (I und II) bestehenden Probe. Ordinate und Abszisse siehe Legende zu Abb. 7.

und links der Phasengrenze sehr unterschiedliche Wirkungen hervor, und an der Phasengrenze ergibt sich ein Sprung in der Längenänderung des Probekörpers (Abb. 11). Die dargestellten Verhältnisse entsprechen dem Idealfall, daß an allen Stellen der Probe die Störung des thermischen Fehlordnungsgleichgewichtes durch den Transportvorgang vernachlässigbar klein bleibt. Das ist nicht immer erfüllt [58].

Die Thermodiffusion bedingt nicht nur Längen- sondern auch Konzentrationsänderungen. Abb. 12 zeigt, wie

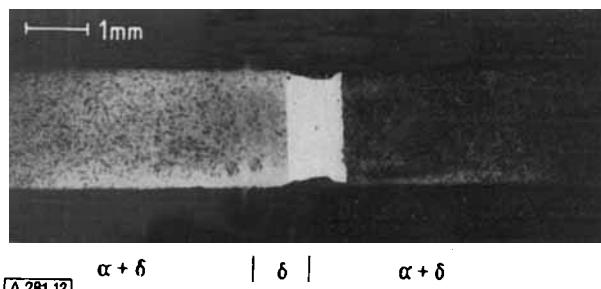


Abb. 12. Konzentrations- und Dimensionsänderung einer Cu-Sn-Legierung durch Thermodiffusion. Versuchsdauer 70 Std., mittleres Temperaturgefälle $300^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, von links nach rechts steigende Temperatur. Links und rechts: $\alpha + \delta$ -Phase. Mitte: δ -Phase.

sich eine zu Versuchsbeginn völlig einheitliche Probe einer Cu-Sn-Legierung mit 29 Gew.-% Sn, die ein eutektoides Gefüge aufweist ($\alpha + \delta$ -Phase), durch Glühen im Temperaturgefälle verändert [58]. Nach dem Versuch besteht ein schmaler Streifen, der auf etwa 570°C erhitzt war, aus der reinen δ -Phase (Cu mit 32,55 Gew.-% Sn). In diesem Probenbereich treten auch Dimensionsänderungen quer zur Richtung der treibenden Kraft auf. Sie können nicht durch Dichteänderungen erklärt werden, da der Dichteunterschied zwischen reiner Phase und heterogener Legierung klein ist.

Um eine Übersicht zu geben, fassen wir die Verhältnisse beim Stofftransport in metallischen Zweistoffsysteinen zusammen:

Die treibenden Kräfte auf beide Partner sind bei der *isothermen Diffusion* dem Betrage nach gleich, aber entgegengerichtet. Sie sind abhängig von der Ortskoordinate und von der Zeit (\sqrt{t} -Gesetz). Bei gleicher Beweglichkeit beider Partner, z.B. Ringtausch, ergeben sich nur Konzentrations-, aber keine Dimensionsänderungen.

Bei der *elektrolytischen Überführung* sind die treibenden Kräfte auf beide Partner dem Betrage nach verschieden, denn sie hängen vom Streuquerschnitt für die Leitungselektronen und der effektiven Ladung ab. Die Kräfte sind gleichgerichtet, wenn die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen und nicht die Feldkraft den größeren Teil der treibenden Kraft ausmacht. Sie hängen nur dann von der Ortskoordinate ab, wenn sich entweder die Konzentration oder die Temperatur längs der Probe än-

dert. Bei gleicher Beweglichkeit beider Partner sind sowohl Dimensions- als auch Konzentrationsänderungen möglich.

Bei der *Thermodiffusion* sind die treibenden Kräfte auf beide Partner dem Betrage nach verschieden (abhängig von der Größe der Transportwärmen). Die Kräfte sind wahrscheinlich gleich- oder entgegengerichtet, je nach Vorzeichen der Transportwärmen, und nur von der Ortskoordinate abhängig (lineares Zeitgesetz). Bei gleicher Beweglichkeit beider Partner sind sowohl Dimensions- als auch Konzentrationsänderungen möglich.

Praktische Bedeutung

In der Praxis haben Transportvorgänge in Metallen und Legierungen mannigfache Bedeutung. Beispielsweise lassen sich manche Metalle bei höheren Temperaturen durch einfaches Aufeinanderpressen miteinander verschweißen. Diese Verbindung kommt durch einen Stoffaustausch über die Grenzflächen hinweg zustande. Eine wichtige Anwendung dieses Vorgangs ist das Plättieren, wie es etwa bei der Herstellung unserer Geldmünzen angewendet wird: Eisen wird mit einer Kupfer- oder Messingauflage versehen. Bei einem solchen Plättievorgang kann die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit beider Partner zu Störungen führen. So wird ein dünner, palladiumplattierter Silberdraht innen hohl, weil das Silber schneller in das Palladium als das Palladium in das Silber diffundiert. Der gleiche Vorgang führt bei einem mit einer Kupferschicht überzogenen Zinkstab dazu, daß die Kupferschicht aufreißt und der Zinkstab innen porös wird. Auch hier wandert Zink schneller nach außen als Kupfer nach innen, aber es bilden sich zwischen Kupfer und Zink die Messingphasen, besonders stark die γ -Messingphase. Diese hat ein höheres spezifisches Volumen und bewirkt dadurch das Aufrüßen [60]. Auch der Vorgang des Sinterns ist nur durch einen Stoffaustausch in fester Phase möglich. Kompliziert geformte Metallteile, die sich durch Bearbeiten eines gegossenen Rohlings nur schwer herstellen lassen, werden heute häufig durch Sintern von Metallpulvern hergestellt.

Die Materiewanderung unter dem Einfluß des elektrischen Stromes oder eines Temperaturgefäßes ist noch so wenig bekannt und erforscht, daß über ihre praktische Bedeutung noch kein Urteil möglich ist. Den Verschleiß von Hartmetallmeißeln hat man jedoch durch diese Erscheinungen erklärt [61].

Eingegangen am 16. November 1962 [A 281]

[60] H. Bückle: Vortrag über Pulvermetallurgie I. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1953.

[61] Th. Hohenkamp u. Th. Heumann, Arch. Eisenhüttenwes. 33, 510 (1962).