

# Über das Nadelwachstum bei der Oxydation von Kupfer. I

Von LUDWIG ALBERT und WALTHER JAENICKE

Aus dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie und dem  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe  
(Z. Naturforsch. **14 a**, 1040—1046 [1959]; eingegangen am 10. August 1959)

Elektrolytkupferbleche werden bei  $300^{\circ}\text{C}$  und  $500^{\circ}\text{C}$  im Existenzbereich des CuO oxydiert. Die Oxydoberfläche wird elektronenmikroskopisch nach dem Kohleaufdampfverfahren von BRADLEY untersucht. Die Längenverteilung der entstandenen Oxydnadeln wird für verschiedene Oxydationszeiten stereoskopisch ermittelt. Sie läßt sich durch die mit der Nadellänge  $\lambda$  abklingende Exponentialfunktion

$$dN/N d\lambda = k e^{-k\lambda}$$

darstellen.  $k$  nimmt mit wachsender Versuchsdauer ab.

Die Form der Verteilung läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß das Nadelwachstum durch Inhibitionsvorgänge statistisch gestoppt wird. Die Keimbildungsgeschwindigkeit wird den je Zeiteinheit in der Schicht erzeugten Versetzungen proportional gesetzt. Diese entstehen durch mechanische Spannungen beim Schichtwachstum. Geschwindigkeitsbestimmend für das Nadelwachstum scheint Oberflächendiffusion zu sein. Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgesetz besitzen jedoch nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Form der Längenverteilung. Der exponentielle Abfall der Nadelzahl mit der Länge wird allein durch die Inhibitionsvorgänge bestimmt.

Das Auftreten von Nadeln während der Oxydation verschiedener Metalle ist bereits mehrfach beobachtet worden. Als wichtigstes Ergebnis darf dabei gelten, daß die Nadeln an der Spitze weiterwachsen, wobei das Material wahrscheinlich durch Oberflächendiffusion transportiert wird, falls ein Wachstum über die Dampfphase ausgeschlossen werden kann.

Dies ergibt sich z. B. daraus, daß bei Temperaturniedrigung der Nadeldurchmesser an der Spitze kontinuierlich abnimmt<sup>1</sup>, oder daß bei elektronenmikroskopischer Beobachtung die Wachstumsstellen in den meisten Fällen durch den dabei auftretenden Kohlefilm blockiert werden, während Nadeln, die nicht dem Elektronenstrahl ausgesetzt waren, bei erneuter Erhitzung ungehindert weiterzuwachsen pflegen<sup>2</sup>.

Wir haben in Fortsetzung unserer Untersuchungen über mechanische Spannungen bei der Oxydation von Metallen<sup>3</sup> das Entstehen und den Wachstumsverlauf von Kupferoxydnadeln elektronenmikroskopisch verfolgt und dabei versucht, das Auftreten der Nadeln mit dem Verlauf der Spannungen in Zusammenhang zu bringen und die gefundene Größenverteilung zu deuten.

## A. Experimentelles

Als Ausgangsmaterial dienten gewalzte Kupferbleche aus sehr reinem Elektrolytkupfer (ca. 99,998%) von  $50\text{ }\mu$  Dicke, 10 cm Länge und 1 cm Breite. Sie wurden entfettet und mit destilliertem Wasser gewaschen. Je

6 Proben konnten in Rohren aus hochschmelzendem Glas gleichzeitig in den koaxialen Bohrungen eines elektrisch geheizten Eisenzyinders oxydiert werden. Zuvor wurden die Bleche 30 min in  $\text{H}_2$  bei  $300 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  und  $500 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , der gleichen Temperatur wie für die späteren Oxydationsversuche, getempert, der Wasserstoff dann bis auf  $10^{-3}$  Torr abgepumpt und durch Luft von Atmosphärendruck ersetzt. Es wurde also im Existenzbereich des Kupferoxyds gearbeitet. Die Oxydation wurde durch Herausziehen der Rohre aus dem Ofen rasch gestoppt. Die Versuchszeiten lagen zwischen 1 und 90 min.

Die oxydierten Streifen wurden für die elektronenmikroskopische Beobachtung nach dem Verfahren von BRADLEY<sup>4</sup> schräg mit Kohle bedampft und die Kohlehülle von der Unterlage in einer Brom-Methanol-Mischung oder einer KCN-Lösung abgelöst. Von den Kohlehüllen der Oxydoberfläche wurden Stereo-Aufnahmen hergestellt, die Nadeln ausgezählt und ihre Länge ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die Länge einiger Nadeln aus der Länge ihrer Projektionen im Stereobild und dem Konvergenzwinkel berechnet<sup>5</sup>. Gleichzeitig wurde ein visuelles Verfahren angewandt, bei dem ein der Vergrößerung entsprechender Maßstab auf eins der Stereobilder in die Nähe der Nadel gelegt und die Nadellänge bei Betrachtung durch die Stereobrille abgeschätzt wurde. Dabei muß der Abstand der Stereobilder stets gleich gehalten werden. Bei einigen Nadeln wurden die so abgeschätzten Längen mit den berechneten verglichen, wobei die Abschätzung vor

<sup>1</sup> G. PFEFFERKORN, Naturw. **40**, 551 [1953]; Z. wiss. Mikroskopie **62**, 109 [1954]; Z. Metallkunde **46**, 204 [1955].

<sup>2</sup> R. TAKAGI, J. Phys. Soc., Japan **12**, 1212 [1957].

<sup>3</sup> W. JAENICKE u. S. LEISTIKOW, Z. Phys. Chem., N.F. **15**, 175 [1958].

<sup>4</sup> D. E. BRADLEY, Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65, 96 [1954].

<sup>5</sup> S. LEISEGANG, in Handbuch der Physik XXXIII, S. 521. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der Messung vorgenommen wurde, um Selbsttäuschungen auszuschließen. Beide Methoden ergaben Übereinstimmung innerhalb etwa  $\pm 15\%$ . Dies ließ es berechtigt erscheinen, die Nadelverteilung nach dem schneller zum Ziel führenden, wenn auch ungenauerem visuellen Verfahren zu gewinnen. Da aber der Konvergenzwinkel bei dem benutzten Elektronenmikroskop (Siemens UM 100) nicht genau gemessen werden kann, sind die Fehlergrenzen sicher etwas größer (schätzungsweise  $\pm 20\%$ ).

Für die stereoskopische Längenbestimmung sind Aufdampfverfahren wie das von BRADLEY sehr geeignet. Gleichzeitig geben sie die Oberflächenbeschaffenheit besonders deutlich wieder.

## B. Resultate

### 1. Versuche bei 500 °C

Abb. 1\* zeigt die Oberfläche des getemperten Kupfers vor der Oxydation. In Abb. 2 und 3 sind Stereoaufnahmen der Oxydoberfläche nach 1 und 30 min Versuchszeit wiedergegeben, in Abb. 4 die Kupferoxyduloberfläche, die sich nach 90 min unter dem Oxyd gebildet hat (das Kupferoxyd lässt sich unter den angewandten Versuchsbedingungen nach dem Abkühlen schon durch Klopfen entfernen und so das Kupferoxydul freilegen<sup>6</sup>). Schon nach 1 min unterscheidet sich die Oberflächenstruktur stark von der bis auf Walzspuren glatten Metalloberfläche und ändert sich mit wachsender Versuchszeit nicht mehr wesentlich. Nadeln treten bereits nach 1 min Oxydationszeit auf.

Häufig sind die Nadeln unten dicker als oben, obwohl die Versuchstemperatur konstant blieb. Dies ist besonders der Fall bei Nadeln mit nicht rundem Querschnitt. Einige Nadeln machen den Eindruck, als ob sie aus einem Bündel von verschiedenen langen Fasern beständen, bei anderen dagegen scheint die Verjüngung kontinuierlich zu erfolgen. Zuweilen werden auch Blättchen beobachtet.

Auf einigen Bildern sind oft längere Nadeln gekrümmt. Wir halten diese Erscheinung für präparationsbedingt, nämlich verursacht durch das Ablösen und Waschen der aufgedampften Kohlehäutchen<sup>7</sup>.

\* Abb. 1 bis 4 und Abb. 6 bis 7 auf Tafel S. 1038 b, c.

<sup>6</sup> R. F. TYLECOTE, J. Inst. Met. 81, 681 [1953].

<sup>7</sup> PFEFFERKORN, der das Oxydnadel-Wachstum ohne Abdruckmethoden elektronenmikroskopisch untersuchte, beobachtete ebenfalls gebogene Nadeln<sup>1</sup>. Er schreibt die Krümmung der Nadeln der bei hoher Objekt-Temperatur im Mikroskop reduzierenden Wirkung des Kohlefilms zu, welcher sich während der Elektronenbestrahlung bildet.

Werden die Nadeln nach Größenklassen ohne Rücksicht auf ihre Durchmesser geordnet, so ergeben sich für die verschiedenen Versuchszeiten Verteilungskurven, wie sie in Abb. 5 dargestellt sind. Die Kurven sind auf stets gleiche Gesamtzahl normiert. Es ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß zu jeder Versuchszeit die kürzesten Nadeln überwiegen. Die Form der Verteilung lässt sich in allen Fällen trotz der Streuung der Meßpunkte gut durch eine mit der Nadelänge abklingende Exponentialfunktion darstellen, wobei die Abklingkonstante mit wachsender Versuchsdauer abnimmt. Wie man aus Abb. 5 ersieht, wird die Streuung der Meßpunkte mit zunehmender Nadelänge größer, da die zur Auswertung zur Verfügung stehende Nadelzahl hier sehr klein wird.

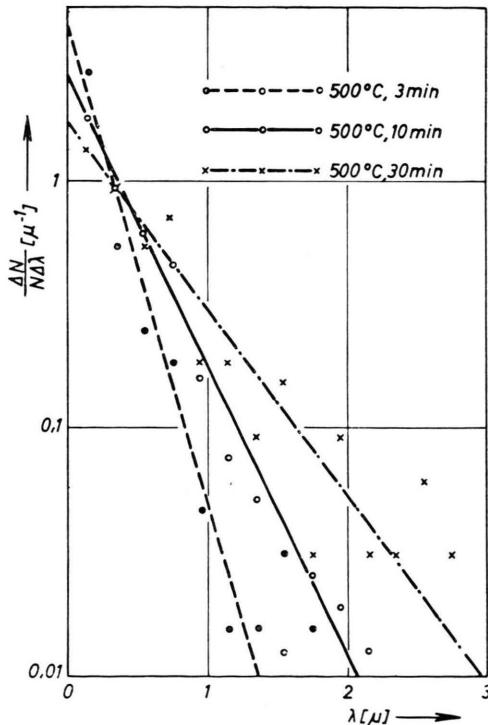


Abb. 5. Häufigkeit der Oxydnadeln in Abhängigkeit von ihrer Länge bei 500 °C und verschiedenen Oxydationszeiten in halblogarithmischer Darstellung. Ausgewertete Nadelzahlen: 3 min:  $\approx 300$ ; 10 min:  $\approx 800$ ; 30 min:  $\approx 180$ , s. Anm.<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Die kleinsten, nicht sicher als Nadeln identifizierbaren Gebilde wurden nicht mitgezählt. Wird die Längenverteilung durch die gezählte Nadelzahl  $N$  dividiert, so ist deshalb der Flächeninhalt  $f$  unter der Ausgleichsgeraden durch die Verteilung größer als 1. Zur Normierung wurden alle Ordinatenwerte mit dem Faktor  $1/f$  multipliziert, der sich ergibt, wenn man die Ausgleichsgerade parallel verschiebt, bis der Ordinatenabschnitt gleich der Steigung ist.

Die auf den elektronenmikroskopischen Bildern als abgebrochen erkennbaren Nadeln wurden bei der Auswertung nur dann mitgezählt, wenn sie einwandfrei stehengebliebenen Stümpfen zugeordnet werden konnten. Die abgebrochenen Nadeln gehörten stets zu den längsten überhaupt vorkommenden; ihre Zahl war vergleichbar mit der Zahl der gefundenen Stümpfe. Der exponentielle Abfall der Längenverteilung, der nur an Hand der kürzeren Nadeln beurteilt werden kann, wird also nicht durch das Abbrechen der Nadeln verursacht.

## 2. Versuche bei 300 °C

Bei 300 °C bildet sich schon nach weniger als 1 min eine körnige Deckschicht, deren Oberfläche über die gesamte Versuchszeit ziemlich gleich bleibt. Abb. 6 zeigt eine Stereoaufnahme nach 1 min. Aus dieser Fläche beginnen langsam Nadeln zu wachsen (Abb. 7, 30 min Versuchsdauer), deren Zahl mit der Versuchszeit angenähert linear zunimmt. Ob der Untergrund während der angewandten Versuchsdauer aus Kupferoxydul besteht und nur die Nadeln aus Kupferoxyd, wie die Untersuchung von GOSWAMI und TREHAN<sup>9</sup> nahegelegt, ist noch nicht untersucht. Wahrscheinlich liegt jedoch anfangs eine sehr dünne, sauerstoffreiche Oberfläche vor, die nicht unbedingt eine eigene Phase bilden muß, aus der dann die Oxydnadeln herauswachsen. Die Flächendichte der Nadeln als Funktion der Versuchszeit und (ungefährer) Schichtdicke<sup>3</sup> ist in Tab. 1 wiedergegeben. Bei 300 °C ist die Flächendichte größer als bei 500 °C. In Spalte 7 sind nur die deutlich erkennbaren Nadeln gezählt, in Spalte 8 auch die nicht sicher als Nadeln identifizierbaren Erhebungen.

Eine Verteilungskurve läßt sich nicht aufzeichnen, da höchstens 3 Größenklassen unterscheidbar sind. Es steht jedoch fest, daß auch hier wie in den Versuchen bei 500 °C die kleinsten Nadeln am zahlreichsten sind.

Die Dicke der Nadeln ist nur wenig variabel. Sie kann wegen des angewandten Abdruckverfahrens nur ungenau angegeben werden, da die Dicke der Kohlehaut in der Größenordnung der Nadeldicke liegt. Die scheinbare Dicke liegt bei 30 bis 40 mμ, die wahre Dicke dürfte weniger als die Hälfte betragen.

## C. Diskussion

Um das Verständnis des Folgenden zu erleichtern, seien zunächst in Tab. 2 die benutzten Symbole definiert.

### 1. Zur Wachstumsdauer der Nadeln

Würden alle zu irgendeinem Zeitpunkt während der Oxydation entstehenden Nadeln bis zum Ende der Versuchsdauer nach einem Gesetz  $\lambda = f(\tau)$  wachsen, so wäre die Länge der Nadeln ein Maß für ihr Alter. Die gefundene Verteilungskurve würde dann zu dem Schluß führen, daß die Zahl  $dn_0/dt$  der je Zeiteinheit gebildeten Nadeln so stark zunehmen müßte, daß die Gesamtzahlen  $N$  mit den gewählten Versuchszeiten  $T$  um Größenordnungen wachsen sollten, wie in Abschnitt D. 2 gezeigt wird. Bei linearem Wachstum ( $\lambda \sim \tau$ ) müßte z. B.  $dn_0/dt$  exponentiell zunehmen.

Wie die Zählungen zeigen, steigt die Nadelzahl  $N$  jedoch nur wenig mit der Versuchsdauer. Hieraus

1	2	3	4	5	6	7	8
$T$ [min]	$\delta$ [μ]	Zahl der nicht sicher als Nadeln erkennbaren Gebilde (meistens $< 0,1 \mu$ )	Nadelzahl $\Delta N_1$ für $\lambda < 1/8 \mu$	Nadelzahl $\Delta N_2$ für $\lambda = 1/8 \mu$ bis $3/8 \mu$	Nadelzahl $\Delta N_3$ für $\lambda = 3/8 \mu$ bis $5/8 \mu$	$N_{\text{gesamt}}$ Summe der Spalten 4 bis 6	$N_{\text{gesamt}}$ Summe der Spalten 3 bis 6
1	0,06	160	8	—	—	8	168
3	0,14	359	116	5	—	121	480
5	0,2	473	169	7	—	176	649
10	0,3	758	1090	79	—	1169	1927
30	0,4	357	1480	707	66	2253	2610

Tab. 1. Flächendichte der Kupferoxydnadeln bei 300 °C (Zahl der Nadeln pro  $100 \mu^2$ ) in Abhängigkeit von Versuchszeit  $T$ , (ungefährer) Schichtdicke  $\delta$  und Nadellänge  $\lambda$ .

<sup>9</sup> A. GOSWAMI u. Y. N. TREHAN, Trans. Faraday Soc. **52**, 358 [1956].

läßt sich schließen, daß kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Entstehungszeitpunkt der Nadel und ihrer Länge im Augenblick der Beobachtung existiert. Es muß einen Vorgang geben, der das Nadelwachstum statistisch stoppt, so daß zwischen Wachstumsdauer und Alter der Nadeln unterschieden werden muß. Die Nadeln werden also im allgemeinen nicht bis zum Ende der Versuchszeit wachsen, die gefundene Nadellänge gibt somit lediglich das Mindestalter der Nadel an. Dann wird es auch möglich, daß die gleichzeitig mit den Nadeln wachsende kompakte Schicht solche Nadeln zudeckt, die nur geringe Länge erreicht haben. In diesem Fall beobachtet man weniger Nadeln als entstanden sind. Bei dauernd wachsenden Nadeln könnte das gleichzeitige Wachstum der Oxydschicht dagegen nur die effektive Nadellänge verringern, nicht aber ihre Zahl.

In der vorliegenden Arbeit soll vom Einfluß des Schichtwachstums auf Längenverteilung und Nadelzahl abgesehen werden. Es wird also zunächst nicht zwischen  $L$ ,  $l$  und  $\lambda$  (vgl. Tab. 2) unterschieden. Diese Vereinfachung wird in einer zweiten Veröffentlichung fallen gelassen.

$T$  = Oxydationsdauer der Probe (Versuchszeit),  
 $t$  = laufende Zeit, vom Versuchsbeginn an gerechnet,  
 $\tau$  = laufende Zeit, vom Entstehungszeitpunkt der Nadel an bis zum Ende des Längenwachstums gerechnet,  
 $L$  = beobachtete Nadellänge nach Abschluß des Versuchs,  
 $l$  = während des Nadelwachstums über die gleichzeitig wachsende Oxydschicht hinausragende Nadellänge,  
 $\lambda$  = Nadellänge, vom Entstehungsort aus gerechnet, welcher durch Schichtwachstum zudeckt wird,  
 $\delta$  = Oxydschichtdicke zur Zeit  $t$  bzw.  $t+\tau$ ,  
 $N$  = Gesamtzahl der nach Abschluß des Versuchs beobachteten Nadeln auf einer Fläche  $F$  der Oxydschicht,  
 $dn_0$  = Zahl der zur Zeit  $t$  im Zeitelement  $dt$  entstehenden Nadeln,  
 $dn$  = Zahl der Nadeln, die zur Zeit  $t$  im Zeitelement  $dt$  entstanden sind und zur Zeit  $t+\tau$  noch weiterwachsen,  
 $q$  = Nadelquerschnitt,  
 $s$  = Nadelumfang.

Tab. 2. Verwendete Bezeichnungen.

Um den beobachteten, ungefähr exponentiellen Abfall der Verteilung quantitativ zu verstehen, muß für den Stoppvorgang eine bestimmte Gesetzmäßigkeit angenommen werden: *Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Nadel ihr Längenwachstum beendet, muß unabhängig von ihrer jeweiligen Länge sein.* Es besteht somit eine formale Analogie zum radioaktiven Zerfall.

Von den zur Zeit  $t$  im Zeitelement  $dt$  entstehenden

$$dn_0 = f(t) dt \quad (1)$$

Nadeln werden also zu einer späteren Zeit  $t+\tau$  nur noch  $dn < dn_0$  weiterwachsen. Die Funktion  $f(t)$  wird in Abschnitt C.3 diskutiert.

Für die Zahl  $d[dn]$  der Nadeln, die bei Längen zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  ihr Wachstum beenden, muß der Ansatz

$$-d[dn] = k dn d\lambda \quad (2)$$

gelten, damit die berechnete Längenverteilung mit der beobachteten in Einklang steht.

Diese spontane Beendigung des Längenwachstums muß auf inhibierenden Effekten beruhen, über deren Natur aus den vorliegenden Versuchen nichts ausgesagt werden kann<sup>10</sup>. Als Ursache kommt z. B. die Anlagerung von Fremdstoffen an der Nadelspitze in Frage, oder das Verschwinden der Versetzung, die das Nadelwachstum ermöglicht.

## 2. Wachstumsgesetz der Nadeln

Der Materialtransport an die Spitze der Nadeln kann von ihrer Basis her durch Volumen- oder Oberflächendiffusion oder aus der Dampfphase erfolgen. Im letzten Fall schlägt sich die Substanz an der ganzen Nadeloberfläche nieder, wird jedoch nur am Nadelende eingebaut, so daß infolge des dadurch entstehenden Konzentrationsgefälles stets Kondensation und Oberflächendiffusion miteinander gekoppelt sind.

Ist die Volumendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, dann sollte sich ein parabolischer Zusammenhang zwischen Nadellänge  $\lambda$  und Zeit  $\tau$  ergeben, wenn der Nadelquerschnitt während des Längenwachstums konstant bleibt:

$$\lambda^2 = a_v^2 \tau \quad \text{oder} \quad \lambda = a_v \sqrt{\tau} \quad (3a)$$

Für geschwindigkeitsbestimmende Oberflächendiffusion bestimmt der Nadelumfang  $s$  den Diffusionsquerschnitt. Daher enthält die analoge Gleichung eine zusätzliche Abhängigkeit von  $s$  und Nadelquerschnitt  $q$

$$\lambda^2 = a_s^2 \cdot \frac{s}{q} \cdot \tau \quad (3b)$$

Die Konstanten  $a_v$  und  $a_s$  hängen vom Volumen- bzw. Oberflächendiffusionskoeffizienten ab.

Gesicherte experimentelle Ergebnisse über das Wachstumsgesetz scheinen noch nicht vorzuliegen. Dies röhrt vor allem daher, daß das Wachstum durch die elektronenmikroskopische Beobachtung gestört wird. Daher ist es nicht möglich, die Längenänderung bestimmter Nadeln direkt zu verfolgen.

TAKAGI<sup>2</sup> versuchte diese Schwierigkeit zu umgehen, indem er für jede Oxydationszeit die jeweils längsten Nadeln ausmaß. Er fand für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nadeln als Wachstumsgesetz  $\lambda_{\max} \sim T^{0.3}$ .

Der so gefundene Exponent ist jedoch sicher zu niedrig, denn auf Grund der im vorigen Abschnitt geschilderten Inhibitionsvorgänge wird es mit wachsenden Versuchszeiten immer unwahrscheinlicher, Nadeln zu finden, die vom Versuchsbeginn ab ununterbrochen gewachsen sind, so daß die zur Bestimmung des Wachstumsgesetzes auszuwertende Nadelzahl mit der Versuchsdauer außerordentlich zunehmen müßte. Schon aus den von TAKAGI veröffentlichten Kurven ergibt sich, daß die Meßwerte für kurze Oxydationszeiten auf Exponenten von etwa 0,5 führen. Jedenfalls ist eine sichere Aussage über die Wachstumsgeschwindigkeit am ehesten aus Messungen bei den kürzesten Versuchszeiten zu gewinnen.

Bei  $500^\circ\text{C}$  und  $T = 1 \text{ min}$  fanden wir als längste Nadel eine von  $1,8 \mu$  und bei  $T = 3 \text{ min}$  eine von  $3,5 \mu$  Länge. Beide Werte verhalten sich ungefähr wie die Wurzeln aus den Versuchszeiten, was für Volumen- oder Oberflächendiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Wachstum spricht. Sieht man  $1,8 \mu$  bzw.  $3,5 \mu$  als maximale Längen bei den betreffenden Versuchszeiten an, so folgt für

$$a_v \text{ bzw. } a_s \sqrt{s/q} = a \approx 2 \mu/\text{min}^{1/2}.$$

Dieser Wert ist als unterer Grenzwert zu betrachten. Bei Versuchszeiten von  $T > 3 \text{ min}$  waren die längsten Nadeln kleiner als  $2\sqrt{T} \mu/\text{min}^{1/2}$ . Falls der parabolische Zusammenhang zwischen Länge und Zeit zutrifft, zeigt diese Beobachtung wieder, daß die Wachstumszeit der Nadeln nur äußerst selten gleich der Versuchsdauer ist.

### 3. Zur Entstehungsursache der Nadeln

Die Form der Verteilungskurve und die mit der Zeit langsam zunehmende Nadelzahl beweisen, daß mit dem Aufhören des Wachstums bereits entstandener Nadeln eine ständige Bildung neuer Nadeln einhergeht. Wir nehmen an, daß die mechanischen Spannungen während der Schichtbildung Versetzungen erzeugen, die als Quelle für das Nadelwachstum dienen können. Solche Spannungen treten zunächst an der Phasengrenze Metall – Oxydschicht auf und röhren von der Unvereinbarkeit der Gitterdimensionen beider Stoffe her. Diese auf den Schichtquerschnitt bezogene Spannung sinkt mit wachsender

Schichtdicke rasch ab. Ständig neue Versetzungen im Innern der Schicht können jedoch dadurch erzeugt werden, daß bei der Oxydation dauernd Kupferoxyd an der Phasengrenze  $\text{Cu}_2\text{O} – \text{CuO}$  in  $\text{Cu}_2\text{O}$  umgewandelt wird. Dieser Vorgang scheint für die Nadelbildung bei  $500^\circ\text{C}$  der wichtigere zu sein. Wie die früheren Experimente<sup>3</sup> zeigen, ist nämlich bei dieser Temperatur die auf den Schichtquerschnitt wirkende Druckspannung annähernd unabhängig von der Schichtdicke. Es liegt daher nahe, hier die Zahl der insgesamt gebildeten Versetzungen als proportional zur Schichtdicke anzunehmen, d. h. ungefähr mit der Wurzel aus der Zeit wachsen zu lassen. Die Keimbildungsgeschwindigkeit  $dn_0/dt$  für das Nadelwachstum bei  $500^\circ\text{C}$  läßt sich also durch

$$dn_0/dt = f(t) = c/\sqrt{t} \quad (1 \text{ a})$$

darstellen.

Bei  $300^\circ\text{C}$  erwies sich der Spannungsverlauf während der Schichtbildung als wesentlich komplizierter. Das gleiche ist auch für die Keimbildungsfunktion  $f(t)$  zu erwarten.

Trotz des angenommenen Zusammenhangs zwischen Versetzungen und Nadelentstehung ist auf den Bildern keine Beziehung der Oberflächenstruktur des Oxyds zum Entstehungsort der Nadeln zu erkennen. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die wachsende Oxydschicht stets die Basis der Nadeln zudeckt.

## D. Berechnung der Längenverteilung

### 1. Längenverteilung unter vereinfachenden Voraussetzungen

Der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber wollen wir zunächst in erster Näherung mit lauter gleich dicken Nadeln rechnen und erst später (Teil II der Arbeit) den Einfluß einer Dickenverteilung und des Dickenwachstums auf die Längenverteilung diskutieren.

Der Inhibitionsfaktor  $k$  in Gl. (2) ist der Inhibitionswahrscheinlichkeit proportional. Wird die Inhibition durch Fremdstoffe verursacht, so ist  $k$  eine Funktion von deren Konzentration, die vorerst als zeitunabhängig angenommen werden soll. Dazu ist man berechtigt,

- Wenn die Zufuhr von Nadelsubstanz und Inhibitor zur Wachstumsstelle aus der Dampfphase erfolgt und die Partialdrücke zeitlich konstant sind, oder

b) wenn Nadelsubstanz *und* Inhibitor bei zeitlich konstanter Konzentration an der Schichtoberfläche bzw. am Fuß der Nadeln entweder durch Volumen- oder Oberflächendiffusion zur Wachstumsstelle transportiert werden. Verschiedene Diffusionskoeffizienten von Nadelsubstanz und Inhibitor spielen dabei keine Rolle, wie eine einfache Anwendung des Diffusionsgesetzes zeigt.

Zur Zeit  $t$  beginnt im Zeitelement  $dt$  die Nadelmenge  $dn_0$  ihr Wachstum mit der Länge  $\lambda = 0$ . Daraus können nach Erreichen der Länge  $\lambda$  noch  $dn$  Nadeln weiterwachsen. Diese Zahl  $dn$  ergibt sich als Funktion von  $\lambda$  durch Integration der Gl. (2) unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung  $dn = dn_0$  für  $\lambda = 0$  zu

$$dn = dn_0 \cdot e^{-k\lambda}.$$

$dn_0$  hängt nach Gl. (1) von der Zeit  $t$  ab. Mit dem speziellen Ansatz (1 a) erhält man

$$dn = \frac{c}{\sqrt{t}} e^{-k\lambda} dt. \quad (4)$$

Die Zahl  $|d[dn]|$  der Nadeln, welche zur Zeit  $t$  im Zeitelement  $dt$  entstehen und bei Längen zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  ihr Wachstum beenden, ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (4) in Gl. (2) :

$$|d[dn]| = k \frac{c}{\sqrt{t}} e^{-k\lambda} dt d\lambda. \quad (5)$$

Um alle  $dN$  Nadeln zu erfassen, die während der gesamten Oxydationsdauer  $T$  Längen zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  erreichen, muß Gl. (5) von  $t = 0$  bis  $t = T - \tau$  integriert werden, denn nur die Nadeln können überhaupt bis zur Länge  $\lambda = f(\tau)$  wachsen, die zur Zeit  $T - \tau$  oder früher entstehen. Außerdem muß noch die Anzahl der Nadeln hinzugefügt werden, welche zur Zeit  $T - \tau$  anfangen zu wachsen und zur Zeit  $T$  noch weiterwachsen könnten, wenn sie nicht durch Beendigung der Oxydation daran gehindert würden [Gl. (4) für  $t = T - \tau$  ]:

$$dN = k e^{-k\lambda} d\lambda \int_0^{T-\tau} \frac{c}{\sqrt{t}} dt + \frac{c}{\sqrt{T-\tau}} e^{-k\lambda} d\lambda. \quad (6)$$

Erfolgt das Oxydnnadelwachstum durch Diffusion längs der Nadeln, was auf Grund der in Abschnitt C.2 mitgeteilten Überlegungen der wahrscheinlichste Mechanismus sein dürfte, dann ist  $\tau = \lambda^2/a^2$  und  $dt = 2\lambda d\lambda/a^2$ . Dies gilt sowohl für Volumen- als auch für Oberflächendiffusion, da ja vorerst mit einheitlichem Nadelquerschnitt gerechnet wird. Die Längenverteilung der Nadeln ist dann

gegeben durch

$$\frac{dN}{d\lambda} = 2c e^{-k\lambda} \left( k \sqrt{T - \frac{\lambda^2}{a^2}} + \frac{\lambda}{a^2 \sqrt{T - \frac{\lambda^2}{a^2}}} \right). \quad (7)$$

Die Gesamtzahl  $N$  aller Nadeln, die während der Versuchszeit  $T$  entstehen, ergibt sich durch Integration der Gl. (1 a) :

$$N = \int_0^T \frac{c}{\sqrt{t}} dt = 2c \sqrt{T}. \quad (8)$$

Die Längenverteilungsfunktion  $dN/N d\lambda$  hat somit folgende Form:

$$\frac{dN}{N d\lambda} = e^{-k\lambda} \left( k \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{a^2 T}} + \frac{\lambda}{a^2 T \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{a^2 T}}} \right). \quad (9)$$

$a \sqrt{T}$  ist die maximale Nadelänge  $\lambda_{\max}$ . Sie wird nach diesem einfachen Modell von Nadeln erreicht, welche vom Versuchsbeginn an ununterbrochen bis zum Ende der Versuchszeit  $T$  wachsen, d. h. durch Inhibition nicht gestoppt werden. Für kleine  $\lambda$ , etwa  $\lambda \leq \frac{1}{2} \lambda_{\max}$ , lässt sich Gl. (9) mit sehr guter Näherung darstellen durch

$$\frac{dN}{N d\lambda} = k e^{-k\lambda}. \quad (10)$$

In halblogarithmischer Darstellung ist also die Verteilungskurve eine Gerade, was mit den beobachteten Verteilungskurven (Abb. 5), die sich über einen  $\lambda$ -Bereich von  $0 \leq \lambda \leq \frac{1}{2} \lambda_{\max}$  erstrecken, in Einklang steht. Nach Gl. (10) sollte diese Gerade unabhängig von der Versuchszeit  $T$  die gleiche Steigung  $-k$  besitzen und bei  $\lambda = 0$  die Ordinatenachse stets im gleichen Punkt  $\log(dN/N d\lambda) = \log k$  schneiden. Wie jedoch Abb. 5 zeigt, ist  $k$  ungefähr umgekehrt proportional der Wurzel aus der Versuchszeit  $T$ . Genauer gilt:

$$k T^{0.42} = \text{const.}$$

Dieser Befund deutet auf ein Abnehmen der Inhibition mit fortschreitender Zeit  $t$  hin. Darauf wird in Teil II dieser Arbeit eingegangen.

Für  $\lambda \rightarrow \lambda_{\max} = a \sqrt{T}$  geht nach Gl. (9)  $dN/N d\lambda \rightarrow \infty$ . Trotzdem ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Nadel die größtmögliche Länge  $\lambda_{\max}$  erreicht, außerordentlich gering, wie im folgenden gezeigt werden soll:

Mit  $x = \lambda/\lambda_{\max}$  und  $p = k \lambda_{\max}$  kann man Gl. (9)

umschreiben in

$$\frac{dN}{N dx} = e^{-px} \left( p \sqrt{1-x^2} + \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} \right). \quad (11)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $W$ , eine Nadel mit einer Länge zwischen  $\lambda_1 = x_1 \lambda_{\max}$  und  $\lambda_2 = x_2 \lambda_{\max}$  zu finden ( $x_2 > x_1$ ), ist dann gegeben durch

$$W = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dN}{N dx} dx = \int_{x_1}^{x_2} p e^{-px} \sqrt{1-x^2} dx + \int_{x_1}^{x_2} e^{-px} \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} dx.$$

Das zweite Integral auf der rechten Seite läßt sich durch partielle Integration umformen, und man erhält

$$W = e^{-px_1} \sqrt{1-x_1^2} - e^{-px_2} \sqrt{1-x_2^2}. \quad (12)$$

Wie man aus Abb. 5 entnehmen kann, liegen die  $p$ -Werte zwischen 15 und 20, wenn  $a \approx 2 \mu/\text{min}^{1/2}$  ist (vgl. Abschn. C. 2.). Die Wahrscheinlichkeit, z. B. bei  $T = 3 \text{ min}$  eine Nadel mit einer Länge zwischen  $\frac{1}{2} \lambda_{\max}$  und  $\lambda_{\max}$  zu finden ( $x_1 = \frac{1}{2}$ ;  $x_2 = 1$ ), errechnet sich nach Gl. (12) zu  $W_3 \approx 1/3000$ ; d. h. unter 3000 Nadeln sollte im Mittel nur eine länger als  $\frac{1}{2} \lambda_{\max}$  werden. Tatsächlich aber beobachteten wir unter  $N \approx 300$  Nadeln eine  $> \frac{1}{2} \lambda_{\max}$ . Bei  $T = 10 \text{ min}$  ( $N \approx 800$ ) und  $T = 30 \text{ min}$  ( $N \approx 180$ ) fanden wir keine Nadeln in diesem Längenbereich. Die hierfür berechneten Wahrscheinlichkeiten betragen

$$W_{10} \approx 1/8000 \quad \text{und} \quad W_{30} \approx 1/15\,000.$$

## 2. Längenverteilung ohne Inhibition

Die Längenverteilung, die sich ergäbe, wenn das Nadelwachstum nicht durch Inhibition gestoppt würde, ist in Gl. (9) für  $k=0$  als Spezialfall enthalten: Es folgt

$$\frac{dN}{N d\lambda} = \frac{\lambda}{a^2 T \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{a^2 T}}},$$

wenn alle Nadeln bis zum Ende des Versuches wach-

sen würden, also eine monoton mit  $\lambda$  ansteigende Längenverteilung, die der beobachteten vollkommen widerspricht.

Selbst wenn man die von vornherein sehr unwahrscheinliche Annahme macht, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit für das Nadelwachstum exponentiell mit der Zeit ansteigt, also  $dn_0/dt = \beta e^{\gamma t}$  setzt, erhält man bei parabolischem Wachstum ( $\lambda = a \sqrt{\tau}$ ) die ebenfalls dem beobachteten Befund widersprechende Längenverteilung

$$\frac{dN}{N d\lambda} = \frac{2 \gamma \lambda}{a^2 (1 - e^{-\gamma T})} e^{-(\gamma^2/a^2) \lambda^2},$$

die bei kleinen  $\lambda$  gegen Null geht und nach Überschreiten eines Maximums im wesentlichen wie  $e^{-\lambda^2}$  abfällt. Außerdem würde die berechnete Gesamtadelzahl  $N = (\beta/\gamma) (e^{\gamma T} - 1)$  viel stärker mit der Versuchszeit  $T$  ansteigen, als das Experiment ergibt (vgl. Abschnitt C. 1.).

Um einen exponentiellen Abfall von  $dN/N d\lambda$  mit  $\lambda$  zu erhalten, müßte die Keimbildungsgeschwindigkeit von der Form

$$\frac{dn_0}{dt} = \frac{\beta}{\sqrt{T-t}} e^{-\gamma \sqrt{T-t}}$$

sein. Die Resultate dieser Annahme sind

$$N = \frac{2 \beta}{\gamma} (1 - e^{-\gamma \sqrt{T}})$$

$$\text{und} \quad \frac{dN}{N d\lambda} = \frac{\gamma/a}{1 - e^{-\gamma \sqrt{T}}} e^{-(\gamma/a) \lambda}.$$

Ein solcher Ansatz für die Keimbildungsgeschwindigkeit ist aber unsinnig, da er bereits die Oxydationszeit  $T$  enthält; d. h. die Zahl der pro Zeiteinheit entstehenden Nadeln wäre durch die willkürlich wählbare Versuchszeit  $T$  bestimmt.

Für die Durchführung der experimentellen Arbeiten danken wir Fräulein G. GÜNTHER und Herrn Dipl.-Chem. S. LEISTIKOW, für finanzielle Unterstützung der Max-Buchner-Forschungsstiftung und der Arbeitsgemeinschaft Elektronenoptik e. V. Herrn Prof. Dr. C. WAGNER (Göttingen) sind wir für wertvolle Hinweise sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>10</sup> Vgl. C. D. GRAHAM, Metal Progr. 71, 75 [1957].