

Selbstdiffusionsuntersuchungen an Molybdän

Von W. DANNEBERG und E. KRAUTZ

OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. 16 a, 854—857 [1961]; eingegangen am 8. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit Hilfe des radioaktiven Molybdänisotopes Mo 99 wurde die Selbstdiffusion in Molybdän an Drähten von 0,2 mm \varnothing im Temperaturbereich von 1600 bis 2180 °C gemessen. Das Kristallgefüge bestand aus 0,4 bis 1 mm langen Kristalliten. Im Temperaturbereich von 1900 bis 2080 °C folgt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D für die Gitterselbstdiffusion der Beziehung $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ mit $D_0 = 0,38 \text{ cm}^2/\text{s}$ und der Aktivierungsenergie $Q = 100,80 \text{ kcal/Mol}$. Unterhalb 1900 °C überwiegt die Diffusion über Korngrenzen, oberhalb 2080 °C tritt störende Sekundärrekristallisation auf. In Übereinstimmung mit der Theorie von BUFFINGTON und COHEN lässt sich der Diffusionsmechanismus bei Molybdän durch Leerstellenwanderung deuten.

Für Metalle mit kubisch-flächenzentriertem Gitter, wie z. B. Ag, Au, Cu, Ni, Pb, Pt besteht Übereinstimmung darüber, daß die Selbstdiffusion über Leerstellen verläuft. Dagegen ist der Diffusionsmechanismus für die schwereren kubisch-raumzentrierten Metalle, wie z. B. W, Mo, umstritten. Neben der Diffusion über Leerstellen wird hier auch direkter Austausch von zwei Atomen oder gleichzeitiger Platzwechsel mehrerer Atome im Ringaustausch angenommen. Die Ringdiffusion soll nach ZENER¹ energetisch günstiger sein als der direkte Platzwechsel von nur zwei Atomen.

Um weitere Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus in den hochschmelzenden kubisch-raumzentrierten Metallen ziehen zu können, schien es notwendig, Fremd- und Selbstdiffusionsmessungen an diesen Metallen durchzuführen. Im folgenden soll über die Selbstdiffusionsuntersuchungen an Molybdän berichtet werden.

Untersuchungsmethode

Zur Untersuchung der Selbstdiffusion in Molybdän wurde das Molybdänisotop Mo 99 mit einer spezifischen Anfangsaktivität von $520 \mu\text{C/g}$ verwendet. Die Halbwertszeit von 68 Stunden für Mo 99 war auch für die erforderlichen längeren Glühzeiten der Metallproben noch ausreichend.

Bei Diffusionsmessungen bringt man zunächst die aktive Substanz mit der inaktiven Probe in Berührung und mißt nach einer Glühbehandlung die Konzentrationsverteilung des radioaktiven Isotopes. Die

Gitterdiffusion der radioaktiven Atome wird durch das 2. FICKSche Gesetz beschrieben:

$$\partial c / \partial t = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c. \quad (1)$$

Es bedeuten c = Konzentration des Indikators, t = Zeit, D = Diffusionskoeffizient.

Im Falle Cartesischer Koordinaten x, y, z wird (1) durch den Ausdruck

$$c = \frac{Q}{8(\pi D t)^{3/2}} \exp \left\{ - \frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4 D t} \right\} \quad (2)$$

befriedigt, wenn sich zur Zeit $t=0$ die diffundierende radioaktive Substanz Q an der Stelle (x', y', z') befindet².

Um die Diffusion radioaktiver Substanz von der Oberfläche einer zylindrischen Probe mit dem Radius a zu berechnen, führt man zweckmäßig Polarkoordinaten r, Θ ein. Für die Konzentration c' an der Stelle r, Θ bezogen auf ein Linienelement ergibt sich dann aus (2)

$$c' = \frac{Q a}{4 \pi D t} \exp \left\{ - (r^2 + a^2) / 4 D t \right\} \quad (3)$$

$$\cdot \int_0^{2\pi} \exp \left\{ r a \cos \Theta' / 2 D t \right\} d\Theta'.$$

oder

$$c' = \frac{Q a}{2 D t} \exp \left\{ - (r^2 + a^2) / 4 D t \right\} J_0(r a / 2 D t), \quad (4)$$

wo $J_0(r a / 2 D t)$ die BESEL-Funktion 0. Ordnung ist.

Für große Werte des Argumentes $(r a / 2 D t)$ gilt

$$J_0(r a / 2 D t) = \exp(r a / 2 D t) / \sqrt{\pi r a / D t}. \quad (5)$$

¹ C. ZENER, J. Appl. Phys. 22, 372 [1951].

² H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press; Oxford 1947, S. 375.



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.

Wenn man den Zylinderradius ϱ gemessen von der Zylinderoberfläche einführt, ergibt sich aus (4) unter Berücksichtigung von (5)

$$\ln c' \sqrt{\frac{a-\varrho}{a}} = -\frac{\varrho^2}{4Dt} + C. \quad (6)$$

Trägt man $\ln c' \sqrt{(a-\varrho)/a}$ über ϱ^2 auf, so ist die Neigung dieser Geraden durch $-1/4Dt$ gegeben, woraus der Diffusionskoeffizient D zu bestimmen ist.

Experimentelle Untersuchungen

Die Diffusionsproben bestanden aus 16 cm langen polykristallinen Molybdändrähten von $0,2 \text{ mm } \varnothing$. Die Drähte wurden zunächst in einem Stickstoff-Wasserstoff-Gasmisch rekristallisiert. Danach bestand das Kristallgefüge aus etwa $400 - 1000 \mu$ langen Kristalliten, d. h. ihre Länge betrug das 2- bis 5-fache des Drahtdurchmessers. Abb. 1 zeigt drei aneinander grenzende Drahtabschnitte. Es ist beabsichtigt, die entsprechenden Untersuchungen auch an Einkristallen durchzuführen.

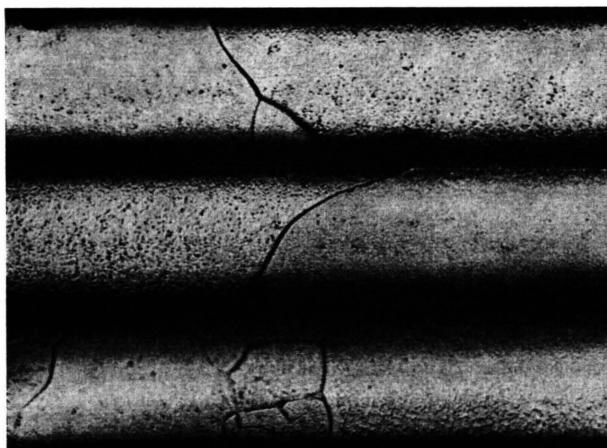


Abb. 1. Rekristallisationsgefüge eines angeätzten Drahtes.

Um eine glatte, von Ziehriefen praktisch freie Drahtoberfläche zu erhalten, wurde von den Drähten eine etwa 5μ dicke Schicht elektrolytisch abgetragen. Zu diesem Zweck wurde eine Molybdänprobe als Anode und ein 16 cm langer Platindraht von $0,5 \text{ mm } \varnothing$ als Kathode im Abstand von 2 cm in horizontaler Lage in ein Gläsernen Gefäß eingetaucht, in dem sich ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Methanol als Elektrolyt befand. Es kann so bei 5 V Spannung eine Schicht von größtenteils gleichmäßig 1μ in wenigen Sekunden abgetragen werden.

Die Aufbringung des aktiven Molybdäns erfolgte kataphoretisch. Zur Kataphorese wurde eine Halterung mit einer Molybdänprobe als Kathode und einem Platinendraht als Anode in ein Gefäß eingesetzt, in dem 8 g radioaktives Molybdäntrioxyd in 150 ml Alkohol auf-

geschlämmt waren. Als Leitsalz diente 1 g Calciumchlorid. Abb. 2 zeigt die verwendete Vorrichtung. Auf ein 12 cm langes Mittelstück der Probe wurden so etwa 1 mg radioaktives Molybdäntrioxyd gleichmäßig niedergeschlagen.

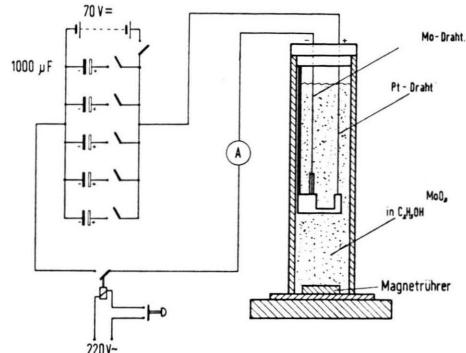


Abb. 2. Vorrichtung für die kataphoretische Aufbringung des radioaktiven Molybdäntrioxys.

Nach Reduktion des Molybdäntrioxys zu Molybdän konnte mit der Glühbehandlung der Drähte begonnen werden. In einem Stickstoff-Wasserstoff-Gasmisch wurden die Proben zwischen 1600°C und 2180°C gegläut. Je nach Höhe der Temperatur betrug die Versuchsdauer 15 bis 1 Stunde. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geeichten Mikropyrometer.

Von den Molybdändrähten wurden nach der Glühbehandlung einzelne Schichten elektrolytisch abgetragen. Die Stärke der Schichten lag jeweils zwischen 1 und 3μ und wurde durch Wägung des Restdrahtes mit einer Torsionswaage ermittelt. Die γ -Aktivität der in Lösung befindlichen radioaktiven Substanz wurde mit einem Szintillationszähler gemessen.

Meßergebnisse der Diffusionsuntersuchungen und Diskussion

Die Abb. 3 und 4 zeigen die gemessene Aktivität in Impulsen pro Minute und mg multipliziert mit $\sqrt{(a-\varrho)/a}$ als Funktion der Eindringtiefe nach einer Glühbehandlung von 1 Stunde bzw. 2 Stunden bei Temperaturen zwischen $T = 1791^\circ\text{C}$ und $T = 2150^\circ\text{C}$. Die Anfangsaktivität wurde auf 1000 Impulse pro Minute und mg reduziert. Für Glühtemperaturen oberhalb 1900°C ändert sich $\ln c' \sqrt{(a-\varrho)/a}$ proportional ϱ^2 für alle ϱ . Man darf annehmen, daß hier die Diffusion durch das Gitter erfolgt. Für Glühtemperaturen unterhalb 1900°C treten bereits Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen $\ln c' \sqrt{(a-\varrho)/a}$ und ϱ^2 auf. Die lineare Beziehung erstreckt sich nur noch auf einen Anfangsbereich der Kurven. In diesem Temperaturbereich tritt neben der Gitterdiffusion bereits Korngrenzendiffusion

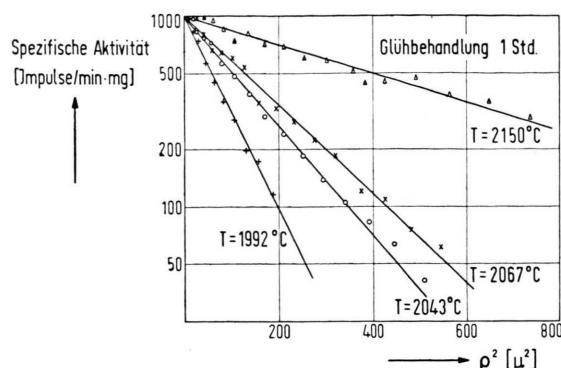


Abb. 3. Spezifische Aktivität in Abhängigkeit von der Ein dringtiefe ρ für Molybdän.

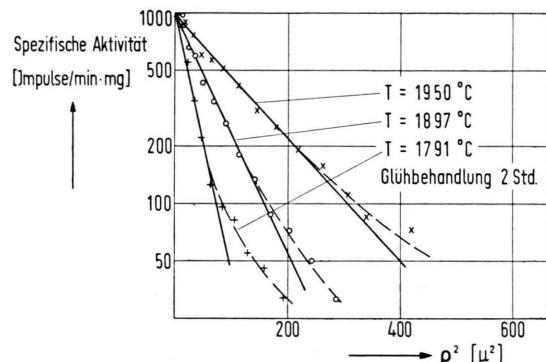


Abb. 4. Spezifische Aktivität in Abhängigkeit von der Ein dringtiefe ρ für Molybdän.

auf. Aus der Neigung α der Geraden in Abb. 3 und 4 kann der Diffusionskoeffizient nach der Beziehung

$$D = -1/4 t \alpha$$

für die entsprechende Temperatur bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird durch die Beziehung

$$D = D_0 e^{-Q/kT}$$

wiedergegeben, wo D_0 ein konstanter Faktor, Q die Aktivierungsenergie, T die Temperatur und k die BOLTZMANN-Konstante bedeuten.

In Abb. 5 ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dargestellt. Oberhalb 2080 °C und unterhalb 1900 °C wird eine Abweichung der ermittelten Diffusionskoeffizienten beobachtet. Unterhalb 1900 °C liegt eine gemischte Diffusion, d. h. Gitterdiffusion und Diffusion über Korngrenzen vor³. Für die Aktivierungsenergie ermittelt man in diesem Bereich einen Wert zwischen der Aktivie-

rungsenergie der Gitterdiffusion und der Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion. Oberhalb 2080 °C tritt eine Sekundärrekristallisation der Molybdändrähte auf. Es wurde eine langsame Vergrößerung der Kristallite und eine Verschiebung der Korngrenzen beobachtet, die zu einer Störung der Volumendiffusion führen.

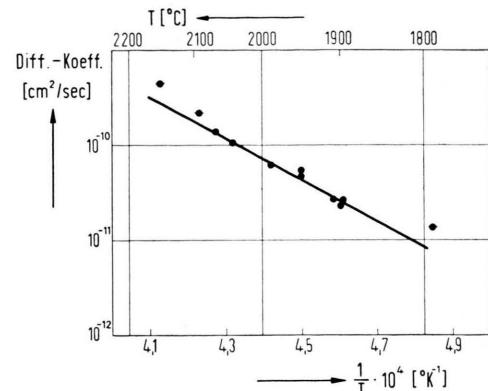


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Molybdän.

Für den Temperaturbereich von 1900 °C bis 2080 °C wurden für die Konstanten D_0 und Q aus der Neigung der Geraden und dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate in Abb. 5 folgende Werte ermittelt:

$$D_0 = 0,38 \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad Q = 100,8 \text{ kcal/mol}.$$

Die Messungen zeigen, daß die Bestimmung der Selbstdiffusion in den Molybdändrähten im Temperaturbereich zwischen 1900 °C bis 2080 °C auszuwerten ist. Bei höheren Temperaturen muß die Sekundärrekristallisation beachtet werden.

ZENER führt zur Deutung des Diffusionsmechanismus zwischen der Aktivierungsentropie S , dem Temperaturkoeffizienten des Schubmoduls β und der Aktivierungsenergie Q die Beziehung

$$\frac{S}{k} = \ln \frac{D_0}{a^2 \nu} = \lambda \cdot \beta \frac{Q}{k T_m}$$

ein, wo a die Gitterkonstante, ν die DEBYE-Frequenz, T_m die Schmelztemperatur und k die BOLTZMANNsche Konstante bedeuten. ZENER leitet aus experimentellen Diffusionsmessungen für die kubisch-flächenzentrierten Metalle $\lambda = 0,55$ und für die kubisch-raumzentrierten Metalle $\lambda = 1$ ab. Die theoretischen Betrachtungen stützen sich dabei für die kubisch-raumzentrierten Metalle auf ältere Diffusionsmessungen. Der Unterschied der λ -Werte wird

³ E. S. WAJDA, Acta Metallurgica 2, 184 [1954].

auf verschiedene Diffusionsmechanismen zurückgeführt.

Abb. 6 zeigt eine Auswertung neuerer Diffusionsmessungen nach der ZENERSchen Theorie. Es ist $\ln(D_0/a^2 v)$ über $\beta Q/k T_m$ aufgetragen. Die beiden Geraden $\lambda = 1$ und $\lambda = 0,55$ sind gestrichelt eingezeichnet. Ein eindeutiger Unterschied zwischen dem λ -Wert des kubisch-raumzentrierten Molybdäns und den λ -Werten der kubisch-flächenzentrierten Metalle ist nicht festzustellen.

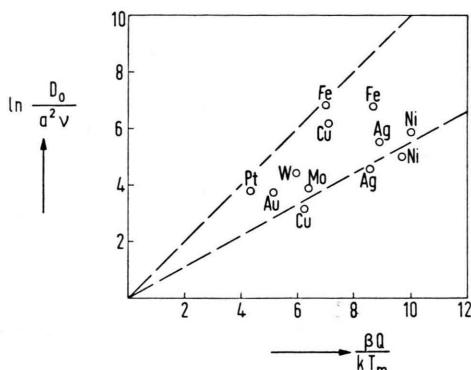


Abb. 6. Zur Deutung der Selbstdiffusion in Metallen mit kubisch flächenzentriertem und kubisch raumzentriertem Gitter; Q = Aktivierungsenergie, T_m = Schmelztemperatur, β = Temperaturkoefizient des Schubmoduls, a = Gitterkonstante, v = DEBYE-Frequenz.

⁴ F. S. BUFFINGTON u. M. COHEN, Acta Metallurgica **2**, 660 [1954].

BUFFINGTON und COHEN⁴ setzen D_0 und die Aktivierungsenergie Q auf Grund eines Leerstellenwanderungsmechanismus in Beziehung. Die Aktivierungsenergie ist proportional dem Elastizitätsmodul E_0 für 0 °K und der dritten Potenz der Gitterkonstanten a :

$$Q = K E_0 a^3.$$

Für die kubisch-raumzentrierten Metalle wird der Wert $K = 0,0695$ angegeben. Mit diesem Wert ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion in Molybdän

$$Q = 106,0 \text{ kcal/mol},$$

was von dem gemessenen Wert 100,8 kcal/mol nur wenig abweicht. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung ergibt sich auch zwischen dem theoretisch und experimentell ermittelten Wert für den Faktor D_0 .

Man darf also annehmen, daß auch in Molybdän wie in Wolfram die Diffusion überwiegend über Leerstellen erfolgt. Einen weiteren Beweis für diese Annahme liefert der in Titan-Molybdän-Legierungen beobachtete KIRKENDALL-Effekt⁵.

Frau M. GLOWATSCHE danken wir für die Hilfe und Sorgfalt bei der Durchführung der Messungen.

⁵ P. G. SHEWMAN u. J. H. BECHTOLD, Acta Met. **3**, 452 [1955].

Zur Kristallstruktur der Zinksulfide

Von H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI und P. ALBRECHT

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Z. Naturforschg. **16 a**, 857—860 [1961]; eingegangen am 3. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde die Kristallstruktur von Zinksulfiden in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen mit einer RÖNTGEN-Feinstrukturanlage untersucht. Variiert wurden: Aktivatorkonzentration, Glühtemperatur, Glühdauer und Abkühlungsgeschwindigkeit. Es zeigte sich, daß Aktivatorkonzentration und Abkühlungsgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluß auf die Kristallstruktur der präparierten Phosphore haben. Während des Glühprozesses hingegen ist die Kristallstruktur unabhängig vom Aktivatorgehalt.

Über den Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der Lumineszenz von Zinksulfid-Phosphoren liegt bereits eine Reihe von Veröffentlichungen vor. SCHLEEDE¹ hat schon vor über 25 Jahren gefunden, daß die Lumineszenz des eigenaktivierten Zinksulfids am besten ist, wenn die Kristallstruktur

etwa gleich große Anteile kubischer und hexagonaler Modifikationen aufweist. Eine Wurtzit-Blende-Zwillingsbildung kann nach AMINOFF und BROOMÉ² dadurch entstehen, daß beim Aufbau einer neuen Gitterschicht die Zinkatome in „falsche“ Tetraeder eingebaut werden. Diese Fehlplacierung von Zinkato-

¹ A. SCHLEEDE, Z. angew. Chem. **48**, 227 [1935].

² G. AMINOFF u. B. BROOMÉ, Z. Kristallogr. **80**, 355 [1931].