

## Über die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei und Wismut in verschiedenen Metallschmelzen

G. DÖGE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Z. Naturforschg. **20 a**, 634–636 [1965]; eingegangen am 18. März 1965)

Es werden die Ergebnisse von Tracerdiffusionsmessungen in flüssigem reinem Blei und Wismut sowie in einer Blei-Wismut- und einer Blei-Antimon-Legierung mitgeteilt. In diesen Schmelzen sind die Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei und Wismut jeweils kaum verschieden. Das gleiche gilt für ihre Temperaturabhängigkeiten.

### Bemerkungen zu den Experimenten

Die Diffusionsversuche wurden nach der Methode von ANDERSON und SADDINGTON<sup>1</sup> (AS-Methode) durchgeführt. Die Versuchstechnik entsprach im wesentlichen schon früher beschriebenen Messungen<sup>2</sup>. Als Tracer fand  $^{210}\text{Pb}$  (22 a) im radioaktiven Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten  $^{210}\text{Bi}$  (5 d) und  $^{210}\text{Po}$  Verwendung.  $^{210}\text{Pb}$  sendet eine  $\beta$ -Strahlung von 0,018 MeV und eine  $\gamma$ -Strahlung von 0,047 MeV aus.  $^{210}\text{Bi}$  besitzt 1,17 MeV  $\beta$ -Strahlung, die in den zur Zählung zur Verwendung kommenden Schmelzperlen eine Bremsstrahlung sowie RÖNTGEN-K-Strahlung auslöst. Dagegen wird die  $\alpha$ -Strahlung des  $^{210}\text{Po}$  bereits in der Schmelzperle und im Sondengehäuse vollständig absorbiert. Abb. 1 zeigt das mit einer Szintillationssonde erhaltenen Impulsspektrum, wie man es mit Blei als Schmelzperlenmaterial erhält. Auf dem Bremsstrahlungskontinuum baut sich der Peak der Blei-RÖNTGEN-K-Linien (die nicht aufgelöst werden) und der Peak der 0,047 MeV  $\gamma$ -Strahlung des  $^{210}\text{Pb}$  auf.

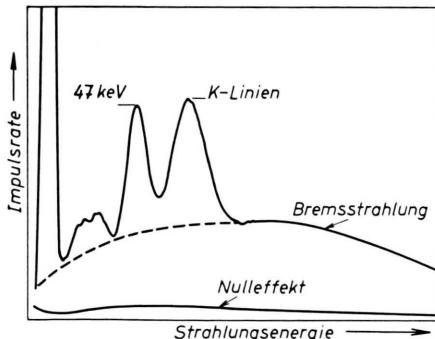


Abb. 1. Impulsspektrum von  $^{210}\text{Pb}$  und  $^{210}\text{Bi}$ .

Da dieser Peak der Konzentration von  $^{210}\text{Pb}$  proportional ist, die K-Linien dagegen, wie natürlich auch die Bremsstrahlung, die Konzentration des  $^{210}\text{Bi}$  repräsentieren, lassen sich bei sofortiger Auswertung nach Abschluß des Diffusionsversuches sowohl der Selbstdiffusionskoeffizient (SDK) des Bleis als auch der des Wis-

muts bestimmen. Für Wismut als Schmelzperlenmaterial erhält man ein ähnliches Impulsspektrum wie in Abb. 1, da die Wismut-K-Linien nur wenig neben denen des Bleis liegen. Die untersuchte Blei-Antimon-Legierung war bleireich genug, um die entsprechenden K-Linien in Erscheinung treten zu lassen. Die K-Linien des Antimons liegen bei 0,026 MeV und stören die Auswertung nicht, zumal sie außerdem recht intensitäts schwach sind.

Die verwendeten Metalle hatten eine Reinheit von 99,999%. Die Wismutkonzentration im Blei liegt bei  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , die  $^{210}\text{Bi}$ -Konzentration der radioaktiv markierten Blei- und Blei-Antimon-Schmelzen betrug dagegen nur ca.  $10^{-8}\%$ . Es ist also auch die untersuchte Diffusion von Wismut in den verwendeten Blei- und Blei-Antimon-Schmelzen noch als Selbstdiffusion zu bezeichnen.

### Ergebnisse

Die Einzelmessungen für die Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei und Wismut in den vier verschiedenen Schmelzen sind in den Abb. 2 bis 9 aufgetragen. Wählt man zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit die ARRHENIUSSCHE Darstellung

$$D = D_0 \exp \{-A/R T\}, \quad (1)$$

dann sollten in der logarithmischen Darstellung der Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke absolute

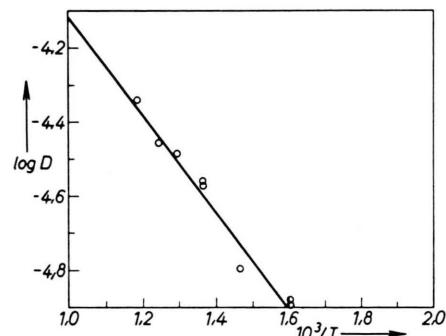


Abb. 2. SDK von Blei in Blei.

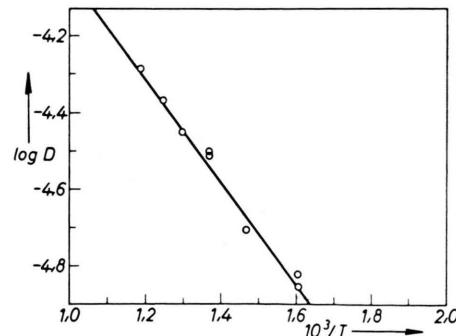


Abb. 3. SDK von Wismut in Blei.

<sup>1</sup> J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. **1949**, 3, 381.

<sup>2</sup> H. CORDES u. G. DÖGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 835 [1963].



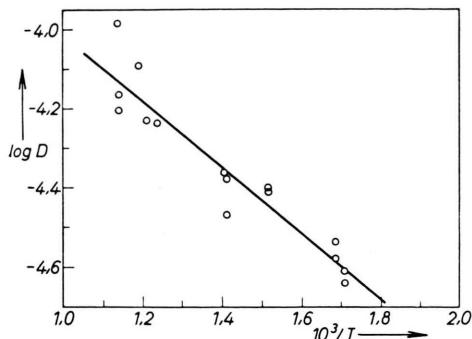


Abb. 4. SDK von Blei in Wismut.

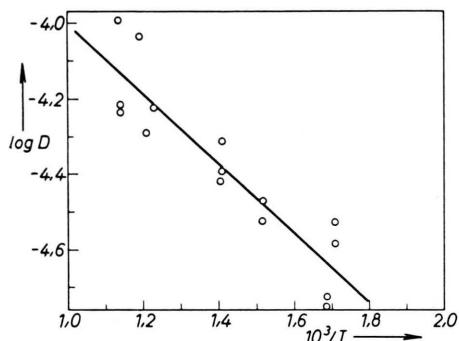


Abb. 5. SDK von Wismut in Wismut.

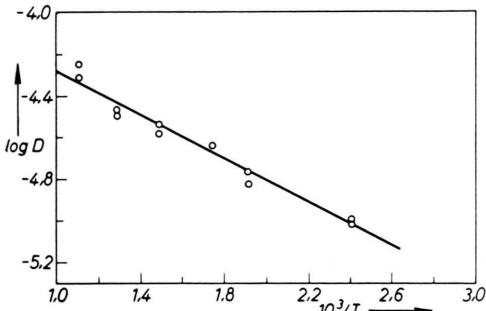


Abb. 6. SDK von Blei in einer Blei-Wismut-Legierung mit 56,3 Atom-Proz. Wismut.

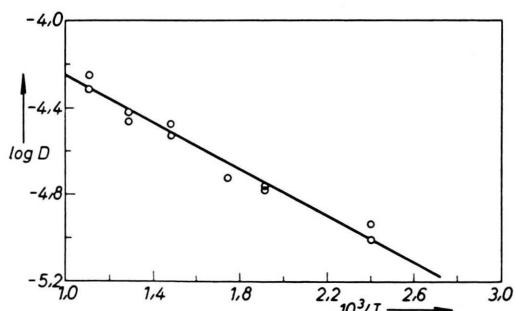


Abb. 7. SDK von Wismut in einer Blei-Wismut-Legierung mit 56,3 Atom-Proz. Wismut.

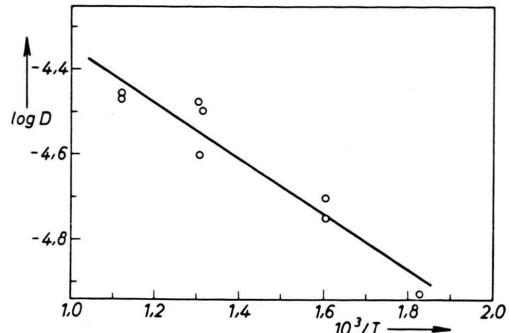


Abb. 8. SDK von Blei in einer Blei-Antimon-Legierung mit 18,5 Atom-Proz. Antimon.

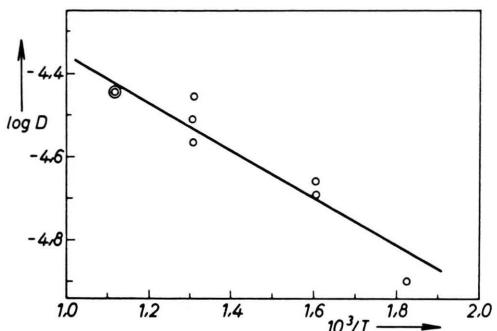


Abb. 9. SDK von Wismut in einer Blei-Antimon-Legierung mit 18,5 Atom-Proz. Antimon.

Temperatur die experimentellen Werte auf einer Geraden liegen. Es wurden also die jeweils besten Geraden zu diesen Werten ermittelt. Sie sind in den Abb. 2 bis 9 mit eingezeichnet. Die hieraus erhaltenen Werte für  $D_0$  und  $A$  der Gl. (1) sind in der folgenden Tabelle mit den mittleren Fehlern dieser Größen aufgeführt.

Zusammen-setzung der Schmelze (Atombrüche)	B l e i		W i s m u t	
	$D_0 \cdot 10^3$ ( $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ )	$A$ (cal/g-At)	$D_0 \cdot 10^3$ ( $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ )	$A$ (cal/g-At)
Pb	$1,63 \pm 0,36$	$6040 \pm 290$	$1,87 \pm 0,29$	$6050 \pm 200$
Bi	$0,660 \pm 0,160$	$3810 \pm 250$	$0,835 \pm 0,290$	$4230 \pm 420$
$0,437 \text{ Pb}$	$0,176 \pm 0,016$	$2400 \pm 100$	$0,192 \pm 0,019$	$2440 \pm 120$
$+ 0,563 \text{ Bi}$				
$0,815 \text{ Pb}$	$0,208 \pm 0,042$	$3020 \pm 250$	$0,185 \pm 0,37$	$2750 \pm 250$
$+ 0,185 \text{ Sb}$				

Tab. 1.  $D_0$ - und  $A$ -Werte der Gl. (1).

Die bisher bei Diffusionsversuchen in Metallschmelzen erzielte Genauigkeit läßt allerdings noch keine endgültige Entscheidung zu, ob die Temperaturabhängigkeit durch (1) am besten beschrieben wird. Außerdem steht die Frage noch offen, warum in einigen Schmelzen die Streuung der Einzelmeßwerte offensichtlich größer ist als bei anderen.

Die Selbstdiffusionswerte, die für Blei in geschmolzenem Blei bei diesen neueren Messungen erhalten

wurden, liegen um einen geringen Betrag unter früheren Werten<sup>2</sup>. Da bei den jetzigen Messungen längere Kapillaren verwendet wurden, scheint der sog. negative  $\Delta l$ -Effekt hierfür verantwortlich zu sein. Dieser Effekt tritt auf, wenn infolge des aus anderen Gründen notwendigen Röhrens der Schmelze eine effektive Verkürzung der die Tracersubstanz enthaltende Kapillare dadurch eintritt, daß Teile der in der Nähe des offenen Endes der Kapillare befindlichen Substanz durch den Rührvorgang aus der Kapillare gespült werden. Diese Fragen werden sich erst klären lassen, wenn Diffusionsmethoden, die gegen Konvektion und  $\Delta l$ -Effekt nicht so empfindlich sind wie die AS-Methode, so modifiziert werden können, daß sie auch für Metallschmelzen verwendbar sind. Die Genauigkeit der AS-Methode reicht jedoch aus, um folgendes aus den Versuchen zu erkennen. Vergleicht man die Messungen in reinem Blei, reinem Wismut und der Blei-Wismut-Legierung miteinander, so zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit

<sup>3</sup> W. LANGE, W. PIPPEL u. A. SCHÖNHERR, Isotopentechnik **2**, 226 [1962].

<sup>4</sup> W. LANGE, W. PIPPEL u. F. BENDEL, Z. Phys. Chem., Lpz. **212**, 238 [1959].

keit der SDK in den reinen Komponenten größer ist als in der Legierung. Das gilt für beide Legierungspartner. Frühere Messungen am System Blei-Antimon<sup>2</sup> und Zinn-Zink<sup>3-6</sup> zeigten die gleichen Erscheinungen. Die Betrachtung der Diffusion von Wismut in reinem Blei sowie der Blei-Antimon-Legierung und schließlich auch der Diffusion von Blei in reinem Wismut zeigt, daß dieser Befund in den untersuchten Schmelzen auch für in Spurenkonzentrationen vorhandene Fremdstoffe gilt. Es ist außerdem zu bemerken, daß nicht nur die Temperaturabhängigkeit der Diffusion, sondern auch die Absolutwerte der SDK dieser „Fremdatome“ innerhalb der experimentellen Fehlerbreite mit denen der eigentlichen Schmelzkomponenten identisch sind.

Herrn Professor Dr. CORDES danke ich für sein förderndes Interesse. Die Versuche wurden ermöglicht durch finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung.

<sup>5</sup> G. CARERI u. A. PAOLETTI, Nuovo Cim. (10) **2**, 574 [1955].

<sup>6</sup> C. H. MA u. R. A. SWALIN, J. Chem. Phys. **36**, 3014 [1962].

## X-ray Topographic Determination of the Sense of Pure Screw Dislocations

A. R. LANG

H. H. Wills Physics Laboratory,  
University of Bristol, England

(Z. Naturforsch. **20 a**, 636—638 [1965]; received 9 March 1965)

Early experiments<sup>1, 2</sup> with crystals of calcite, silicon, and, in particular, germanium and silver chloride, taken under conditions such that the product of absorption coefficient ( $\mu$ ) and crystal thickness ( $t$ ) was greater than 1, showed a difference in contrast between  $hkl$  and  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  topograph images of edge (or mainly edge) dislocations. Later experimental and theoretical studies<sup>3, 4</sup> verified that this difference revealed the sense of the dislocation BURGERS vector. The ability to determine both the sense and direction of dislocation BURGERS vectors is useful in investigating the origin of dislocation configurations, as, for example, those in melt-grown crystals<sup>5</sup>. This contrast difference between  $hkl$  and  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  images of dislocations is well explained by the theories of PENNING and POLDER<sup>6</sup> and KATO<sup>7, 8</sup>. It arises from “wave point migration” on the dispersion surface (and consequent curvature of X-ray paths) in the long-range strain field of the dislocation, and occurs under conditions of appreciable anomalous trans-

mission<sup>9</sup> so that waves belonging to branch I of the dispersion surface are dominant. The effect is noticeable in the outer parts of the dislocation image which correspond to crystal regions where the curvature is not sufficient to cause scattering of waves between branches I and II of the dispersion surface. Theory<sup>10</sup> and experiment show that in the case of pure screw dislocations there is no difference between  $hkl$  and  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  images when no interbranch scattering occurs, i. e. in the outer parts of the dislocation image. (An exception arises if the dislocation approaches or intersects crystal surfaces in such a way as to destroy the symmetry of its long-range strain field: a difference between  $hkl$  and  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  images does then reveal its sense<sup>3</sup>.)

Now, under the conditions usually applying in the author's experiments, part of the strong “direct image” of dislocations is produced by interbranch scattering of radiation already undergoing BRAGG reflection by the perfect crystal matrix at angles close to the BRAGG angle. It may be predicted that in the case of pure screw dislocations this scattered radiation will introduce an asymmetry into the dislocation image profile, opposite in  $hkl$  and  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  reflections and dependent upon BURGERS vector sense, provided that appreciable anomalous transmission occurs and certain geometrical conditions are satisfied.

<sup>1</sup> A. R. LANG, Acta Cryst. **12**, 249 [1959].

<sup>2</sup> A. R. LANG, J. Appl. Phys. **30**, 1748 [1959].

<sup>3</sup> M. HART, Ph. D. Thesis, University of Bristol 1963.

<sup>4</sup> M. HART and A. R. LANG, Acta Cryst. **16**, A 102 [1963].

<sup>5</sup> A. R. LANG and M. POLCAROVÁ, Proc. Roy. Soc., Lond. A, in press.

<sup>6</sup> P. PENNING and D. POLDER, Philips Res. Rep. **16**, 419 [1961].

<sup>7</sup> N. KATO, Acta Cryst. **16**, 282 [1963].

<sup>8</sup> N. KATO, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1785 [1963]; **19**, 67, 971 [1964].

<sup>9</sup> G. BORRMANN, Phys. Z. **42**, 157 [1941]; Z. Phys. **127**, 297 [1950].

<sup>10</sup> N. KATO and Y. KAMIYA, to be published.