

The directions of the offdiagonal cuts and a certain number of LL isotherms are also drawn.

It is interesting that, at a certain temperature, the maximum observed transversal width of the MG becomes unusually small compared with the width of the two liquids region along the stable diagonal.

Most probably this is to be put in connection with the formation of type HgX_{n+2}^{n-2} complex ions in the melt, when increasing amounts of alkali halide MeX are progressively added to a starting mixture of MeNO_3 with HgX_2 .

Der Diffusionskoeffizient des Nickels im flüssigen Kupfer

J. GERLACH und B. LEIDEL

Institut für Metallhüttenkunde der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforschg. 22 a, 58—61 [1967]; eingegangen am 8. Oktober 1966)

Der Diffusionskoeffizient des Nickels im flüssigen Kupfer wurde zwischen 1150 und 1400 °C bei verschiedenen Konzentrationen mit der Kapillar-Reservoir-Methode ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Konzentrationen beschreiben folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0,025\% \text{ Nickel: } D &= (5,90 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left\{ - (12960 \pm 1100) / RT \right\} \\ 0,25 \% \text{ Nickel: } D &= (2,31 \pm 0,35) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left\{ - (7690 \pm 900) / RT \right\} \\ 2,5 \% \text{ Nickel: } D &= (1,79 \pm 0,15) \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left\{ - (9900 \pm 825) / RT \right\} \\ 3,25 \% \text{ Nickel: } D &= (5,81 \pm 0,45) \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left\{ - (12560 \pm 1000) / RT \right\} \end{aligned}$$

Nachdem in früheren Arbeiten die Diffusion des Sauerstoffs¹ und des Schwefels^{2,3} studiert worden war, kann nunmehr auch das Diffusionsverhalten des Nickels in flüssigem Kupfer mitgeteilt werden. Die Versuche wurden wie in³ nach der Kapillare-Reservoir-Methode von ANDERSON und SADDINGTON⁴ durchgeführt.

Versuchsanordnung und -durchführung

Es wurden Kapillaren aus reinem Sinterkorund verwendet, die einen Durchmesser von 1,3–1,5 mm hatten und 30–35 mm lang waren.

Um die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, wurden Legierungen mit verschiedenen Kapillar- und Reservoirkonzentrationen in einem Vakuum-Induktionsofen erschmolzen. Bis zu einem Gehalt von 0,5% Nickel geschah das in Graphitiegeln. Die Kohlenstoffaufnahme der Schmelzen war dabei nicht höher als der bekannte Wert für reines Kupfer⁵. Bei höheren Ni-Gehalten wurden Magnesitiegel benutzt.

Das Füllen der Kapillaren geschah in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs¹ und des Schwefels^{2,3} in Kupfer. Die dort beschriebene Versuchsanordnung wurde auch

für die Versuche dieser Arbeit benutzt. Es wurden die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur in vier Meßreihen bestimmt. Die Konzentrationen in der Reservoirschmelze und in den Kapillaren vor den Versuchen sind in Tab. 1 aufgeführt.

In der Tabelle sind am Schluß außerdem die Konzentrationen von einigen Einzelversuchen angegeben, die nicht zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit herangezogen wurden.

Die Diffusionsversuche wurden zwischen 1150 und 1400 °C in Abständen von etwa 50 °C durchgeführt. Die Diffusionszeit betrug 10 bis 30 Minuten.

Versuchsauswertung

Um die Versuche auswerten zu können, mußte die Länge der Diffusionssäule bei Versuchstemperatur bestimmt werden. Die Diffusionssäule wird zuerst an der kältesten Stelle, an der Kapillarmündung, erstarren. Am geschlossenen Ende der Kapillare entsteht ein Schrumpfungslunker. Schleift man vorsichtig den Boden der Kapillare ab, so ist der Rest der Kapillare praktisch so lang wie die Diffusionssäule bei Versuchstemperatur l_1 . Nach dem Zerschlagen der Kapillare erhält man die Länge bei Raumtemperatur l_0 . Das Verhältnis der beiden Längen ergibt einen Kor-

¹ H. G. KLEIST, Dissertation, Technische Universität Berlin 1962.

² K. MAGER, Dissertation, Technische Universität Berlin 1963.

³ J. GERLACH, H. G. KLEIST u. K. MAGER, Z. Naturforschg. 19 a, 1486 [1964].

⁴ J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. 1949, S 381 bis S 386.

⁵ M. B. BEVER u. C. F. FLOE, Trans. AIME 166, 128 [1946].



rekturfaktor $\varphi = l_1/l_0$, mit dem man aus der Länge bei Raumtemperatur auf die Länge bei Versuchstemperatur korrigieren kann.

Die Diffusionssäule wurde anschließend in 10 bis 20 Probenabschnitte geteilt und photometrisch nach einem Analysenverfahren ähnlich dem von DOZINEL⁶ analysiert.

Zur Analyse wurden folgende Reagenzien (p. a.) benötigt:

1. 6-n. Salzsäure,
2. 30-proz. Wasserstoffperoxid,
3. Natriumtartratlösung 125 g/l,
4. 1-n. Natronlauge,
5. Natriumthiosulfatlösung 250 g/l,
6. Hydroxylammonchloridlösung 25 g/l,
7. Dimethylglyoximlösung
15 g Natriumsalz/l Wasser,
8. Chloroform.

Eine Probe mit einem Gewicht von 10 bis 100 mg wird in einem 100 ml-Becherglas mit 1,25 ml Salzsäure und 1 ml Wasserstoffperoxid gelöst. Das überschüssige Wasserstoffperoxid wird verkocht. Mit Wasser wird die Probe auf 25 ml verdünnt und mit 1 ml Natriumtartratlösung versetzt. Mit 1-n. Natronlauge wird die Lösung auf einen p_H -Wert von 5,7 eingestellt. Unter Rühren werden nacheinander je 5 ml Natriumthiosulfat- und Hydroxylammonchloridlösung zugesetzt. Die Probe wird mit Wasser auf 90 ml verdünnt, mit 5 ml Dimethylglyoximlösung versetzt und eine Minute kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von 15 ml Chloroform wird wieder eine Minute lang geschüttelt. Nach dem Absetzen wird das Chloroform durch einen Filterpapierstopfen gesaugt und in eine 4 cm-Küvette überführt. Bei einer Wellenlänge von 366 nm wird gegen reines Chloroform photometriert.

Für die geschilderte Analysenvorschrift beträgt die Nachweisgrenze ca. $1,5 \cdot 10^{-6}$ g. Daraus ergibt sich eine bestimmbare Konzentration von rund 0,002% Nickel in einer 100 mg-Probe. Da sich in 15 ml Chloroform maximal etwa 0,8 mg Nickel lösen, lassen sich in einer 10 mg-Probe bis höchstens 8% Nickel bestimmen. Dabei muß man eine 0,5 cm-Küvette verwenden. Durch Wahl verschiedener Küvetten und verschiedener Verdünnungen wurde das Verfahren dem jeweiligen Konzentrationsbereich angepaßt.

Aus den Analysenwerten ließ sich der Ausdruck

$$1 - (c_{x,t} - c_s) / (c_0 - c_s)$$

für jeden Abschnitt der Diffusionssäule berechnen.

Dieser Wert wurde auf Fehlerpapier — bei dem die Ordinate nach dem GAUSSschen Fehlerintegral und die Abszisse linear geteilt ist — aufgetragen. An der Abszisse wurde der Diffusionsweg bei Versuchstemperatur aufgetragen. In dieser Darstellung liegen die Punkte auf einer Geraden. In der Gleichung

$$1 - (c_{x,t} - c_s) / (c_0 - c_s) = \operatorname{erf}(x/2 \sqrt{D t})$$

wird $x/(2 \sqrt{D t}) = 1$, wenn die linke Seite den Wert

	Ver- such	Temp. °C	$10^4/T$ °K ⁻¹	Zeit s	Anzahl der Säulen	$D \cdot 10^4$ cm ² /s
Reihe 1 $c_0 = 0,048$ $c_s = 0,00$	1	1188	6,84	1200	1	0,64
	2	1243	6,60	1200	4	0,755
	3	1306	6,33	1200	2	0,675
	4	1301	6,35	1500	3	0,655
	5	1360	6,13	1200	3	1,18
	6	1176	6,90	900	1	0,85
	7	1239	6,62	900	1	0,78
	8	1301	6,35	900	1	1,28
	9	1358	6,13	900	3	1,27
Reihe 2 $c_0 = 0,47$ $c_s = 0,00$	10	1265	6,50	1800	3	1,73
	11	1263	6,51	900	3	1,70
	12	1340	6,19	1800	3	3,48
	13	1411	5,94	1200	2	3,05
	14	1403	5,97	1800	3	1,48
	15	1498	5,65	1200	3	2,30
	16	1299	6,36	1800	2	1,87
	17	1109	7,23	1800	1	1,42
Reihe 3 $c_0 = 4,41$ $c_s = 0,00$	18	1192	6,82	1500	2	7,89
	19	1250	6,57	1200	1	5,38
	20	1297	6,37	1860	1	7,24
	21	1356	6,14	1200	1	7,20
	22	1408	5,95	930	1	13,5
	23	1469	5,74	720	1	11,3
	24	1377	6,06	960	1	6,65
	25	1375	6,06	180	3	7,8
	26	1375	6,06	900	1	7,3
	27	1144	7,06	1800	4	5,47
Reihe 4 $c_0 = 4,65$ $c_s = 2,12$	28	1181	6,88	488	3	7,65
	29	1242	6,60	727	2	9,90
	30	1298	6,36	601	2	8,10
	31	1354	6,15	421	1	13,4
$c_0 = 0,28$ $c_s = 0,00$	32	1180	6,89	1800	1	1,9
	33	1171	6,93	900	2	0,798
	34	1168	6,94	1800	2	0,765
	35	1169	6,94	3600	2	0,58
	36	1305	6,34	900	2	1,33
	37	1187	6,85	733	1	3,69
$c_0 = 4,65$ $c_s = 1,15$	38	1188	6,85	488	2	10,9

Tab. 1. Meßwerte für den Diffusionskoeffizienten des Nickels im flüssigen Kupfer. c_0 und c_s = Anfangskonzentrationen im Reservoir und in der Kapillare.

⁶ C. M. DOZINEL, Chimie Anal. Paris **44**, 436 [1962].

84,27% annimmt. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich nach

$$D = x^2(84,27)/4t.$$

In Tab. 1 sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten zusammengestellt.

Es wurde versucht, auch bei höheren Nickelkonzentrationen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Bei einem Kapillardurchmesser von 1,5 mm ließen sich die Kapillaren nicht füllen. Größere Kapillardurchmesser konnten wegen der Möglichkeit der Konvektion nicht verwendet werden. Durch Ausgleichsrechnung wurden aus den Meßwerten folgende Gleichungen berechnet, die den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur angeben:

Meßreihe 1

$$D = (5,90 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\{-(12\,960 \pm 1100)/RT\},$$

Meßreihe 2

$$D = (2,31 \pm 0,35) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\{-(7690 \pm 900)/RT\},$$

Meßreihe 3

$$D = (1,79 \pm 0,15) \cdot 10^{-2} \cdot \exp\{-(9900 \pm 825)/RT\},$$

Meßreihe 4

$$D = (5,81 \pm 0,45) \cdot 10^{-2} \cdot \exp\{-(12\,560 \pm 1000)/RT\}.$$

In Abb. 1 sind die Diffusionskoeffizienten logarithmisch über der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Die Diffusionskoeffizienten steigen mit höheren Nickelgehalten um rund eine Zehnerpotenz an. Die Aktivierungsenergien sind etwa gleich groß und lassen keine gesetzmäßige Änderung erkennen.

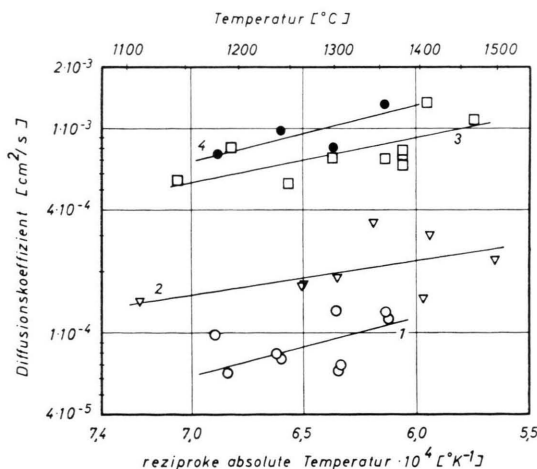


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten nach den Meßreihen 1 bis 4 (vgl. Tab. 1).

⁷ L. S. DARKEN, Trans. AIME **175**, 184 [1948].

⁸ J. HENDERSON u. L. YANG, Trans. AIME **221**, 72 [1961].

Abb. 2 zeigt die mittleren Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen über dem Mittelwert der Konzentration. Es handelt sich um Mittelwerte zwischen der Konzentration in der Diffusionssäule vor dem Versuch und der Reservoirkonzentration. Die Abszisse ist logarithmisch geteilt, damit die unterschiedlichen Konzentrationen besser aufgetragen werden können.

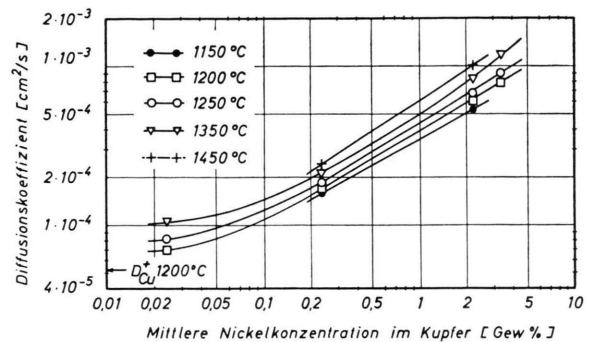


Abb. 2. Abhängigkeit der gemessenen Diffusionskoeffizienten vom Mittelwert der Konzentration. D_{1200}^* ist der Selbstdiffusionskoeffizient des Kupfers nach HENDERSON und YANG ⁸.

Diskussion

Im Zweistoffsystem aus den Komponenten a und b gibt es drei Diffusionskoeffizienten, nämlich die beiden Selbstdiffusionskoeffizienten D_a^+ und D_b^+ und den chemischen Diffusionskoeffizienten D . Bei der Auswertung mit einer chemischen Analyse erhält man den chemischen Diffusionskoeffizienten, der der Diffusion beider Stoffe gegeneinander entspricht. Er läßt sich aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten nach folgender Formel nach DARKEN ⁷ berechnen:

$$D = \gamma_b D_a^+ \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln \gamma_a}\right) + \gamma_a D_b^+ \left(1 + \frac{d \ln f_b}{d \ln \gamma_b}\right);$$

$f_{a,b}$ und $\gamma_{a,b}$ sind die Aktivitätskoeffizienten und Molenbrüche.

Den Selbstdiffusionskoeffizienten des Kupfers haben HENDERSON und YANG ⁸ bestimmt. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Nickels ist nicht bekannt. Er wurde nach einer Gleichung von SWALIN ⁹ berechnet:

$$D_a^+ = 3,60 \cdot 10^{-6} \cdot T^2/k.$$

Für die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit wurde auch der Selbstdiffusionskoeffizient des Kupfers nach dieser Formel berechnet. Die Kraftkon-

⁹ R. A. SWALIN, Acta Met. **7**, 736 [1959].

stante k wurde den Tabellen von WASER und PAULING entnommen¹⁰.

Die so berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 3 dargestellt. Gleichzeitig sind einige andere Diffusionskoeffizienten mit bekannter Konzentrationsabhängigkeit, die Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs und des Schwefels und der Selbstdiffusionskoeffizient des Kupfers nach HENDERSON und YANG⁸, aufgetragen.

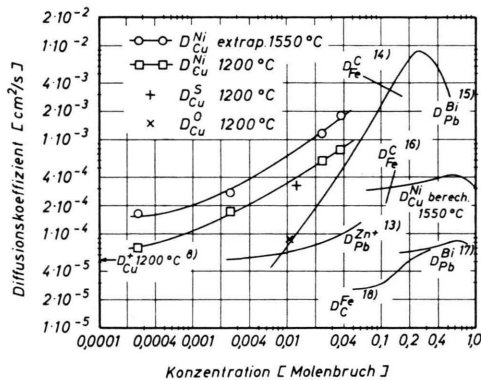


Abb. 3. Vergleich der berechneten und der gemessenen Werte sowie einiger anderer Diffusionskoeffizienten.

Die Koeffizienten wurden für 1550 °C berechnet, weil für diese Temperatur der Aktivitätsverlauf im System Kupfer – Nickel bekannt ist¹¹. Eine ähnliche Berechnung haben SCHADLER und GRACE¹² für flüs-

sige Zinkamalgame durchgeführt. Sie haben die Selbstdiffusionskoeffizienten und die chemischen Diffusionskoeffizienten bestimmt und mit den Koeffizienten, die sich nach der DARKENSchen Formel berechnen lassen, verglichen. Bei niedrigen Zinkkonzentrationen näherten sich die berechneten Werte den gemessenen. Aus diesem Vergleich schließen sie, daß die DARKENSche Formel auch für flüssige Zinkamalgame angewandt werden darf.

Ein Vergleich der für Nickel berechneten Diffusionskoeffizienten mit den gemessenen Werten zeigt, daß beide Diffusionskoeffizienten mit steigender Konzentration größer werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der berechneten Diffusionskoeffizienten ist aber geringer als die der gemessenen. Der unterschiedliche Wert deutet darauf hin, daß bei Anwendung der DARKENSchen Formel auf flüssige Kupfer-Nickel-Legierungen die Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten berücksichtigt werden müßte. Eine Vergrößerung des Selbstdiffusionskoeffizienten mit steigender Konzentration haben KASSNER und Mitarbeiter¹³ für die Selbstdiffusion des Zinks im flüssigen Blei gemessen. Messungen und berechnete Werte für andere Systeme sind bisher noch nicht bekannt geworden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des Forschungsvorhabens.

¹⁰ J. WASER u. L. PAULING, J. Chem. Phys. **18**, 747 [1950].

¹¹ C. W. SCHULTZ, G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE u. E. F. FOERSTER, U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 6410 (4) [1964].

¹² H. SCHADLER u. R. E. GRACE, Trans. AIME **215**, 559 [1959].

¹³ T. F. KASSNER, R. J. RUSSEL u. R. E. GRACE, Trans. Am. Soc. Metals **55**, 858 [1962].

¹⁴ W. F. HOLBROCK, C. C. FURNAS u. T. L. JOSEPH, Ind. Eng. Chem. **24**, 993 [1932].

¹⁵ R. E. GRACE u. G. DERGE, J. Metals **7**, 839 [1955].

¹⁶ R. E. GRACE u. G. DERGE, Trans. AIME **212**, 331 [1958].

¹⁷ K. M. NIWA, M. SHIMOJI, S. KADO, Y. WATANABE u. T. YOKOKAWA, J. Metals **9**, 96 [1957].

¹⁸ T. SAITO, Y. KAWAI, K. MARUYA u. M. MAKI, Met. Soc. Conf. **7**, 523 [1959].