

## Zur Frage des Diffusionsverhaltens des Kupfers auf der Nickelseite des Systems Kupfer—Nickel

THEODOR HEHENKAMP

Aus dem Institut für Metallforschung der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 23 a, 229—235 [1968]; eingegangen am 7. Oktober 1967)

Verschiedene Autoren erhielten bei Messungen des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten auf der Nickelseite des Systems Kupfer-Nickel unterschiedliche Ergebnisse. Insbesondere wurde in einigen Fällen unterhalb von etwa 15% Kupfer ein Wiederanstieg des DK beobachtet. Zur Klärung des Sachverhalts wurde die Meßgenauigkeit durch Einschränkung des Konzentrationsbereichs auf 28%, 5% und 1% Kupfer und durch Analyse des Diffusionsprofils mit einer Elektronen-Mikrosonde wesentlich gesteigert. Die Versuche zeigen, daß der DK in diesem Konzentrationsbereich zur Nickelseite hin nicht wieder ansteigt, solange man sich im Bereich der Volumendiffusion befindet. Bei 1000 °C kann aber die Korngrenzendiffusion bereits mit ins Spiel kommen, insbesondere, wenn es sich um feinkörnige Proben oder elektrolytisch aufgebrachte Schichten handelt. Eine genauere Analyse von Literaturangaben der Diffusion im System Kupfer-Nickel läßt ebenfalls diesen Schluß zu. Der aus den Versuchen bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhaltene Fremd-Diffusionskoeffizient für Kupfer in Nickel stimmt mit Literaturwerten gut überein.

Die Diffusion im System Nickel-Kupfer war schon oft Gegenstand eingehender Untersuchungen. Trotz guter Übereinstimmung der Ergebnisse der meisten Autoren im mittleren Konzentrationsbereich zeigen sich jedoch oft wesentliche Unterschiede auf der Nickelseite nahe dem reinen Nickel.

Nach Versuchen von HEUMANN und GRUNDOFF<sup>1</sup> bei 1000 °C steigt, wie nach den unterschiedlichen Schmelzpunkten von Kupfer und Nickel zu erwarten ist, der gemeinsame Diffusionskoeffizient (DK) auf der Kupferseite stark an, während er sich auf der Nickelseite monoton einem Grenzwert nähert. Einen ähnlichen Verlauf fanden auch DA SILVA und MEHL<sup>2</sup>.

Bei diesen Versuchen waren massive Probenzylinder von reinem Kupfer und reinem Nickel aneinandergeschweißt und dann zur Diffusion gebracht worden. Nach der Diffusionsglühung zerteilte man die Proben mechanisch auf einer Drehbank in dünne Schichten und analysierte diese chemisch zur Aufnahme des Konzentrationsprofils.

Es wurden auch andere Verfahren zur Bestimmung des DK herangezogen. MIZUMO, OGAWA und HIRONE<sup>3</sup> schieden auf einer Nickelprobe bzw. einer

Kupfer-Nickellegierung elektrolytisch Kupfer oder Nickel in Schichtdicken  $h$  von einigen  $\mu\text{m}$  bis etwa  $35 \mu\text{m}$  ab. Nach einer Diffusionsglühung während der Zeit  $t$  bestimmten sie den DK aus der dann vorliegenden Oberflächenkonzentration  $c$  nach der Lösung der Diffusionsgleichung<sup>4</sup>

$$c/c_0 = \operatorname{erf}(h/2 \sqrt{Dt}).$$

Die Konzentrations-Wegkurve hat bei dieser Lösung an der Oberfläche eine horizontale Tangente, so daß mit Verfahren, die nur eine dünne Oberflächenschicht erfassen, die Oberflächenkonzentration hinreichend genau bestimmt werden kann<sup>5</sup>. Die Autoren<sup>3</sup> verwendeten ein röntgenographisches Verfahren zur Analyse. Bei gleichartigen Versuchen ebenfalls an Kupfer-Nickellegierungen benutzte REDDEMANN<sup>6</sup> die Emissionsspektralanalyse dazu. Die angegebene Lösung der Diffusionsgleichung ist jedoch nur für den Fall eines konzentrationsunabhängigen DK anwendbar. Deshalb werteten FREISE und SAUER<sup>7</sup> die Versuche der japanischen Autoren<sup>3</sup> erneut aus, jetzt unter Berücksichtigung der im System Kupfer-Nickel gegebenen starken Konzentrationsabhängigkeit des

<sup>1</sup> TH. HEUMANN u. K. J. GRUNDOFF, Phys. Verhandl. **13**, 14 [1962]; K. J. GRUNDOFF, Dissertation Münster 1962.

<sup>2</sup> L. C. DA SILVA u. R. F. MEHL, Trans. AIME **191**, 155 [1951].

<sup>3</sup> J. MIZUMO, S. OGAWA u. T. HIRONE, J. Phys. Soc. Japan **9**, 961 [1954].

<sup>4</sup> W. SEITH, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin 1955.

<sup>5</sup> TH. HEHENKAMP, Z. Metallkd. **58**, 545 [1967].

<sup>6</sup> B. REDDEMANN, Dissertation, Münster 1964.

<sup>7</sup> V. FREISE u. F. SAUER, Z. Phys. Chem. Frankfurt 8, 387 [1956].



DK. Zum Vergleich zogen sie die bereits erwähnten Werte von DA SILVA und MEHL<sup>2</sup> heran. Im Gegensatz zu diesen ist hier bei Kupferkonzentrationen kleiner als 15% ein erneuter Anstieg des DK bis zum reinen Nickel zu beobachten, während die übrigen Ergebnisse vergleichbar sind. Dieser Wiederanstieg auf der Nickelseite zeigt sich qualitativ auch in den Versuchen von REDDEMANN<sup>6</sup>.

Zur Erklärung dieser Abweichungen weisen FREISE und SAUER<sup>7</sup> darauf hin, daß die Messung des DK nach den erstgenannten Verfahren mit einem Ausgangspaar aus den Reinmetallen durchgeführt wurde. Auf den Seiten der Reinmetalle ist dabei die Matano-Auswertung zu ungenau, um über einen Wiederanstieg des DK auf der Nickelseite noch brauchbare Aussagen machen zu können. Sie haben deshalb die Kurve der Autoren<sup>2</sup> in diesem Bereich nur gestrichelt fortgesetzt.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle bei den auszerspanten Proben gewonnenen Konzentrationsprofilen wurde durch IMM<sup>8</sup> aufgezeigt. Wie Abb. 1 erkennen läßt, kann sowohl die Form des Profils als auch insbesondere die Lage der Matano-Ebene relativ zur ursprünglichen Schweißebene davon abhängen, ob man die Probe von der Nickelseite aus oder aber von der Kupferseite her abdreht. Je nach Art des verwendeten Drehmeißels kann eine mehr oder weniger ausgeprägte Verformung der Probe eintreten, die sich mehr auf Seiten der weicheren reinen Komponenten bemerkbar macht als bei den dazwischenliegenden härteren Legierungen.

Um das Diffusionsverhalten zweifelsfrei zu klären, wurden in der vorliegenden Arbeit daher Meßverfahren benutzt, die diese Fehlerursachen weitgehend

vermeiden. Die Konzentrationsprofile wurden ohne mechanische Deformation der Proben mit einer Elektronenmikrosonde aufgenommen und der Konzentrationsbereich zur Steigerung der Genauigkeit der Matano-Auswertung stark eingeschränkt.

### Versuchsdurchführung

Es wurden drei Legierungen mit 28%, 5% und 1% (Gew.-Proz.) Kupfer in Nickel im Vakuum erschmolzen und zylindrische Proben mit 12 mm Durchmesser und 5–10 mm Höhe daraus hergestellt. Die Stirnfläche der Proben wurde feinst geschliffen und poliert. Legierungen und ebensolche Proben aus Nickel mit einer Reinheit von 99,96% wurden mit 50 kp/cm<sup>2</sup> für 10 Minuten bei 900°C im Vakuum verschweißt. Die Erhitzung erfolgte dabei induktiv. Eine Homogenisierungsglühung vor der Verschweißung sorgte für eine gleichmäßige Verteilung des Kupfers, die mit der Mikrosonde prüfbar ist, und erzeugte nach mehreren Tagen bei 1000°C bzw. 1200°C ein grobes Korn. Die bei der Verschweißung bereits eingetretene Diffusion konnte mit der Mikrosonde ermittelt und nach weiteren Glühungen bei 1000°C das Fortschreiten der Diffusion verfolgt werden, da die Mikrosonde wegen der zerstörungsfreien Messung solche Wiederholungen gestattet. Nach jeder Glühung wurde die Probe seitlich angeschliffen und poliert, um Oberflächeneffekte auszuschalten. Die Einstellung der Abstrichtung der Mikrosonde konnte zunächst optisch nach den Probenändern vorgenommen und dann analytisch geprüft werden. Es ergab sich eine gleichmäßige Diffusion in axialer Richtung. Das Konzentrationsprofil nahm die Mikrosonde dann automatisch auf, in Punktabständen von je nach Eindringtiefe 2–10 µm. Etwaige Analysenfehler der Mikrosonde, die im System Kupfer-Nickel ohnehin klein sind, fallen überdies aus dem Ergebnis heraus, wenn die Eichkurve im interessierenden Konzentrationsbereich linear approximierbar ist und nur Konzentrationsverhältnisse zu bestimmen sind. Auf Korrekturen der Mikroanalyse kann daher im vorliegenden Fall verzichtet werden.

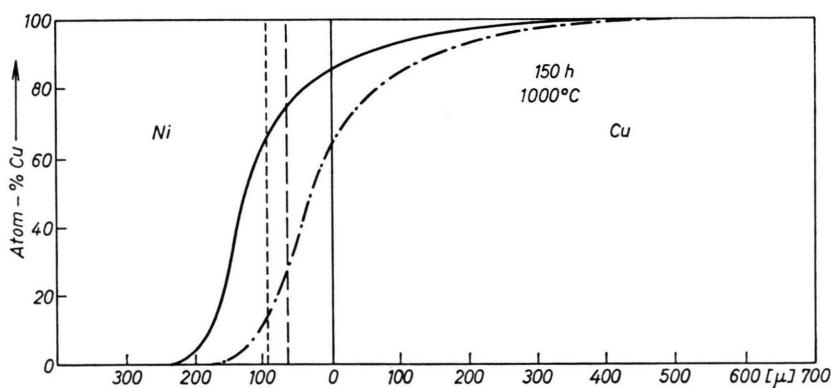


Abb. 1. Abhängigkeit der Form und Lage des Konzentrationsprofils, bezogen auf die Schweißnaht, von der Zerspanungsrichtung (nach 8). Probe von der Kupferseite abgedreht, Matano-Ebene ---; Schweißnahtwanderung 94 µm;  
- - - - - Probe von der Nickelseite abgedreht Matano-Ebene.  
— ; Schweißnahtwanderung 11 µm. (Es sind fälschlich 64 µm eingezeichnet.)

<sup>8</sup> R. IMM, private Mitteilung.

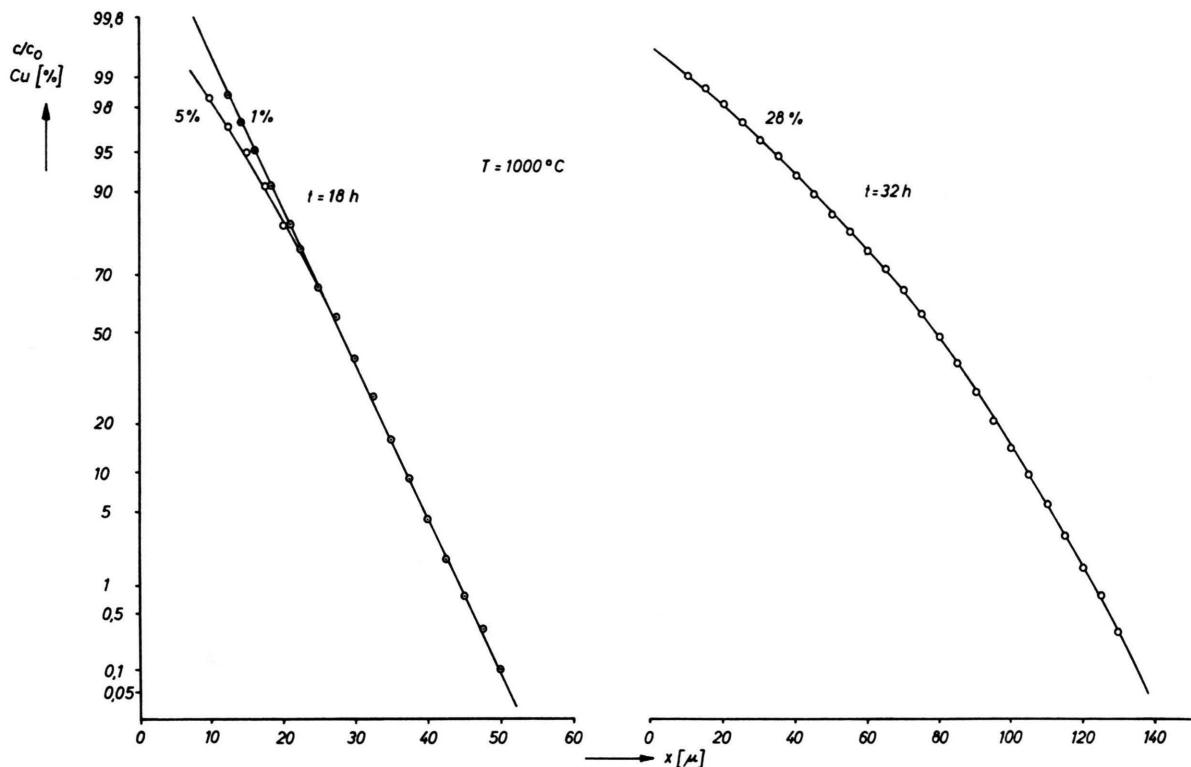


Abb. 2. Konzentrations-Weg-Kurven für drei Cu-Ni-Legierungen.

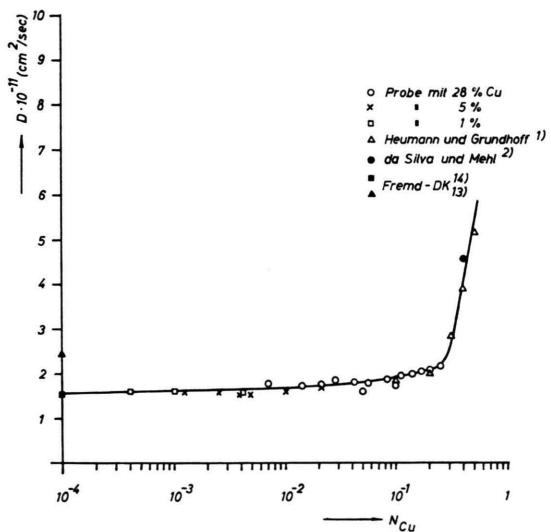
Die Ergebnisse sind für drei Proben in Abb. 2 dargestellt. Aufgetragen ist das Verhältnis der Konzentration  $c$  am Ort  $x$  zur Anfangskonzentration  $c_0$  der legierten Teilprobe im Wahrscheinlichkeitsnetz als Funktion von  $x$ . Diese Auswertung entspricht den gegebenen Randbedingungen des zweifach unendlichen Halbraums. Während bei 28% Kupfer noch eine Krümmung der Kurve zu erkennen ist, die eine Konzentrationsabhängigkeit des DK anzeigen, ergibt sich bei 5% schon eine Linearisierung, die sich bei 1% noch weiter fortsetzt. Die gekrümmten Kurven wurden nach MATANO<sup>9</sup> ausgewertet und der DK aus der Beziehung<sup>4</sup>

$$D_{\text{chem}} = - \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c x \, dc$$

ermittelt, während für die lineare Kurve eine Auswertung

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right)$$

möglich ist, die für konzentrationsunabhängige DK gilt. Die so gewonnenen Werte sind in Abb. 3 als Funktion der Konzentration in einer logarithmi-

Abb. 3. Gemeinsamer DK als Funktion der Kupferkonzentration ( $N$  = Molenbruch).<sup>9</sup> C. MATANO, Jap. J. Phys. 8, 109 [1933].

schen Skala aufgetragen. Wie zu erkennen ist, strebt der DK bei kleinen Kupferkonzentrationen monoton fallend einem Grenzwert zu, ohne in dem Bereich unter 15% Kupfer einen Wiederanstieg zu zeigen.

### Diskussion

Diese Versuche sind mit grobkörnigen Proben durchgeführt worden. Es werden jedoch Abweichungen auf der Nickelseite vom beschriebenen Verhalten beobachtet, wenn man, wie die Autoren<sup>3,6</sup>, mit sehr feinkörnigen, elektrolytisch abgeschiedenen Niederschlägen arbeitet. Bei genauerer Untersuchungen mit der Mikrosonde zeigt sich, daß in der Deckschicht ein anderer Diffusionsmechanismus wirksam sein kann als in der Unterlage. Das ist an der ungleichmäßigen Kupferverteilung in der Deckschicht leicht zu erkennen, die kein glattes Diffusionsprofil mehr ergibt, wie bei einer Diffusion über örtlich verschiedene Wege, teilweise mit erhöhter Geschwindigkeit zu erwarten ist<sup>5</sup>. Das Auftreten einer Korngrenzendiffusion im hier interessierenden Temperaturbereich zwischen 900 und 1050°C ist außerdem durch Versuche von TRONSDAL und SORUM<sup>10</sup> nachgewiesen, die mit einer röntgenmikrographischen Methode das Diffusionsverhalten ebenfalls elektrolytisch auf Legierungen mit 30 bis 60% Kupfer in Nickel aufgebrachter reiner Kupfer- bzw. Nickelschichten untersucht haben. Der Übergang von Korngrenzen- zu Volumendiffusion trat hier in einem Bereich um 1000°C auf. Ähnliche Ergebnisse, mit einem etwas streuenden Temperaturbereich, erhielten auch RUSKE<sup>11</sup> und FISHER und RUDMAN<sup>12</sup> aus Diffusionsmessungen an feinkörnigen Sinterkörpern aus Kupfer-Nickellegierungen.

Der genaue Übergangsbereich wird daher sehr vom Gefüezustand, der thermischen Behandlung der Proben und anderen äußeren Parametern abhängen. Es ist auch zu vermuten, daß er von der Kupferkonzentration abhängt, da die Solidustemperatur mit wachsendem Kupfergehalt monoton abnimmt. Es sollten daher höhere Übergangstemperaturen zu erwarten sein, wenn man sich der Nickelseite nähert. Damit wird auch die von FREISE und SAUER<sup>7</sup> an-

gegebene Kurve verständlich. Während die im mittleren Konzentrationsbereich erhaltenen Werte noch im Gebiet der Volumendiffusion gemessen sind und sich daher Übereinstimmung mit den Werten von DA SILVA und MEHL<sup>3</sup> ergibt, tritt zur Nickelseite hin die Korngrenzendiffusion stärker in Erscheinung. Diese mußten sie als Konzentrationsabhängigkeit des DK deuten, da bei der Auswertung kein Konzentrationsprofil aufgenommen wurde, das einen Unterschied im Verhalten der Deckschicht und der Unterlage hätte zeigen können.

Daß bei den eigenen Versuchen tatsächlich im wesentlichen die Volumendiffusion gemessen wurde, kann aus dem Vergleich der in der Grenze unendlicher Verdünnung aus Abb. 5 erhaltenen Werte mit solchen geschlossen werden, die mit radioaktivem Cu-64 im Bereich der Volumendiffusion gewonnen wurden<sup>13,14</sup>. Nach der Formel von DARKEN<sup>15</sup>

$$D_{\text{chem}} = (D_{\text{Cu}} * N_{\text{Ni}} + D_{\text{Ni}} * N_{\text{Cu}}) \frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln N_{\text{Cu}}} \\ = D_{\text{Cu}} N_{\text{Ni}} + D_{\text{Ni}} N_{\text{Cu}}$$

sollte man bei Annäherung an die unendliche Verdünnung in der Lage sein, aus dem im chemischen Konzentrationsgefälle gemessenen DK ( $D_{\text{chem}}$ ) den Fremddiffusionskoeffizienten von Kupfer in Nickel zu ermitteln, da dann  $d \ln a_{\text{Cu}} / d \ln N_{\text{Cu}}$  und  $N_{\text{Ni}}$  gegen 1 und  $N_{\text{Cu}}$  gegen 0 streben, wobei  $N$  den Molenbruch und  $a$  die Aktivität bedeuten. Die Brauchbarkeit der Elektronenmikrosonde zur Bestimmung dieser Größe wird damit bewiesen.

Um ferner zu prüfen, welchen Verlauf der im chemischen Konzentrationsgefälle gemessene DK nach der Darkenschen Formel haben sollte, wurde dieser im ganzen Konzentrationsbereich mit Hilfe der bereits von HEUMANN und GRUNDHOFF<sup>1</sup> gemessenen Daten kritisch untersucht. Diese hatten außer dem gemeinsamen DK  $D_{\text{chem}}$  auch noch die partiellen DK  $D_{\text{Cu}}$  und  $D_{\text{Ni}}$  mit Hilfe einer Folienmethode gemessen. Inzwischen sind auch die Aktivitäten in diesem System durch RAPP und MAAK<sup>16</sup> bei 1000°C mit einer recht genauen EMK-Methode ermittelt worden. Ferner liegen Angaben über die Selbstdiffusion von Cu-64 und Ni-63 in drei Legierungen mit 13%, 45,4% und 78,5% Kupfer durch

<sup>10</sup> G. O. TRONSDAL u. H. SORUM, Phys. Stat. Sol. **4**, 493 [1964].

<sup>11</sup> W. RUSKE, Phys. Stat. Sol. **1 K**, 85 [1961].

<sup>12</sup> B. FISHER u. C. RUDMAN, J. Appl. Phys. **32**, 1604 (1961).

<sup>13</sup> M. S. ANAND, S. P. MURARKA u. R. P. AGARWALA, J. Appl. Phys. **36**, 3860 [1965].

<sup>14</sup> K. MONMA, H. SUTO u. H. OIKAWA, J. Jap. Inst. Metals **28**, 192 [1964].

<sup>15</sup> L. S. DARKEN, Trans. AIME **175**, 184 [1948].

<sup>16</sup> R. A. RAPP u. F. MAAK, Acta Met. **10**, 63 [1962]. — Techn. Ber. Max-Planck-Institut f. Phys. Chem., Göttingen 1961.

Untersuchungen von MONMA, SUTO und OIKAWA<sup>14</sup> vor. Abb. 4 gibt den Verlauf des aus der Aktivität  $a_{Cu}$  als Funktion des Molenbruchs  $N_{Cu}$  erhaltenen thermodynamischen Faktors  $d \ln a_{Cu} / d \ln N_{Cu}$  wieder. Dieser zeigt im Bereich zwischen 30 und 40%

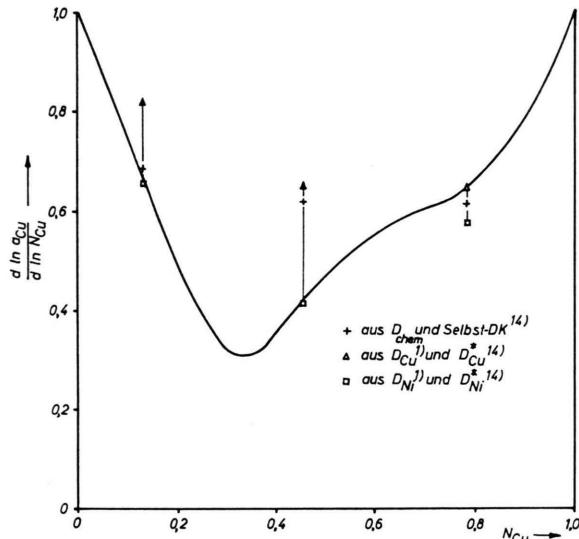


Abb. 4. Thermodynamischer Faktor in Abhängigkeit vom Kupfergehalt bei 1000°C.

Kupfer ein ausgeprägtes Minimum. Diese aus der Aktivität erhaltenen Werte wurden zunächst mit solchen verglichen, die aus dem von <sup>1</sup> erhaltenen gemeinsamen DK  $D_{chem}$  und den Selbst-Diffusionsdaten<sup>14</sup> mit Hilfe der Darkenschen Gleichung ermittelt wurden. Diese Werte sind als Kreuze in Abb. 4 eingetragen. Weiterhin wurden die von <sup>1</sup> erhaltenen partiellen DK für die drei genannten Konzentrationen interpoliert, für die auch Selbst-Diffusionsdaten<sup>14</sup> vorliegen. Daraus läßt sich nach  $D_{Ni} = D_{Ni}^* (d \ln a / d \ln N)$  ebenfalls der thermodynamische Faktor ermitteln. Diese Werte sind in Abb. 4 mit eingetragen, für Kupfer als Dreiecke, für Nickel als Quadrate. Die verschiedenen Quellen liefern in einem gewissen Streubereich befriedigend übereinstimmende Werte. Die aus den Aktivitäten erhaltenen thermodynamischen Faktoren sind daher sicher brauchbar, um einmal die von <sup>1</sup> erhaltenen partiellen DK auf Selbst-Diffusionswerte umzurechnen und umgekehrt die Daten, die die japanischen Autoren<sup>14</sup> für die Selbstdiffusion erhalten haben, in partielle DK umzuwandeln. Daraus ergibt sich ein geschlosseneres Bild des Verhaltens der einzelnen DK über das ganze System, da sich beide Quellen sinnvoll

ergänzen, wie Abb. 5 für die DK des Nickels und Abb. 6 für die DK des Kupfers zeigt. Die Selbstdiffusion steigt vom Nickel an fast exponentiell an. Für die aus den verschiedenen Quellen abgeleiteten Werte ergibt sich beim Nickel eine ausgezeichnete

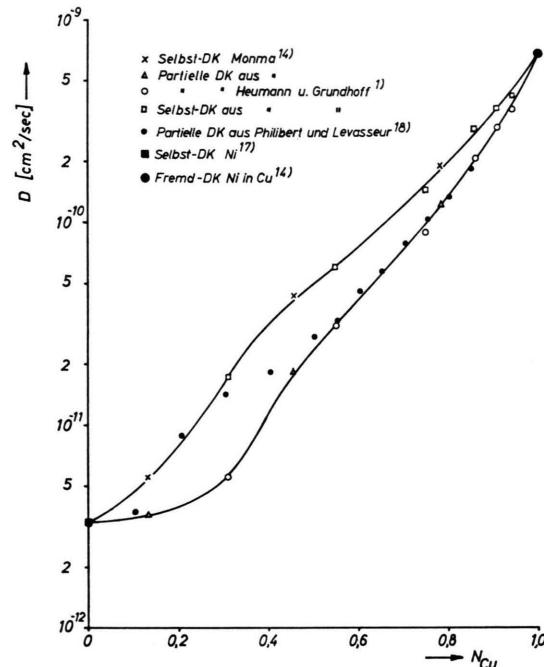


Abb. 5. Verlauf der partiellen und Selbst-Diffusionskoeffizienten des Nickels bei 1000°C.

Übereinstimmung, die eine gewisse Zuverlässigkeit der Angaben erwarten läßt, zumal sich auch die Daten der Selbstdiffusion des Nickels<sup>17</sup> und der Fremddiffusion von Nickel in Kupfer<sup>14</sup> als Grenzwerte zwangsläufig in die Kurvenzüge einordnen. Beim Kupfer gilt das gleiche für alle Legierungen mit mehr als etwa 60% Kupfergehalt. Unterhalb ergeben sich kleinere Abweichungen, die in ihrer Größenordnung zwar am Rande der Meßgenauigkeit liegen dürften, jedoch systematisch von mehreren Autoren beobachtet werden.

Unter der Voraussetzung, daß der thermodynamische Faktor ausreichend genau ist, worauf die Messungen am Nickel hinzudeuten scheinen, könnten daher entweder die Selbstdiffusionsdaten für Cu-64 bei 45,4% und 13% Kupfer in Nickel zu niedrig oder aber die partiellen DK zu hoch sein. Wie bereits gezeigt wurde, besteht Grund zu der

<sup>17</sup> R. E. HOFFMAN, F. W. PIKUS u. R. A. WARD, Trans. AIME **206**, 483 [1956].

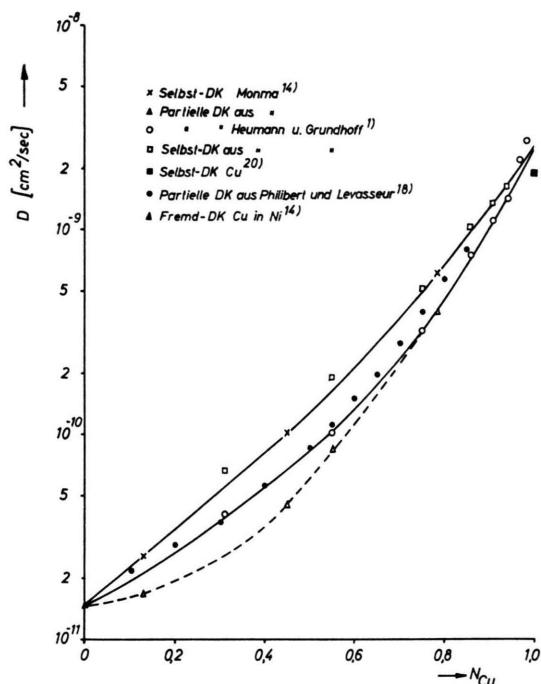


Abb. 6. Verlauf der partiellen und Selbst-Diffusionskoeffizienten des Kupfers bei 1000°C.

Annahme, daß bei 1000°C an feinkörnigen Proben die Korngrenzendiffusion mit ins Spiel kommen kann. Daß dies auch an größerem Material der Fall sein könnte, läßt eine kritische Durchsicht der Literaturdaten leicht erkennen. Zum Beispiel unterscheiden sich die Werte der Fremddiffusion von Kupfer in Nickel, je nachdem, ob sie im Bereich von 1054—1359°C gemessen wurden<sup>14</sup> oder zwischen 800—1050°C<sup>13</sup>. Der letztere Wert ist höher und die Aktivierungsenergie etwas niedriger. Daher wurden die partiellen DK über den thermodynamischen Faktor aus den Selbst-Diffusionsdaten ermittelt, die in einem Bereich mit wesentlich höheren Temperaturen gemessen worden sind, wo diese Gefahr geringer ist. Der Kurvenverlauf, Abb. 7, ist dabei gestrichelt wiedergegeben. Mit Hilfe dieser partiellen DK wurde sodann der nach den Darkenschen Formeln zu erwartende gemeinsame DK berechnet (ausgezogene Kurve). Auf der Kupferseite ergibt sich zwischen dieser und den experimentell durch HEUMANN und GRUNDOFF<sup>1</sup> erhaltenen Werten (Kreise) gute Übereinstimmung, während sich zur

<sup>18</sup> J. LEVASSEUR u. J. PHILIBERT, C. R. Acad. Sci. C. **264**, 277 [1967] u. private Mitteilung.

<sup>19</sup> J. R. MANNING, Phys. Rev. **116**, 69 [1959]; **124** 470 [1961].

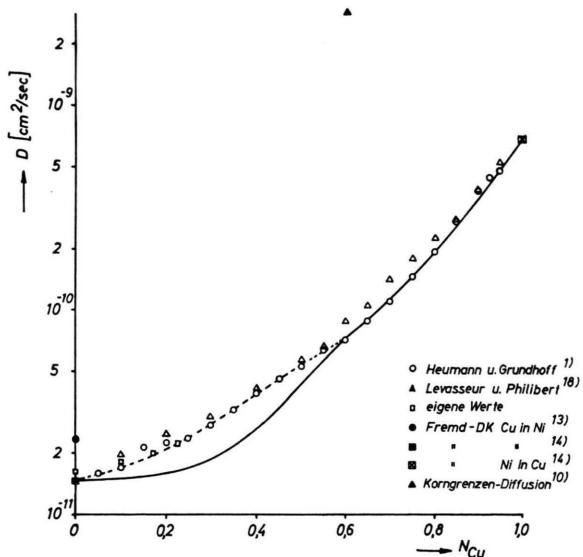


Abb. 7. Verhalten des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten im System Kupfer-Nickel bei 1000°C.

Nickelseite hin wieder Abweichungen zeigen. Die eigenen auf der Nickelseite erhaltenen Werte fügen sich in die Kurve der Autoren<sup>1</sup> sehr gut ein. In diese Kurven sind auch unkorrigierte Werte eingetragen, die durch LEVASSEUR und PHILIBERT<sup>18</sup> kürzlich veröffentlicht wurden (Abb. 7). Auch diese passen im allgemeinen gut in das Bild, insbesondere auf der Kupferseite, während sich auf der Nickelseite Abweichungen ergeben. Während diese für das Kupfer dort gering sind und ein gleichartiges Verhalten zeigen wie bei HEUMANN und GRUNDOFF<sup>1</sup>, nehmen sie für das Nickel größere Beträge an. Auch stimmt die Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht mit den anderen angegebenen Literaturdaten überein. Man kann aber sicherlich schließen, daß die Darkensche Gleichung im ganzen Konzentrationsbereich innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt ist. Ihre für den Leerstellenstrom korrigierte Form wurde von MANNING<sup>19</sup> angegeben. Diese Korrekturen wurden abgeschätzt und sollten sich insbesondere auf der Kupferseite und im mittleren Konzentrationsbereich bemerkbar machen. Sie werden maßgeblich von der Frequenzdifferenz  $w_{\text{Cu}} - w_{\text{Ni}}$  beeinflußt, deren Größe hier nur äußerst ungenau ermittelt werden kann, und sind daher als klein innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigt.

<sup>20</sup> W. L. MERCER in A. D. LECLAIRE, Phil. Mag. **7**, 141 [1962]. — A. KUPER, H. LETAW, L. SLIFKIN, E. SONDER u. C. T. TOMIZUKA, Phys. Rev. **96**, 1224 [1954]; **98**, 1870 [1955].

In den Daten der Autoren<sup>18</sup> wurden die Korrekturen näher abgeschätzt zu maximal 20%. Da bei den hier vorliegenden Aktivierungsenergien 0,8% Temperaturfehler bereits zu 14% Abweichungen im DK führen, liegt die Vernachlässigung sicherlich in der Fehlerbreite der Messung. Sie können auch die verbliebenen Abweichungen auf der Nickelseite nicht erklären.

Es kann daher der Schluß gezogen werden, daß auch nach den Darkenschen Formeln ein Wiederaufstieg des gemeinsamen DK auf der Nickelseite nicht zu erwarten ist. Er bleibt dort sogar, trotz des fast exponentiellen Anstiegs der Selbstdiffusion beider Komponenten mit steigendem Kupfergehalt über einen weiten Konzentrationsbereich annähernd

konstant, da dieser Anstieg durch den stark fallenden thermodynamischen Faktor fast kompensiert wird. Die beobachteten Abweichungen im Diffusionsverhalten sind daher wohl auf andere Diffusionsmechanismen als die Volumendiffusion zurückzuführen, die sich auf der Nickelseite bei gegebener Temperatur zuerst bemerkbar machen sollten. Daß bei 1000 °C im Bereich der Korngrenzendiffusion gemessene DK wesentlich höher liegen, lassen die in Abb. 7 mit eingetragenen Werte von  $10^6$  gut erkennen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein herzlicher Dank für die Bereitstellung apparativer Mittel, insbesondere der Elektronenmikrosonde.

## External Transport Numbers in Molten Zinc Bromide

C.-A. SJÖBLOM and J. ANDERSSON

Department of Physics, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. 23 a, 235—238 [1968]; received 6 November 1967)

The external transport number<sup>1</sup> in pure molten zinc bromide has been measured as a function of temperature using a porous plug as velocity reference. The results can be described by the equation (obtained by least squares fitting)

$$t_{\text{Zn}^{++}} = 0.791 - 3.68 \times 10^{-4} (T - 394) \quad (469 - 562 \text{ } ^\circ\text{C})$$

where  $T$  is expressed in degrees Centigrade. The result is in excellent agreement with values calculated according to the so-called "new formalism" developed by LAITY<sup>1, 2</sup>.

Measurements of external transport numbers in pure molten salts require a choice of a reference frame. The fact that this choice is not only an experimental problem but actually defines the quantity to be measured has been clearly established by LAITY<sup>1</sup> and KLEMM<sup>3</sup> in two review articles. Thus the measurement of an external transport number (in a pure molten salt) is in effect a study of the interaction between the salt and the chosen porous separator between the electrode compartments. Different separator materials tended to give similar experimental results<sup>4</sup> and this fact was taken as an evidence that a property of the salt only (and not of the separator material) was measured. A closer analysis of the plug materials used (glass, porcelain, asbestos, aluminum oxide) shows however that which

the obtained experimental accuracies there is little reason to expect any noticeable effect when these materials are interchanged since they are chemically similar to each other. (Work prior to 1964 is summarized in Ref.<sup>5</sup>). Moreover, careful experiments<sup>5</sup> showed a small but significant difference between the observed transport number of the nitrate ion in molten sodium nitrate when a pyrex glass<sup>6</sup> and a selas porcelain<sup>7</sup> separator was used. This result does not invalidate measurements of external transport numbers as such, it merely restates (the already obvious) fact that the composite system molten salt—porous plug is studied<sup>8</sup>.

The justification of an operationally defined quantity such as the external transport number lies in its potential usefulness. It has been shown<sup>9</sup> that

<sup>1</sup> R. W. LAITY, article on "Molten Salt Transport Numbers" in Encyclopedia of Electrochemistry, ed. by C. A. HAMPEL, Reinhold Publishing Co., New York 1964, p. 653.

<sup>2</sup> R. W. LAITY, Disc. Faraday Soc. 32, 172 [1962].

<sup>3</sup> A. KLEMM, "Transport Properties of Molten Salts", a chapter in "Molten Salt Chemistry", ed. by M. BLANDER, Interscience Publishers, New York 1964, p. 538 and 593.

<sup>4</sup> F. R. DUKE and R. W. LAITY, J. Phys. Chem. 59, 549 [1955].

<sup>5</sup> R. J. LABRIE and V. A. LAMB, J. Electrochem. Soc. 110, 810 [1963].

<sup>6</sup> Obtained from Corning Glass Works, USA.

<sup>7</sup> Obtained from Selas Corporation of America, USA.

<sup>8</sup> C. SINISTRI, J. Phys. Chem. 66, 1600 [1962].

<sup>9</sup> R. W. LAITY and C.-A. SJÖBLOM, J. Electrochem. Soc., to be published.