

Bestimmung der Diffusionskoeffizienten des Kupfers in der Hochtemperatur- β -Phase des Systems Kupfer–Antimon

TH. HEUMANN, H. MEINERS * und H. STÜER **

Institut für Metallforschung der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 25 a, 1883–1891 [1970] ; eingegangen am 8. September 1970)

Der Selbstdiffusionskoeffizient des Kupfers in der β -Phase des Systems Kupfer–Antimon wurde mit dem radioaktiven Kupferisotop Cu^{64} für verschiedene Konzentrationen gemessen. Die Diffusionskoeffizienten sind von der Größenordnung $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Sowohl die außerordentlich hohe Beweglichkeit als auch die Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie von der Zusammensetzung der Legierung ist auf das Auftreten struktureller Leerstellen im ganzen Homogenitätbereich der β -Phase zurückzuführen. Aus Messungen der makroskopischen Dichte sowie der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung ergeben sich für die Konzentration der Defekte Werte zwischen 10 und 25%. Diffusionsuntersuchungen im chemischen Konzentrationsgefälle liefern den partiellen Diffusionskoeffizienten des Kupfers in der geordneten Phase. Der thermodynamische Faktor als Verhältnis von Selbst- zum partiellen Diffusionskoeffizienten des Kupfers in der β -Phase wird angegeben.

1. Einleitung

Bei der Untersuchung von Transportvorgängen im System Ni-Sb fanden HEUMANN und STÜER ^{1, 2} eine außergewöhnlich hohe Beweglichkeit der Nickelatome in der mit β bezeichneten Hochtemperaturphase dieses Systems. Es konnte gezeigt werden, daß die große Beweglichkeit auf das Vorhandensein konstitutioneller Leerstellen in den Teilgittern des Nickels zurückzuführen ist. Mit wachsendem Ni-Gehalt nimmt die Zahl der Leerstellen ab und die Besetzungsdichte zu. Bei der idealen Zusammensetzung der β -Ni₃Sb-Verbindung sollte man eine volle Besetzung des Gitters erwarten und demnach einen wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten, der einem Platzwechsel über thermisch erzeugte Leerstellen zuzuordnen wäre. Leider ist die β -Phase bei der idealen Zusammensetzung nicht mehr existent. Demgegenüber besitzt aber die entsprechende Phase im System Cu-Sb beiderseits der Zusammensetzung Cu₃Sb einen ausgedehnten Homogenitätbereich (Abb. 1). Es lag daher nahe, entsprechende Untersuchungen an dieser Phase durchzuführen.

Messungen der Transportzahlen im elektrischen Gleichfeld, über die an anderer Stelle berichtet werden soll ³, hatten ergeben, daß auch in dieser Phase das Kupfer eine sehr hohe Beweglichkeit besitzt, welche die des Antimons um mehr als zwei Zehnerpotenzen übertrifft. Viele intermetallische Phasen

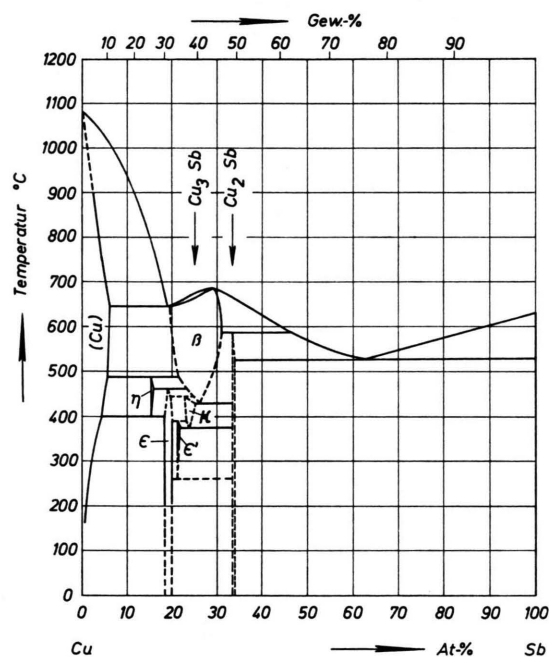


Abb. 1. Zustandsdiagramm Kupfer–Antimon.

zeigen diese Eigenschaft, daß sich die Beweglichkeit der beiden Komponenten um mehrere Zehnerpotenzen unterscheidet, so daß bei Diffusionsuntersuchungen praktisch nur eine Atomsorte zu diffundieren scheint. Diese Besonderheit läßt sich in der Regel auf den strukturellen Aufbau zurückführen. Es wur-

* Department of Physics, University Pittsburgh, USA.

** Wieland-Werke, 79 Ulm.

¹ TH. HEUMANN u. H. STÜER, Phys. Stat. Sol. 15, 95 [1965].

² TH. HEUMANN u. H. STÜER, Z. Naturforsch. 22 a, 1184 [1967].

³ TH. HEUMANN u. H. MEINERS, demnächst.



den deshalb in Analogie zu den oben erwähnten Untersuchungen an Ni-Sb Legierungen zunächst Dichtemessungen und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, die strukturellen Eigenschaften der β -Cu₃Sb-Phase zu erforschen, um daraus Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus zu ziehen.

2. Röntgen- und Dichtemessungen

Die Struktur der β -Cu₃Sb-Phase wurde von HOFMANN⁴ mit Debye-Aufnahmen in einer Hochtemperaturkamera aufgeklärt. Danach handelt es sich um ein geordnetes Gitter vom Fe₃Pi-Typ (auch DO₃- bzw. L2₁-Typ genannt). Abbildung 2 zeigt die Ele-

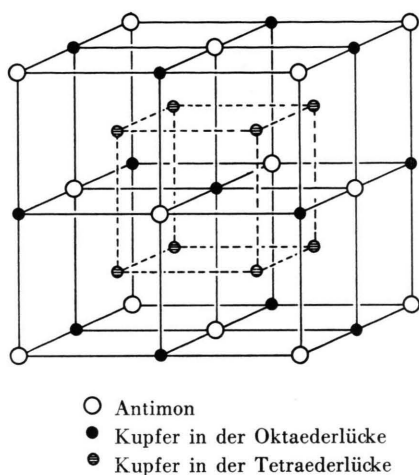


Abb. 2. Elementarzelle von Cu₃Sb.

mentarzelle: die Antimonatome bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter, in dem sowohl die Oktaeder- als auch die Tetraederlücken mit Kupferatomen besetzt sind. In der vollbesetzten Zelle finden vier Antimonatome und 12 Kupferatome Platz, entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung Cu₃Sb. Die Gitterkonstante beträgt nach HOFMANN 6,00 Å für 25 At.-% Sb bei 475 °C. Diese Ergebnisse wurden später von BÖTTCHER und THUN⁵ mit Hilfe von Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigt. AGEEV und MAKAROV⁶ führten an abgeschreckten Proben Messungen bei Zimmertemperatur aus und erhielten im wesentlichen die gleichen Resultate wie Hofmann.

⁴ W. HOFMANN, Z. Metallkde. **33**, 373 [1941].

⁵ A. BÖTTCHER u. R. THUN, Z. Anorg. Chem. **283**, 26 [1956].

Die Konzentration struktureller Leerstellen läßt sich in einfacher Weise bestimmen aus der makroskopischen Dichte und der Gitterkonstanten. Die makroskopische Dichte wurde für 5 verschiedene Konzentrationen innerhalb des Homogenitätsbereiches der β -Phase nach der Auftriebsmethode gemessen und mit Hilfe der zugehörigen Dilatometerkurven auf eine Temperatur von 550 °C umgerechnet. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten dienten Debye-Aufnahmen an abgeschrecktem Material, das den Dichte- und Dilatometerproben entnommen war. Die erhaltenen Werte wurden ebenfalls anhand der Dilatometerkurven auf 550 °C umgerechnet. In Abb. 3 sind die Werte für Dichte und Gitterkonstante als Funktion der Antimonkonzentration aufgetragen. Sowohl die Dichte als auch die Gitterkonstante neh-

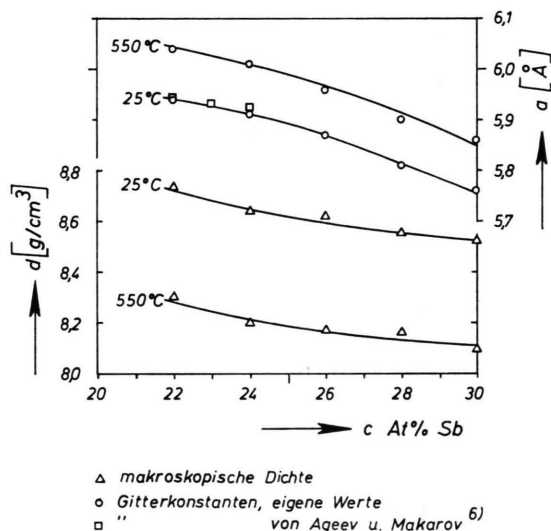


Abb. 3. Gitterkonstante und Dichte der β -Phase in Abhängigkeit von der Konzentration.

men mit zunehmender Antimonkonzentration ab, obwohl Antimon einen größeren Atomradius besitzt. Damit wird bereits die Existenz von Leerstellen angedeutet. Die Übereinstimmung mit den von Hoffmann sowie von Böttcher und Thun bei höheren Temperaturen gemessenen Werten ist gut. Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, daß die Röntgendiagramme der abgeschreckten Legierungen oberhalb 25 Atom-Prozent Sb einige zusätzliche Linien aufweisen, die bisher nicht gedeutet werden konnten. Auch BÖTTCHER und THUN⁵ berichten von solchen Zusatzlinien.

⁶ N. AGEEV u. E. S. MAKAROV, Izvest. Sektora Fiz.-Khim. Anal. **13**, 171 [1940].

Ist n die Gesamtzahl der in der Elementarzelle vorhandenen Atome, \bar{M} das mittlere Atomgewicht und a die Gitterkonstante, so gilt für die makroskopische Dichte streng

$$d = \frac{n \bar{M}}{N_L a^3} \quad (1)$$

N_L ist die Loschmidtsche Zahl. Nur für hohe Fehlstellenkonzentrationen führt die Berechnung nach (1) zu zuverlässigen Ergebnissen. Die Zahl der Kupfer- bzw. Antimonatome ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} n_{\text{Cu}} &= N_{\text{Cu}} n \\ n_{\text{Sb}} &= N_{\text{Sb}} n \end{aligned} \quad (2)$$

wenn N_{Cu} und N_{Sb} die jeweiligen Molenbrüche sind. Abb. 4 zeigt die Besetzung des Antimon- bzw. des Kupferuntergitters in Abhängigkeit von der Konzen-

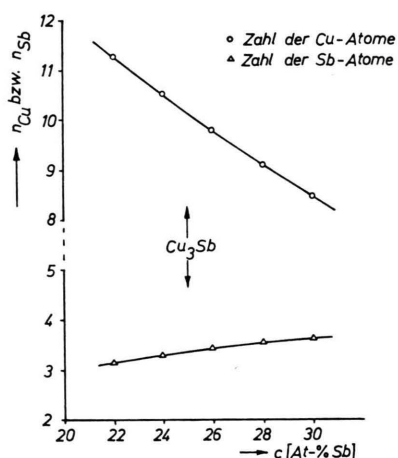


Abb. 4. Zahl der besetzten Plätze in der β - Cu_3Sb -Phase als Funktion von der Zusammensetzung.

tration. Aus Dichtemessungen an abgeschreckten Proben berechneten BHAN und SCHUBERT⁷ für $n = n_{\text{Cu}} + n_{\text{Sb}}$ die Werte 14,1 (20,5 At.-Proz. Sb) und 13,4 (26 At.-Proz. Sb). Nach Untersuchungen von OSAWA und SHIBATH⁸ beträgt die Zahl der Atome pro Elementarzelle 14,3 bei einer Konzentration von 22,5 At.-Proz. Sb. Man erkennt, daß im ganzen Homogenitätsbereich der β -Phase keines der beiden Teilgitter voll besetzt ist. Die Konzentration der strukturellen Leerstellen bezogen auf das Gesamtgitter wächst mit zunehmender Antimonkonzentration von 10% auf 25%. Für die ideale Zusammensetzung 3 : 1 wäre demnach statt Cu_3Sb bzw. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4$ die Formel $\text{Cu}_{10,05}\text{Sb}_{3,335}$ zu verwenden.

3. Messung der Selbstdiffusion des Kupfers in der β -Phase

Die Messungen wurden mit dem radioaktiven Kupferisotop Cu^{64} durchgeführt. Wegen der großen Sprödigkeit der Phase bei Zimmertemperatur, die eine Bearbeitung der Ronden in einer Drehbank nicht zuläßt, wurde zur Ermittlung und Auswertung der Konzentrations-Weg-Kurve (im folgenden c - x -Kurve) ein von GRUZIN⁹ eingeführtes Verfahren angewandt. Dabei bringt man auf die Stirnseite einer Ronde des zu untersuchenden Materials eine dünne Schicht des radioaktiven Isotopes auf. Die nach der Diffusion sich ergebende Verteilungskurve der Tracer wird dadurch gemessen, daß man von der Stirnseite her Schichten senkrecht zur Diffusionsrichtung abschleift und die Restaktivität I_n jeweils auf der neuen Probenoberfläche, also an der Stelle $x = x_n$ mißt. Aus der Lösung der 2. Fickschen Gleichung unter diesen Randbedingungen erhält man für I_n :

$$I_n = K \int_{x_n}^{\infty} \frac{Q}{\sqrt{\pi D^* t}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4 D^* t} \right\} \exp [-\mu (x - x_n)] dx \quad (3)$$

Dabei ist Q die zur Zeit $t=0$ auf die Oberfläche $x=0$ befindliche Menge des radioaktiven Isotopes, D^* der Selbstdiffusionskoeffizient (Diffusionskoeffizient im folgenden DK), t die Glühzeit, μ der Absorptionskoeffizient der gemessenen Strahlung in dem Probenmaterial und K eine Konstante, die die Zählgeometrie berücksichtigt. Aus (3) läßt sich ableiten

$$\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4 D^* t} \right\} \quad (4)$$

Im Fall starker Absorption, d. h.

$$\mu I_n \gg -\partial I_n / \partial x_n \quad (5)$$

vereinfacht sich Gl. (4) zu

$$I_n = \text{const} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4 D^* t} \right\} \quad (6)$$

Wie wir noch zeigen werden, war die Ungleichung (5) für unsere Messungen gut erfüllt. Die logarithmische Auftragung von I_n gegen x^2 ergibt dann eine Gerade, aus deren Steigung der DK berechnet werden kann.

⁷ S. BHAN u. K. SCHUBERT, Scripta Met. **3**, 923 [1969].

⁸ A. OSAWA u. N. SHIBATA, Sci. Rep. Toh. Imp. Univ. **28**, 197 [1939].

⁹ P. L. GRUZIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **86**, 289 [1952].

Zur Durchführung der Messungen nach diesem Verfahren wurden aus Legierungen mit 21, 25 und 29 At.-Proz. Sb etwa 15 mm hohe Ronden mit einem Durchmesser von 13 mm hergestellt. Als Ausgangsmaterial zur Erschmelzung der Phasenlegierungen diente Elektrolyt-Kupfer mit einem Reinheitsgrad von 99,98% und Antimon der Reinheit 99,7% mit 0,2% Arsen und Spuren Blei. Auf die mit einer Topfschleifmaschine senkrecht zur Zylinderachse plangeschliffenen Stirnflächen der Ronden wurde aus einer schwach salpetersauren radioaktiven Kupfernitratlösung durch Elektrolyse eine etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ dicke Kupferschicht abgeschieden, die das Kupferisotop Cu^{64} mit einer spezifischen Aktivität von etwa $5 \cdot 10^{-3}\text{ mC}$ enthielt*. Die Seitenflächen der Ronden waren dabei vom Elektrolyten durch einen Trennlack isoliert, der vor der Diffusionsglühung wieder abgelöst wurde.

Bei jedem Diffusionsversuch wurden drei Proben, je eine mit der obengenannten Konzentration, gleichzeitig geglüht. Auf diese Weise konnten die einzelnen Sendungen des relativ kurzlebigen Isotops (12,8 h) besser genutzt werden. Bei jedem Versuch war dann das Verhältnis der DK-Werte für die verschiedenen Konzentrationen unabhängig von eventuellen Fehlern bei der Zeit- oder Temperaturmessung. Die Glühung erfolgte in einem Röhrenofen, der zur Erhöhung der Wärmekapazität und zur Erzielung einer möglichst langen Zone homogener Temperatur als Kern einen Block aus Thermax-Stahl enthielt, dessen Bohrung das Quarzrohr mit den Diffusionsproben aufnahm. Um einem Verdampfen des Antimons aus der Legierung vorzubeugen, wurden die Versuche unter einer Schutzgasatmosphäre aus Reinstargon durchgeführt. Zur Temperaturmessung diente ein Pt-PtRh-Thermoelement, dessen heiße Lötstelle in die Bohrung einer nicht aktivierten Vergleichsprobe aus $\text{Cu}_{75}\text{Sb}_{25}$ ragte, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft der drei Versuchsproben befand.

Wegen der außerordentlich schnell ablaufenden Diffusion war es notwendig, die Glühzeiten sehr kurz zu halten; sie betrugen maximal 60 min. Die Aufheiz- und Abkühlzeiten der Proben zu Beginn und Ende eines jeden Versuches mußten somit in Rechnung gestellt werden. Die Glühzeiten wurden mit Hilfe der gemessenen Temperatur-Zeit-Kurve in der bekannten Weise korrigiert (vgl. auch Anm. ¹). Zur Ermittlung der c - x -Kurve wurden die Proben von der Stirnseite aus mit der Topfschleifmaschine senkrecht zur Diffusionsrichtung abgeschliffen. Die Dicke der abgeschliffenen Schicht wurde durch Wägung bestimmt. Um zur Auswertung die einfache Gl. (6) benutzen zu können, zählten wir mit einem Methan-Durchflußzähler die β -Aktivität der Ronden. Die Strahlung besitzt eine Energie von 0,75 (β^-) MeV bzw. 0,66 (β^+) MeV. Der Absorptionskoeffizient des Probenmaterials für die β -Strahlung des Cu^{64} -Isotops beträgt 300 cm^{-1} , in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.

* Der KFA Jülich sei an dieser Stelle für die kostenlose Bestrahlung der zur Aktivierung benutzten hochreinen Kupferproben gedankt.

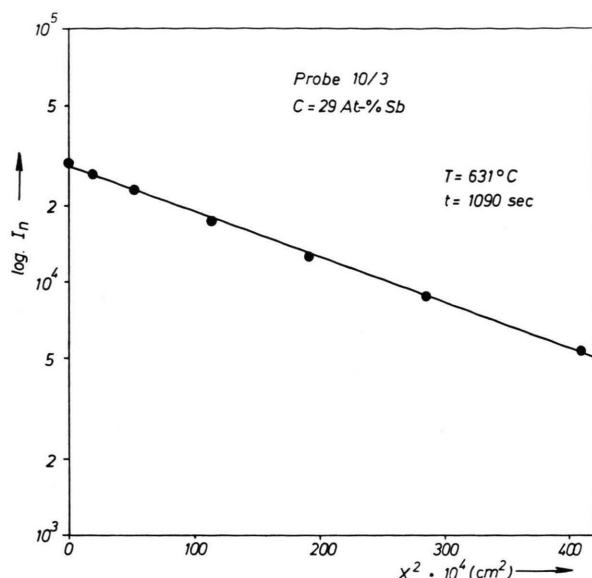


Abb. 5. Logarithmische Darstellung der Restaktivität als Funktion des Quadrates des Abstandes von der ursprünglichen Oberfläche.

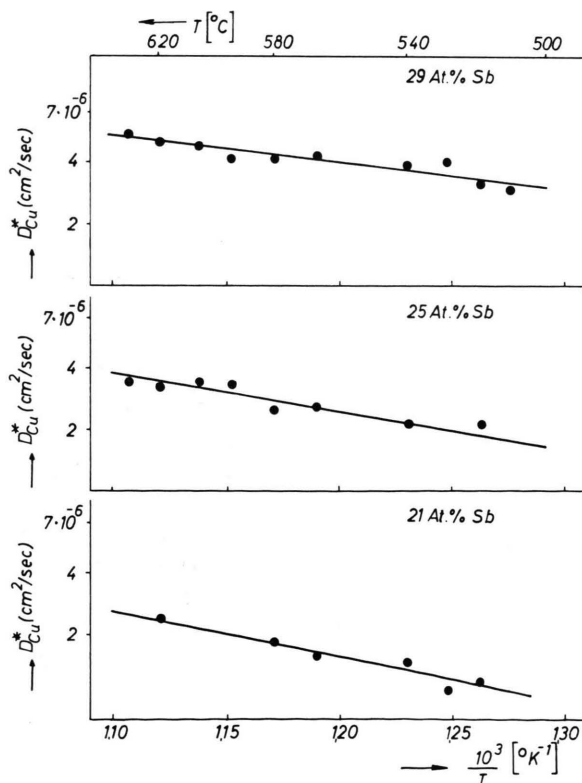


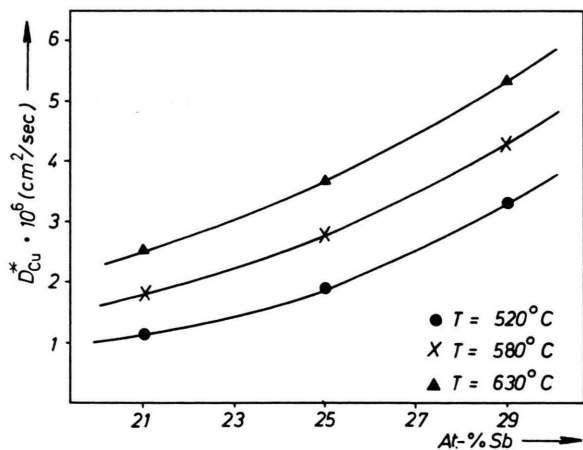
Abb. 6. Diffusionskoeffizient des Kupfers in der β - Cu_3Sb -Phase logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen.

Abb. 5 zeigt für eine Probe die logarithmische Auftragung der Oberflächenaktivität als Funktion des Quadrates des Abstandes von der ursprünglichen Oberfläche. Die Meßpunkte liegen recht gut auf einer Geraden, ein Beweis dafür, daß die Ungleichung (5) hinreichend gut erfüllt ist und die einfache Beziehung (6) zur Berechnung des Koeffizienten der Selbstdiffusion des Kupfers herangezogen werden darf.

In Abb. 6 sind die auf diese Weise bestimmten DK des Kupfers in der β -Cu₃Sb-Phase für die drei Konzentrationen logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Die Ausgleichsgeraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die sich aus dem Verlauf dieser Geraden ergebenden Aktivierungsenthalpien und Frequenzfaktoren sind in Tab. 1 aufgeführt. Abb. 7

At.-Proz. Sb	D_0 cm ² /sec	ΔH kcal/Mol
21	$8,57 \cdot 10^{-3}$	$10,46 \pm 1,34$
25	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$7,26 \pm 1,01$
29	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \pm 0,87$

Tab. 1.

Abb. 7. Diffusionskoeffizienten des Kupfers in der Phase Cu₃Sb als Funktion der Zusammensetzung.

zeigt die Abhängigkeit der Selbst-DK von der Legierungszusammensetzung. Die Werte der DK werden mit zunehmendem Antimongehalt, d. h. mit wachsender Leerstellenkonzentration im Kupfer-Teilgitter, größer. Die Aktivierungsenthalpie dagegen nimmt mit wachsender Antimonkonzentration ab.

4. Diffusionsmessungen im chemischen Konzentrationsgefälle

Um weitere Kenntnisse über das Diffusionsverhalten der β -Phase im System Kupfer-Antimon zu erhalten, führten wir einige Diffusionsmessungen im chemischen Konzentrationsgefälle nach der Versuchsanordnung des zweifach unendlichen Halbraumes durch. Dabei hatten die Phasenronden die Ausgangskonzentrationen 20,6 At.-Proz. Sb und 28,1 At.-Proz. Sb. Die Diffusionsglühung erfolgte durch induktive Heizung mit einem Hochfrequenzgenerator in einer Apparatur, die es gestattete, die Ronden während der Glühung mit variablem Druck aufeinander zu pressen. Da die CuSb-Legierungen im Bereich der β -Phase recht duktil sind, mußte durch eine geeignete Probenhalterung sichergestellt werden, daß sich der Probenquerschnitt während des Versuches nicht änderte. Der Stempeldruck betrug bei allen Versuchen etwa 50 kp/cm². Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, dessen Anzeige durch Haltepunkte während der Erstarrung verschiedener Metallproben in der Versuchsanordnung geeicht worden war. Auch bei diesen Messungen mußte die Glühzeit korrigiert werden, da Aufheiz- und Abkühlzeit einen beträchtlichen Anteil der gesamten Glühbehandlung ausmachten. Die Diffusionsglühungen fanden unter einer Schutzgasatmosphäre aus Reinstargon statt.

Nach allen Versuchen zeigte sich, daß die Ronden nicht miteinander verschweißten. Es wurde erfolglos versucht, durch höhere Drücke — bis zu 125 kp pro cm² — oder durch elektrolytisch abgeschiedene dünne Kupferschichten unterschiedlicher Dicke auf den Kontaktflächen ein Verschweißen zu erreichen. Eine evtl. vorhandene Oxidschicht auf den Kontaktflächen konnte für diesen Effekt nicht verantwortlich gemacht werden, da auch in einer Glovebox unter Reinstargon-Atmosphäre präparierte und in die Apparatur eingebrachte Proben nicht verschweißten. Dennoch erfolgte eine Diffusion: die Diffusionszone von mehreren Millimetern Länge war mit bloßem Auge an der Farbänderung innerhalb des Diffusionshofes deutlich erkennbar. Die Trennfläche nach dem Versuch war die ursprüngliche Schweißebene. Das konnte mit eingelegten inerten Wolframfäden als Markierungen eindeutig nachgewiesen werden. Die Tatsache, daß die Proben nicht verschweißten, war letztlich der Grund, die oben beschriebene Versuchsmethodik zu verwenden.

Zur Bestimmung der c - x -Kurve benutzen wir eine ARL-Elektronenmikrosonde. Die nichtverschweißten Ronden wurden in der Position, die sie während der Diffusionsglühung zueinander hatten, in einer Plexigum-Graphit-Mischung eingebettet. Bei der Auswertung wurde der im Schliffbild erscheinende Abstand der beiden Kontaktflächen gleich Null gesetzt (schwarzer Streifen in Abb. 8).

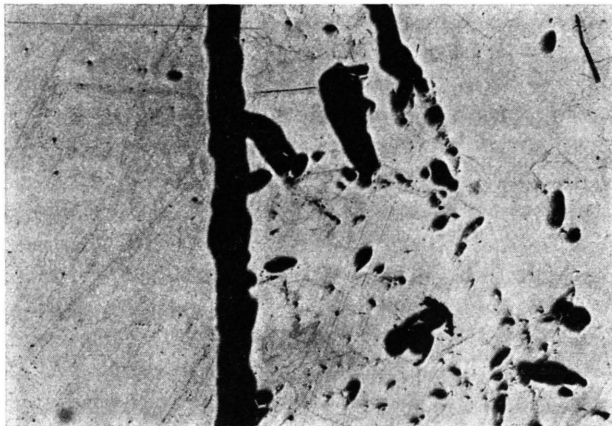


Abb. 8. Lochzone im Cu-reichen Halbraum nach einer Diffusionsglühung. In der Schweißebene (SE) ist die Probe auseinandergebrochen ($20\times$).

Die Abkühlungsgeschwindigkeiten der Ronden nach dem Versuch reichte nicht aus, um Ausscheidungen zu verhindern. Die Schliffbilder zeigten ein inhomogenes, jedoch sehr fein verteiltes Gefüge. Da die Mikrosonde in der Lage ist, auch Rechteckwählbarer Kantenlänge zu analysieren (*scanning*), wobei dann die mittlere Konzentration der abge-

fragten Komponente im Gefüge dieser Fläche angegeben wird, wurde zur Ermittlung der c - x -Kurve die Sonde so eingesetzt, daß sie bei Schrittweiten von $100\text{ }\mu\text{m}$ in x -Richtung Rechtecke von $10 \times 90\text{ }\mu\text{m}^2$, die Langseite senkrecht zur Diffusionsrichtung, analysierte. Die Ergebnisse der Sondenanalyse wurden in die Einheit Gramm/cm^3 unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte der Phase umgerechnet. Bei der Auftragung dieser Werte — bezogen auf die Ausgangskonzentrationen — im Wahrscheinlichkeitsnetz als Funktion der Ortskoordinate ergaben sich erwartungsgemäß keine Geraden, wie sie im Fall konzentrationsunabhängiger DK zu erwarten sind. Der Verlauf der Kurven war im antimonreichen Halbraum flacher als auf der kupferreichen Seite, entsprechend der höheren Beweglichkeit aufgrund zunehmender Defektkonzentration bei höheren Antimongehalten. Der ausgleichenden Kurve im Wahrscheinlichkeitsnetz wurden die Werte für die zur Berechnung der DK erforderlichen c - x -Kurven entnommen. Abb. 9 zeigt eine typische c - x -Kurve für Kupfer. Es sei ausdrücklich auf die großen Eindringtiefen während der recht kurzen Glühzeit hingewiesen.

In Abb. 9 überrascht zunächst, daß die Matanoebene relativ zur Schweißebene SE im kupferreichen Halbraum liegt, was auf eine Schweißnahtwanderung zur Antimonseite schließen läßt. Eine durch Diffusion bewirkte Schweißnahtwanderung (Kirkendall-Effekt) erfolgt aber immer gegen die Diffusionsrichtung der schnelleren Komponente. Somit wäre dem Antimon eine weitaus höhere Beweglichkeit

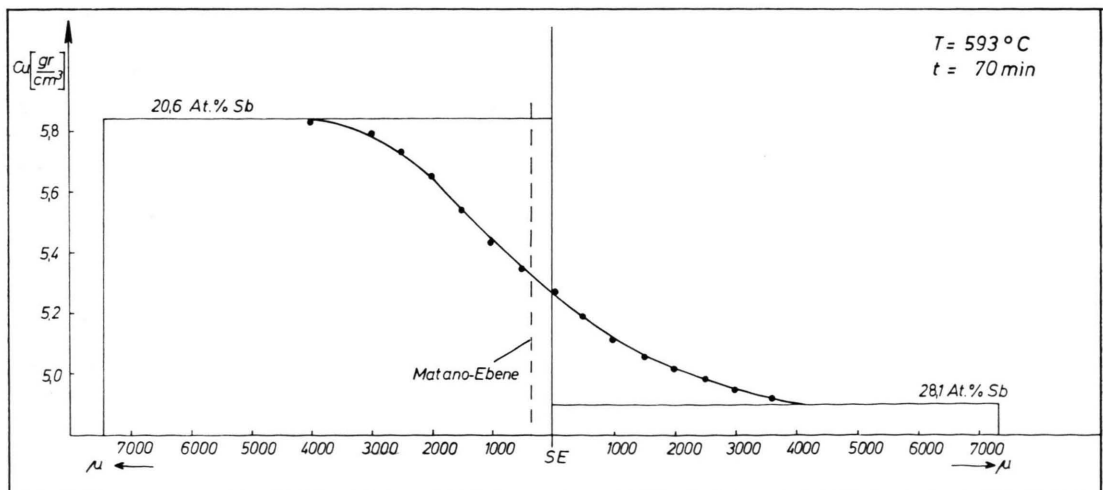


Abb. 9. Konzentrations-Wegkurve nach einer Diffusionsglühung von 70 min bei $593\text{ }^{\circ}\text{C}$.

zuzuschreiben, im Widerspruch zu den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen an der β -Phase. Auswertungen nach Matano und Berechnung der partiellen DK mit Hilfe der Darkenschen Formeln führten denn auch zu völlig abwegigen Ergebnissen mit negativen DK-Werten für Antimon. In den Schliffbildern (vgl. Abb. 8) war innerhalb des Diffusionshofes der kupferreichen Ronde in allen Fällen eine Zone mit großen Löchern und Rissen auszumachen, ein eindeutiger Hinweis für überwiegenden Abbau von Materie, also Kupfer im Cu-reichen Halbraum. Wir können allerdings nicht ausschließen, daß während der Schliffherstellung die Löcher durch Abbröckeln an den Rändern aufgrund der Sprödigkeit des Materials bei Zimmertemperatur stark vergrößert wurden. Diese Lochzone dürfte für die merkwürdige Position von Schweißebene und Matanoebene zueinander verantwortlich sein, da sie bei der Berechnung der c - x -Kurven nicht berücksichtigt werden konnte.

Eine Auswertung nach Matano war somit nicht möglich. Deshalb wurden nach einer von HEUMANN¹⁰ vorgeschlagenen Methode die partiellen DK nach dem 1. Fickschen Gesetz durch direkte Bestimmung der Materieströme der einzelnen Komponenten über die Schweißebene berechnet. Es gilt dann

$$m_{A,B} = -D_{A,B} \frac{\partial C_{A,B}}{\partial x} 2tq. \quad (7)$$

Dabei sind m_A und m_B die Mengen der Komponenten A und B , die während der Versuchszeit t durch den Querschnitt q der Schweißebene diffundiert sind. Die Konzentrationsgradienten sind für die Zeit t (Glühzeit) am Ort der Schweißebene zu bestimmen.

Die Gehalte an Kupfer und Antimon in den beiden Halbräumen vor der Glühung lassen sich bei bekanntem Gewicht der Ronden aus den Ausgangskonzentrationen ermitteln. Die Differenz zu den mit Hilfe der c - x -Kurve nach dem Diffusionsversuch erhaltenen Werten ergibt unmittelbar die Werte für m_{Cu} und m_{Sb} . Da für jede Komponente die Mengenabnahme in einem Halbraum gleich der Mengenzunahme im anderen sein muß, liefert die Analyse der ganzen c - x -Kurve jeweils zwei Werte für m_A und m_B . Es genügt also die Untersuchung eines Halbraumes, wenn aufgrund besonderer Umstände, wie in unserem Fall das Auftreten der Lochzone im kupferreichen Halbraum, auf die Auswertung dieses Teiles der Eindringkurve verzichtet werden muß.

Die auf diese Weise ermittelten partiellen DK des Kupfers in der β -Phase sind in Abb. 10 in logarithmischer Darstellung als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dargestellt. Die DK-Werte beziehen sich auf die jeweilige Konzentration der Schweißnaht, die bei allen Versuchen bei $25,3 \pm 0,2$ At.-Proz. Sb lag. Die ausgleichende Gerade ist nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und liefert für die Aktivierungsenthalpie den Wert $5,67 \pm 0,92$ kcal/Mol.

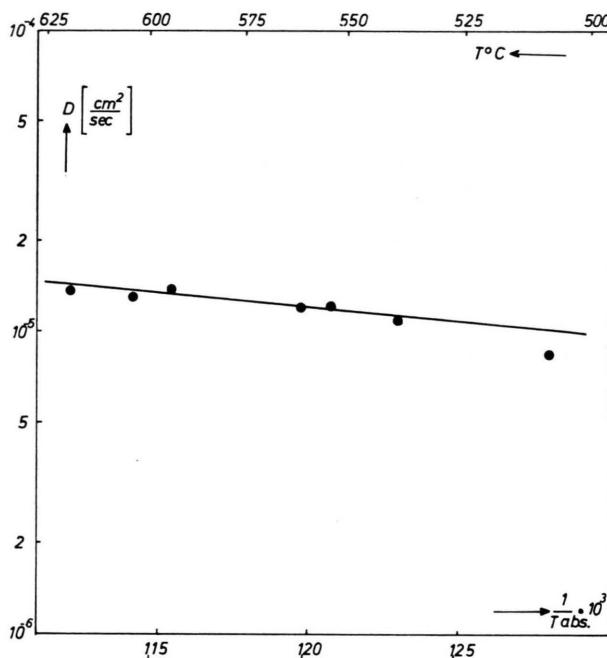


Abb. 10. Im chemischen Konzentrationsgefälle gemessene, partielle Diffusionskoeffizienten des Kupfers in der Phase Cu_3Sb in logarithmischer Darstellung gegen die reziproke, absolute Temperatur.

Eine Änderung des Antimongehaltes in den Halbräumen konnte weder mit Hilfe der Mikrosonde noch durch chemische Analyse nachgewiesen werden. Aus dem Betrag der die Schweißebene passierenden Kupfermenge von 100 bis 150 mg bei den einzelnen Diffusionsversuchen läßt sich abschätzen, daß die partiellen DK des Antimons in der β -Phase um mehr als zwei Zehnerpotenzen kleiner sind als die des Kupfers.

5. Diskussion

Die hohe Beweglichkeit des Kupfers in der β -Phase des Systems Kupfer-Antimon, die sich sowohl in der Größe der Koeffizienten als auch in der

¹⁰ TH. HEUMANN, Z. Phys. Chem. **201**, 168 [1952].

sehr niedrigen Aktivierungsenthalpie der Diffusion zeigt, ist auf das Vorhandensein struktureller Leerstellen im Cu-Untergitter der geordneten Phase zurückzuführen. Nach Abb. 4 beträgt die Konzentration dieser Defekte, bezogen auf das Kupfergitter bei höheren Antimonkonzentrationen, 25% und mehr. Es widerspricht nichts der Annahme, daß im hypothetischen Fall eines nahezu vollbesetzten Kupfergitters das Kupfer in der β -Phase nach dem Leerstellenmechanismus diffundiert, und zwar — da es sich um eine Ordnungsphase handelt — überwiegend, wenn nicht ausschließlich in seinem eigenen Untergitter. Im anderen Extremfall, wenn die Zahl der Leerstellen im Cu-Teilgitter größer ist als die Zahl der Kupferatome, kann man mit einer gewissen Berechtigung von einer Zwischengitterbesetzung sprechen. Es liegt nahe, für die Diffusion des Kupfers in der β -Phase einen Mechanismus anzunehmen, der eine Zwischenstellung zwischen Leerstellen- und Zwischengitterwanderung einnimmt.

Wenn die Leerstellenkonzentration wie beim Auftreten struktureller Defekte nur von der Legierungszusammensetzung, nicht aber von der Temperatur abhängt, dann ist analog zur Zwischengitterdiffusion auch beim Platzwechsel über Leerstellen die Aktivierungsenthalpie der Diffusion nur die der Wanderung der springenden Atome. Die Aktivierungsenthalpie der Wanderung wird ihrerseits in einem durch die große Zahl der Defekte gestörten Gitter klein sein. Tabelle 1 zeigt, daß die Aktivierungsenthalpie mit zunehmender Antimonkonzentration, d. h., mit zunehmender Defektkonzentration im Cu-Teilgitter, abnimmt [vgl. auch ¹¹].

Da auch im Antimon-Untergitter strukturelle Leerstellen auftreten (Abb. 4), muß für diese Komponente ebenfalls eine beachtliche Beweglichkeit angenommen werden, die nur relativ zu der des Kupfers klein ist: $D_{\text{Sb}} \cong 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Anders als in der β -Phase des Systems Nickel-Antimon, in welcher das Sb-Grundgitter unabhängig von der Legierungszusammensetzung immer voll besetzt ist, muß in der β -Cu₃Sb-Phase ein Einfluß der Kupfer-Diffusion auf die Platzwechselvorgänge im Sb-Teilgitter angenommen werden. Ändert sich in der Diffusionszone die Cu-Konzentration in der Weise, daß z. B. im antimonreichen Halbraum strukturelle Leerstellen im Cu-Gitter besetzt werden, so wird das ebenfalls von der Legierungszusammensetzung

abhängige Gleichgewicht der Leerstellen im Sb-Gitter gestört: das Gitter ist überbesetzt. Dadurch können lokal sehr hohe Triebkräfte entstehen, die das überschüssige Antimon zum Platzwechsel zwingen. Da weder Antimonausscheidungen noch ein nennenswerter Diffusionsstrom über die Schweißfläche festgestellt wurden, bleibt die Möglichkeit, daß die überschüssigen Antimonatome neue Elementarzellen bilden, die weitere, herandiffundierende Kupferatome aufnehmen können. Daß tatsächlich ein Bedarf an neuen Zellen besteht, ergibt sich aus folgender Bilanz: aus dem Verlauf der c - x -Kurve und der Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit der Besetzung des Cu-Teilgitters läßt sich z. B. für den Diffusionshof in der antimonreichen Ronde die Zahl der Kupferplätze ermitteln, die gegenüber dem Ausgangszustand zusätzlich besetzt sind. Diese Abschätzung zeigte bei allen Versuchen, daß etwa nur ein Drittel der tatsächlich diffundierten Kupfermenge auf diesen Plätzen untergebracht werden kann. Der Rest muß also, wenn nicht eine sehr starke Störung des Gleichgewichtes angenommen werden soll, in anderen, d. h. neuen Elementarzellen eingebaut werden.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Phasenronden während der Diffusionsglühung nicht verschweißten. Nach unseren Erfahrungen aus Diffusions- und Elektrotransportuntersuchungen³ sind oxidische Oberflächenschichten nicht für dieses Verhalten verantwortlich. Wir vermuten, daß das Fehlen einer Antimon-Diffusion über die Schweißebene hinweg diesen Effekt verursacht. Ein ähnliches Verhalten findet sich häufig bei Ionenkristallen, z. B. in Sulfiden¹¹ und Oxiden; auch hier diffundiert nur eine Komponente — oft das Kation — mit einer hohen Beweglichkeit im eigenen Untergitter.

Nach Darkens Vorstellung soll für den partiellen DK und den Koeffizienten der Selbstdiffusion die Beziehung gelten

$$D_{\text{Cu}} = D_{\text{Cu}}^* \frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln N_{\text{Cu}}} \quad (8)$$

Dabei bedeuten a_{Cu} die Aktivität und N_{Cu} den Molbruch des Kupfers. Der Quotient wird als thermodynamischer Faktor bezeichnet. Nach MANNING¹² bedarf diese Gleichung im Fall der durch Leerstellen kontrollierten Diffusion einer Korrektur, welche die Korrelation zwischen Leerstellen und diffundierenden Atomen berücksichtigt.

¹¹ C. TUBANDT, H. REINHOLD u. A. L. NEUMANN, Z. Elektrochem. 39, 4 [1933].

¹² J. R. MANNING, Acta Met. 15, 817 [1967].

In der β -Cu₃Sb-Phase ist die Leerstellenkonzentration im Cu-Teilgitter aufgrund der strukturellen Gegebenheiten so außerordentlich hoch, daß für Legierungen mit mehr als 24 At.-Proz. Sb jedem Kupferatom mindestens eine Leerstelle benachbart ist. Das bedeutet, daß ein Cu-Atom nach jedem Sprung außer der Möglichkeit des Rücksprungs die Chance für einen weiteren Platzwechsel hat. Diese Situation kommt der in interstitiellen Mischkristallen sehr nahe. Die Diffusion der Zwischengitteratome ist bekanntlich nicht korreliert, d. h., der Korrelationsfaktor f hat den Wert 1. Für die β -Phase ist somit eine Korrelation mit gutem Grund zu vernachlässigen, so daß aus Gl. (8) in guter Näherung die thermodynamischen Faktoren zu berechnen sind. Die zur Berechnung notwendigen Diffusionskoeffizienten sind den ausgleichenden Geraden in Abb. 6 (25 At.-Proz. Sb) und Abb. 10 (25,3 At.-Proz. Sb) entnommen, Tab. 2 enthält einige Werte für verschiedene

T °C	F
520	5,7
560	5,0
600	4,5
620	4,2

Tab. 2. Thermodynamischer Faktor F der β -Phase Cu—Sb bei 25 At.-Proz. Sb.

Temperaturen, die ganz der Erwartung entsprechen. Der thermodynamische Faktor fällt mit wachsender Temperatur ab; daraus resultiert eine scheinbare Aktivierungsenthalpie für die Diffusion im chemischen Konzentrationsgefälle, die um etwa 21% tiefer liegt als die wahre für den Platzwechsel der Cu-Atome. Dieser Fall macht wieder einmal deutlich, wie notwendig es zur Kennzeichnung des Diffusions-

verhaltens ist, die Selbstdiffusion mit geeigneten radioaktiven Isotopen zu messen.

Für den Frequenzfaktor D_0 gilt nach der atomaren Theorie der Diffusion¹³ im Falle eines Platzwechsels über strukturelle Leerstellen mit $f=1$

$$D_0 = \beta d^2 \alpha \nu \exp\{\Delta S_m/R\}. \quad (9)$$

Hierbei ist d die Sprungweite, ν die Frequenz ΔS_m die während des Platzwechsels auftretende Entropieänderung, α der Anteil der Leerstellen im Teilgitter des Kupfers, β ein geometrischer Faktor. Mit wachsendem Sb-Gehalt, d. h. steigendem α sollte auch D_0 zunehmen. Der experimentell gefundene Frequenzfaktor fällt aber im Gegensatz dazu in dieser Richtung stark ab. Dieser Befund führt zu dem Schluß, daß die Entropieänderung ΔS_m den Gang von D_0 bestimmt. Für kleine Cu-Gehalte ist ein kleiner Wert ΔS_m und für die Cu-reiche β -Phase ein größerer zu fordern. Auf diese qualitative Schlußfolgerung muß man sich beschränken, da wegen der großen Unsicherheit, mit welcher der experimentelle Wert von D_0 behaftet ist, eine quantitative Berechnung von ΔS_m aus Gl. (9) unzulässig ist.

Alle mitgeteilten Ergebnisse stehen mit der Feststellung im Einklang, daß die β -Cu₃Sb-Phase eine anomal hohe Leerstellendichte aufweist. Die Ursache für das Auftreten der strukturellen Leerstellen ist im elektronischen Aufbau zu suchen, nach welchem diese Phase der Gruppe der Hume-Rothery-Verbindungen zuzuordnen ist, die durch eine bestimmte Zahl von Elektronen pro Elementarzelle gekennzeichnet sind. Für einwertiges Kupfer und fünfwertiges Antimon beträgt die Zahl der Elektronen in der β -Elementarzelle unter Berücksichtigung der gemessenen Leerstellen unabhängig von der Zusammensetzung 27. SCHUBERT⁷ gibt für die Zusammensetzung Cu₇₈Sb₂₂ 26 Valenzelektronen an.

¹³ Y. ADDA u. J. PHILIBERT, La Diffusion dans les Solides, Presses Universitaires de France 1966.