

# Konzentrationsabhängigkeit des Thermotransportes von Stickstoff in Tantal

GERHARD HÖFER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 1885—1887 [1971]; eingegangen am 11. August 1971)

*Concentration Dependence of the Thermal Transport of Nitrogen in Tantalum*

In a temperature gradient nitrogen atoms migrate to the hot region. The heat of transport is negative and depends on the concentration. If the concentration of the dissolved atoms is higher than 1 at.-%, its value is about  $-1 \text{ kcal/mol}$ , however it increases to  $-7 \text{ kcal/mol}$  for an infinitely dilute solution. This value seems to be more convenient for a comparison with data of other systems and theoretical considerations.

Tantal ist für Thermodiffusionsexperimente mit interstitiell gelösten Gasen besonders geeignet. Wegen des hohen Schmelzpunktes kann die Temperatur bzw. der Temperaturgradient hoch gewählt werden, so daß sich relativ schnell zeitlich nicht mehr veränderliche Konzentrationsverteilungen einstellen, die sich abschrecken lassen. Es hat im ganzen Temperaturbereich die kubisch raumzentrierte Struktur und die Konzentration der gelösten Gase läßt sich aus Härtemessungen<sup>1</sup> verhältnismäßig einfach ermitteln. Da die Gaslöslichkeit recht groß ist<sup>2</sup>, kann auch der Einfluß der Konzentration auf den Transportmechanismus der gelösten Fremdatome im Temperaturgefälle untersucht werden.

## Experimentelles

Die hier mitgeteilten Experimente benutzen eine ähnliche Versuchsanordnung, wie sie in einer kürzlich erschienenen Arbeit über Thermodiffusion von Sauerstoff in Tantal und Niob von LOHNERT und FROMM<sup>3,4</sup> beschrieben worden ist. Ein homogen mit Stickstoff begastes Band (ca. 8 bis 15 mm lang, 6 mm breit, 0,3 mm stark) ist zwischen wassergekühlte Baken eingespannt und wird durch Wechselstromdurchgang erhitzt. In der Probenmitte betrug die Temperatur etwa 1400 °C. Durch das Glühen in einer UHV-Anlage unter  $1 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$  war sichergestellt, daß während der 70- bis 200-stündigen Glühung keine Restgase aufgenommen wurden. Die Stickstoffentgasung ist bei den verwendeten Temperaturen so langsam<sup>5</sup>, daß hierdurch keine Verfälschung der Messung zu erwarten ist. Bei lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden keine Ausscheidungen beobachtet. Als Meßergebnis erhält man aus jedem Versuch ein Temperatur- und ein Konzentrationsprofil (Abb. 1).

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. HÖFER, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, D-7000 Stuttgart 1, Seestraße 92.

<sup>1</sup> E. GEBHARDT, H. D. SEGHEZZI u. W. DÜRRSCHNABEL, Z. Metallkde. **49**, 577 [1958].

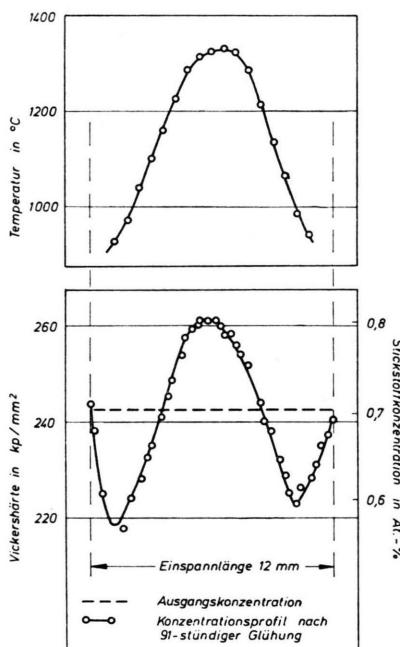


Abb. 1. Temperatur- und Konzentrationsprofil in einem Tantal-Stickstoff-Mischkristall.

## Ergebnisse

Abschätzungen<sup>6</sup> haben ergeben, daß sich nach den hier verwendeten Glühzeiten die Konzentrationsprofile zeitlich praktisch nicht mehr ändern. Damit läßt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur im stationären Zu-

<sup>2</sup> P. M. BUNN u. K. H. ZAPP, Z. Anorg. Allg. Chem. **277**, 129 [1954].

<sup>3</sup> W. LOHNERT u. E. FROMM, Z. Metallkde. **62**, 457 [1971].

<sup>4</sup> W. LOHNERT u. E. FROMM, Z. Metallkde. **62**, 469 [1971].

<sup>5</sup> G. HÖRZ u. E. FROMM, Z. Metallkde. **61**, 819 [1970].

<sup>6</sup> D. L. VOGEL u. G. D. RIECK, Acta Met. **19**, 223 [1971].



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.

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.

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.

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.

stand herstellen. Die Stickstoffatome wandern zur heißen Stelle in der Probenmitte. In Abb. 2 sind Konzentration-Temperatur-Kurven von Versuchen

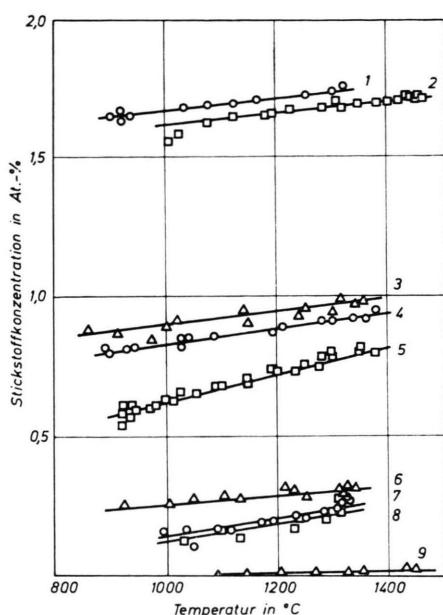


Abb. 2.  $c-T$ -Darstellung des stationären Zustandes, Ausgangskonzentration der einzelnen Proben (in At.-% N): 1: 1,7; 2: 1,65; 3: 0,95; 4: 0,86; 5: 0,71; 6: 0,30; 7: 0,20; 8: 0,22; 9: 0,02.

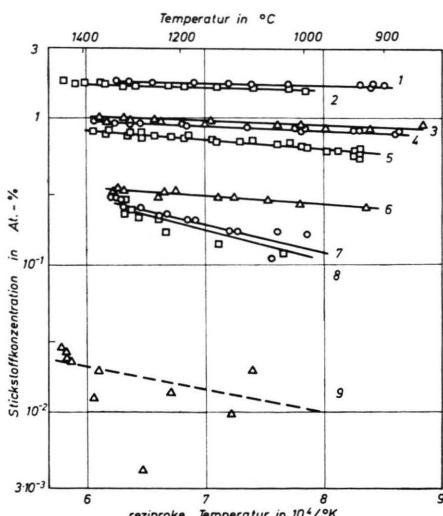


Abb. 3.  $\log c - 1/T$ -Darstellung des stationären Zustandes. Ausgangskonzentration der einzelnen Proben (in At.-% N): 1: 1,7; 2: 1,65; 3: 0,95; 4: 0,86; 5: 0,71; 6: 0,30; 7: 0,20; 8: 0,22; 9: 0,02.

<sup>7</sup> R. SCHROERSCHWARZ u. D. HEITKAMP, Phys. Stat. Sol. (b) **45**, 273 [1971].

<sup>8</sup> W. BIERMANN, D. HEITKAMP u. T. S. LUNDY, Acta Met. **13**, 71 [1965].

<sup>9</sup> H. WEVER, Z. Naturforsch. **18a**, 1215 [1963]..

mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen angegeben. Zwischen 1000 und 1300 °C ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Abbildung 3 zeigt dieselben Werte in einer  $\log c - 1/T$ -Darstellung. Man sieht, daß diese in der Literatur übliche Darstellung<sup>6-8</sup> für sehr kleine Konzentrationen nicht günstig ist. Bei den Punkten um 1100 °C ( $\pm 100^\circ$ ) hat sich bei der Glühung die Konzentration näherungsweise nicht geändert und entspricht dort der Aus-

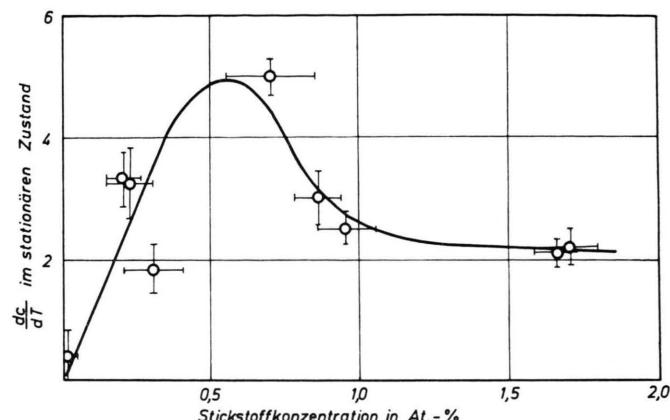


Abb. 4.  $dc/dT - c$ -Abhängigkeit im stationären Zustand.

gangskonzentration. Da an diesen Stellen der Temperaturgradient auch linear war (100 grad/mm), läßt sich dort  $dc/dT$  am genauesten bestimmen. Diese Steigung ist ein Maß für den Thermotransporteffekt und aus Abb. 2 erkennt man, daß er von der Konzentration abhängt. Die Steigung  $dc/dT$  ist in Abb. 4 über der Konzentration angegeben. Für kleine Konzentrationen nimmt  $dc/dT$  von Null ausgehend etwa linear mit der Konzentration zu, erreicht bei etwa 0,5 At.-% Stickstoff ein Maximum und nimmt dann wieder ab.

Als charakteristische Größe für den Thermotransport wird die „Transportwärme“  $Q$  angegeben<sup>9-13</sup>.

Sie ist definiert als Quotient

$$Q = k \text{ grad} \ln c / \text{grad}(1/T)$$

und kann aus der Steigung von Abb. 3 bestimmt werden. Wenn man jedoch die Transportwärme bei sehr kleinen Konzentrationen messen oder auf den Wert  $c \rightarrow 0$  extrapoliieren will, sollte man von einer

<sup>10</sup> V. B. FIKS, Sov. Phys. Sol. State **5**, 2545 [1964].

<sup>11</sup> D. HEITKAMP, Phys. Stat. Sol. **24**, 341 [1967].

<sup>12</sup> H. B. HUNTINGTON, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1641 [1968].

<sup>13</sup> R. A. ORIANI, J. Phys. Chem. Sol. **30**, 339 [1969].

Darstellung aus Abb. 2 bzw. 4 ausgehen, und  $Q$  nach

$$Q = [(dc/dT)/c] k T^2$$

bestimmen, wobei in unserem Fall  $T = 1100^\circ\text{C}$  ist. Die so ermittelte Transportwärme ist in Abb. 5 in

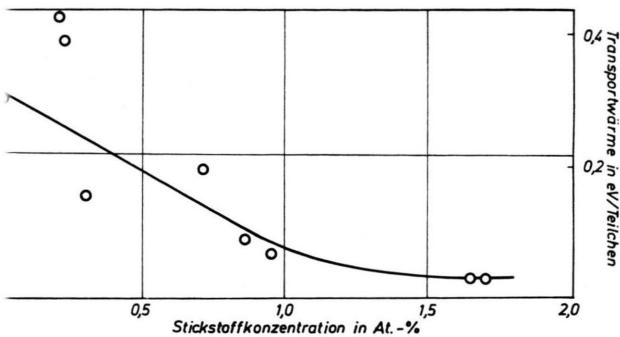


Abb. 5. Abhängigkeit der Transportwärme im System Tantal-Stickstoff von der Konzentration der gelösten Gasatome.

Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration dargestellt.  $Q$  nimmt mit zunehmendem Gasgehalt ab und geht ab etwa 1 At.% in einen näherungsweise konstanten Wert von etwa 30 meV/Teilchen über.

## Diskussion

Da im System Tantal-Stickstoff die Gasatome zur heißeren Stelle wandern, ist ebenso wie bei Tantal-Sauerstoff die Transportwärme negativ. Über 1 At.% ist sie näherungsweise konstant und mit etwa  $-1 \text{ kcal/mol}$  kleiner als bei Tantal-Sauerstoff<sup>3</sup>. Sie hängt aber stark von der Konzentration der wandernden Atome ab, was bisher in der Literatur kaum berücksichtigt worden ist. Lohnert und Fromm haben einen Zusammenhang von  $Q$  und  $c$  gefunden, für den sie die Formel

$$Q = R T (c - c_0) / c = A R / c$$

<sup>14</sup> E. FROMM u. W. LOHNERT, Z. Metallkd. **62**, 463 [1971].

<sup>15</sup> D. HEITKAMP, Z. Naturforsch. **26 a**, 21 [1971].

angeben, weil als Nebenbedingung die empirische Gleichung

$$c = c_0 + A/T$$

gültig ist. Diese Formel beschreibt den Konzentrationsbereich von 1 bis 2 At.-% und kann nicht auf kleine  $c$  extrapoliert werden.

Wenn man annimmt, daß auch in anderen Systemen eine Abhängigkeit der Transportwärme von der Konzentration auftritt, sind die in der Literatur genannten Transportwärmen zunächst schlecht vergleichbar. Sie sollten alle auf die gleiche Konzentration normiert sein, wobei vom praktischen und theoretischen Standpunkt her die unendliche Verdünnung, d. h. der Grenzwert  $c \rightarrow 0$ , am günstigsten erscheint.

Bei Stickstoff in Tantal läßt sich der Verlauf von  $dc/dT$  bei kleinen Konzentrationen durch eine Gerade mit der Steigung  $B$  durch den Nullpunkt anähern, und es ergibt sich

$$Q(c \rightarrow 0) = B k T^2.$$

Als „normierte“ Transportwärme erhält man für das System Stickstoff in Tantal

$$Q(c \rightarrow 0)_{\text{N/Ta}} = -(0,32 \pm 0,08) \text{ eV/Teilchen}$$

bzw.  $-(7 \pm 2) \text{ kcal/mol}.$

Bei der atomistischen Deutung der Transportwärme<sup>12-17</sup> wird angenommen, daß sich diese Größe in komplexer Weise aus chemischen PotentiaLEN und Wechselwirkungen der wandernden Atome mit den Wärmeträgern zusammensetzt. Mit den bisherigen Theorien ist die Konzentrationsabhängigkeit der Transportwärme nicht einfach zu erklären. Eine gegenseitige Störung der wandernden Teilchen wurde noch nicht behandelt. Daher muß man zur Prüfung der bisherigen Theorien auch jeweils die auf Null extrapolierte Transportwärme heranziehen.

Herrn Dr. E. FROMM bin ich für anregende Diskussionen dankbar.

<sup>16</sup> V. B. FIKS, Sov. Phys.-Sol. State **5**, 2549 [1964].

<sup>17</sup> M. GERL, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 725 [1967].