

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

64. Jahrgang · Nr. 14 · Seite 379–406 · 21. Juli 1952

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Über die Diffusion in festen Metallen

Von Prof. Dr. W. SEITH und Dipl.-Chem. A. KOTTMANN, Münster

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Münster

Der Zusammenhang zwischen den auf radioaktivem Wege bestimmten partiellen Diffusionskoeffizienten (DK) und den aus der Wanderung von Markierungen in Diffusionskörpern ermittelten chemischen partiellen Diffusionskoeffizienten wird beschrieben und experimentell nachgeprüft. Form- und Dimensionsänderungen und das Auftreten von Hohlräumen durch den Diffusionsvorgang werden an den Systemen Ni-Cu, Ag-Au, Ni-Au, Ag-Pd und Fe-Ni untersucht. Der Massefluß wird im Zusammenhang mit der Lochbildung und dem Materieumbau in der Diffusionsprobe studiert. Im Anschluß an die experimentellen Ergebnisse werden die Probleme des Diffusionsmechanismus in metallischen Mischkristallen diskutiert.

In der letzten Zeit fand die Diffusion im festen Zustand sowohl von experimenteller als auch theoretischer Seite großes Interesse. Einerseits ist sie für technische Probleme von stets größer werdender Bedeutung, andererseits zeigt sich in immer stärkerem Maße, daß ein großer Teil der eigentlichen Festkörperprobleme nur unter Berücksichtigung und Verständnis von Platzwechselreaktionen der Gitterbausteine angefaßt und gelöst werden kann. Es ist daher verständlich, daß fast alle neuen Diffusionsuntersuchungen darauf hinzielen, den eigentlichen Diffusionsmechanismus aufzuklären. Daß eine Reihe Bearbeiter, von verschiedenen Standpunkten ausgehend, zu augenscheinlich verschiedenen Ergebnissen kommen, zeigt, daß es notwendig ist, die bisherigen Ergebnisse zu überprüfen und ihre Voraussetzungen näher zu untersuchen.

Partielle Diffusionskoeffizienten in binären Systemen

In einer Reihe von Arbeiten^{1, 2, 3a, 4, 5}) wurde die Rolle des Gradienten des chemischen Potentials als Triebkraft für die Diffusion untersucht. Dabei zeigte sich, daß die eigentliche treibende Kraft bei der Diffusion nicht das Konzentrationsgefälle ist, sondern das Streben nach einem Minimum der freien Energie. Es wird also ein Gleichgewichtszustand erstrebt, in dem für eine bestimmte Komponente des betrachteten Systems die Aktivität an jedem Punkte der Probe den gleichen Wert besitzt. Bezeichnet man das chemische Potential einer Komponente i in einem binären System mit μ_i , so ergibt sich die mittlere, in der x -Richtung auf ein einzelnes Atom einwirkende Diffusionskraft p_i zu:

$$p_i = -\frac{1}{N} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

wobei N die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Bezeichnet B_i die Beweglichkeit des Teilchens i , so ergibt sich für die

mittlere Geschwindigkeit v_i eines Teilchens relativ zu einem Gitterpunkt:

$$v_i = -\frac{B_i}{N} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

Der Diffusionsfluß m_i in Anzahl Atomen der Art i durch die Einheitsfläche senkrecht zur x -Achse in der Zeiteinheit ergibt sich dann zu:

$$m_i = -n_i \frac{B_i}{N} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

Dabei ist n_i = Zahl der Atome von i pro cm^3 . Für den Diffusionskoeffizienten D_i der Komponente i erhält man daraus¹⁶) die Beziehung:

$$D_i = B_i \cdot k \cdot T \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln N_i} \right) \quad (1)$$

(k = Boltzmann'sche Konstante; T = absol. Temperatur; f_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i ; N_i = Molenbruch der Komponente i)

Unter Berücksichtigung der Gibbs-Duhemschen Gleichung

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln N_1} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln N_2} \quad (2)$$

ergibt sich für ein binäres System, daß sich dort die Diffusionskoeffizienten der beiden Komponenten nur in ihren Beweglichkeiten B_i unterscheiden. Andererseits werden sie nur dann gleich sein, wenn ihre Beweglichkeiten gleich sind. Bis in die neueste Zeit hinein hat man bei allen Diffusionsauswertungen in Substitutionsmischkristallen diese Tatsache nicht berücksichtigt³) und stets mit einem gemeinsamen Diffusionskoeffizienten gerechnet. Daß dieses jedoch nicht den Tatsachen gerecht wird, wurde erstmals durch W. Seith und A. Keil⁶) gezeigt. Sie untersuchten die Diffusion von verschiedenen Metallen, wie Gold, Silber und Wismut, in Blei und bestimmten in homogenen Mischkristallen dieser Komponenten mit Blei die Selbstdiffusion des Pb mit Radioindikatoren. Dabei zeigte sich, daß dem Blei ein wesentlich geringerer Diffusionskoeffizient zukommt als z. B. den Legierungspartnern Bi, Au oder Ag. So wurde z. B. für die Diffusion von 1% Bi in Pb bei 265° C der Diffusionskoeffizient gefunden zu:

$$D_{\text{Bi}} - D_{\text{Pb}} = 20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{d} \quad D_{\text{Pb}} - D_{\text{Pb}} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{d}$$

⁶) Z. physik. Chemie, 22, 350 [1933]; Z. Metallkunde 27, 213 [1935].

¹) L. Onsager u. R. M. Fuoss, J. phys. Chem. 36, 2689 [1932].

²) U. Dehlinger, Z. Physik. 102, 633 [1936]; Z. physik. chem. Unterricht 50, 134 [1937].

^{3a}) L. S. Darken, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 150, 157 [1942]; b) ebenda, Techn. Publ. 2311, Jan. 1948; c) 2443, Sept. 1948.

⁴) C. E. Birchenall u. R. L. Mehl, Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Techn. Publ. 2168, Juni 1947.

⁵) W. Seith u. H. Wever, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 380 [1951].

Ebenfalls wurde für homogene Legierungen von Pb + 0.08 Atom% Ag und Pb + 0.03 Atom% Au die Selbstdiffusion des Pb mit radioaktivem Pb untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese denselben Wert wie in reinem Pb hatte, wogegen die Diffusion von Gold in Blei und Silber in Blei um mehrere Zehnerpotenzen größer war.

W. A. Johnson⁷⁾ führte ähnliche Untersuchungen am System Ag-Au durch. Er untersuchte in einer homogenen Legierung mit 50.8 Atom% Ag die Selbstdiffusion des Ag und des Au mit radioaktiven Isotopen. Ebenfalls ermittelte er den chemischen Diffusionskoeffizienten durch Verschweißen und Diffusion einer 44.19 Atom% Ag und einer 57.93 Atom% Ag enthaltenden Legierung. Der chemische Diffusionskoeffizient erwies sich in diesem Bereich als nicht konzentrationsabhängig. Für eine Temperatur von 965.4° C fand er dabei einen chemischen Diffusionskoeffizienten von

$$D = 6,56 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Die radioaktiv bestimmten Diffusionskoeffizienten betragen:

$$D_{\text{Ag}}^* = 5,51 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad D_{\text{Au}}^* = 2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Dabei mögen die Bezeichnungen D^* andeuten, daß es sich um radioaktiv bestimmte Diffusionskoeffizienten handelt. Für den eigenartigen Tatbestand, daß der chemische Diffusionskoeffizient größer als die beiden sich unterscheidenden partiellen D_{Ag}^* bzw. D_{Au}^* sind, gab Darken^{8b)} eine Erklärung.

A. D. Smigelskas und E. O. Kirkendall⁸⁾ beobachteten, daß inerte Markierungen in Form von Drähtchen, welche in der ursprünglichen Trennfläche von Diffusionsproben eingebracht werden, im Verlaufe der Diffusion aus dieser Ebene herauswandern. Der gewanderte Weg Δx der Markierung ist direkt proportional der Wurzel aus der Zeit, und die Konzentration am Drähtchen bleibt konstant. Darken^{8b)} erklärte dies, indem er annimmt, daß jedem der beiden Bestandteile einer binären Legierung ein eigener Diffusionskoeffizient zuzuordnen ist. Wählt man die wandernde Schweißnahtmarkierung als Ursprung des Bezugssystems, so sind der Massefluß m_A der Komponente A und m_B der Komponente B gegeben durch:

$$\begin{aligned} m_A &= D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \\ m_B &= -D_B \cdot \frac{dc_B}{dx} \end{aligned} \quad (3)$$

c_A und c_B geben die Konzentration von A bzw. B an der Markierung in Grammatomen pro Einheitsvolumen an.

Der gesamte Atomfluß durch die mit der Markierung wandernde Ebene ist dann:

$$m_A - m_B = (D_A - D_B) \frac{dc_A}{dx}, \quad \text{wobei:} \quad \frac{dc_A}{dx} = -\frac{dc_B}{dx}$$

Wenn man die Beziehung $c = c_A + c_B$ beachtet, so ergibt sich für die Wanderungsgeschwindigkeit v der Markierung gegenüber einem Bezugspunkte außerhalb des Konzentrationsgefälles die Beziehung:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{c} \cdot (D_A - D_B) \cdot \frac{dc_A}{dx} = (D_A - D_B) \cdot \frac{dN_A}{dN_B} = (D_B - D_A) \cdot \frac{dN_B}{dN_A} \quad (4)$$

wobei: $N_A = \frac{c_A}{c_A + c_B}$ u. $N_B = \frac{c_B}{c_A + c_B}$

die Molenbrüche der Komponente A bzw. B darstellen.

Die partiellen Diffusionskoeffizienten D_A und D_B sind mit dem gemeinsamen chemischen Diffusionskoeffizienten D , der nach der von C. Matano⁹⁾ angegebenen Auswertemethode erhalten wird, durch folgende Beziehung^{8b)} miteinander verbunden:

$$D = N_A \cdot D_B + N_B \cdot D_A \quad (5)$$

Nach der von Matano angegebenen Auswertemethode von Diffusionsuntersuchungen, die im c - x -Diagramm (s. z. B. Bild 12) dargestellt sind, ist der Diffusionskoeffizient gegeben durch die Beziehung:

$$D_{C=C_1} = \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{dx}{dc} \right)_{C=C_1} \cdot \int_{C=C_1}^{C=C_0} x \cdot dc \quad \text{mit der Bedingung} \quad \int_{C=0}^{C=C_0} x \cdot dc = 0$$

Dabei gelten folgende Randbedingungen:

$$C = C_0 \quad \text{für} \quad x = 0 \quad \text{bis} \quad x = -\infty \quad \text{zur Zeit} \quad t = 0$$

$$C = 0 \quad \text{für} \quad x = 0 \quad \text{bis} \quad x = +\infty \quad \text{zur Zeit} \quad t = 0$$

Der Punkt $x=0$ ist damit für diese Betrachtungsweise festgelegt. Die Ebene durch diesen Punkt $x=0$ parallel zur Schweißfläche bezeichnen wir im folgenden mit „Matano-Ebene“. Diese Ebene ist also so in die c - x -Kurve gelegt, daß die nach einer Richtung hindurchgewanderte Anzahl der Atome der einen Komponente gleich der nach entgegengesetzter Richtung gewanderten Anzahl der Atome der anderen Komponente ist. Die Matano-Ebene teilt also die c - x -Kurve in zwei gleiche Flächen:

$$\int_{x=-\infty}^{x=0} c \, dx = \int_{x=0}^{x=+\infty} c \, dx$$

Partielle chemische und radioaktive Diffusionskoeffizienten

Der Zusammenhang der radioaktiv bestimmten partiellen Diffusionskoeffizienten mit den durch Gleichung (1 u. 2) definierten Diffusionskoeffizienten ergibt sich wie folgt: Man kann die Lösung eines radioaktiven Isotops des Stoffes A im nichtaktiven A wie ein Zweistoffsystem behandeln und für den Diffusionskoeffizienten des aktiven Anteils Gleichung (1) ansetzen und erhält:

$$D_A^* = k \cdot T \cdot B_A^* \left(1 + \frac{\partial \ln f_A^*}{\partial \ln N_A^*} \right) \quad (6)$$

Bei der Diffusion eines radioaktiven Isotops in inaktivem Material gleicher Art hat der thermodynamische Faktor $\left(1 + \frac{\partial \ln f_A^*}{\partial \ln N_A^*} \right)$ den Wert 1, sofern man die Isotopenunterschiede vernachlässigen kann. Damit wird:

$$D_A^* = k \cdot T \cdot B_A^* \quad (7)$$

Da man bei einem radioaktiven Isotop $B_A^* = B_A$ setzen kann, ergibt sich:

$$D_A^* = k \cdot T \cdot B_A \quad (8)$$

Aus Gleichung (1), (2) und (5) folgt dann:

$$D = k \cdot T \left(N_A \cdot B_B + N_B \cdot B_A \right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (9)$$

und unter Berücksichtigung von Gleichung (8) wird:

$$D = \left(N_A \cdot D_B^* + N_B \cdot D_A^* \right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (10)$$

Um zu prüfen, inwieweit Gleichung (10) erfüllt ist, wird es notwendig, daß in dem betrachteten System der Verlauf der Aktivitäten der beiden Komponenten A und B bekannt ist. Für das System Ag-Au sind die Aktivitäten von C. Wagner und G. Engelhardt¹⁰⁾ bestimmt worden. Darken konnte zeigen, daß die Gleichung (10) recht gut erfüllt wird.

Der Zusammenhang zwischen den aus der Markierungsbewegung bestimmten partiellen Diffusionskoeffizienten

⁷⁾ Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 147, 331 [1942].

⁸⁾ Ebenda 1946, Techn. Publ. 2071.

⁹⁾ Japan J. Physics. 8, 109 [1933].

¹⁰⁾ Z. physik. Chemie 169, 241 [1932].

und den mittels radioaktiver Isotope gemessenen ist unter Berücksichtigung der Gleichungen (1) und (8) gegeben durch:

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (11)$$

Diese Beziehung haben wir kürzlich experimentell nachgeprüft¹¹⁾. Wir schweißten eine Ag-Au-Legierung von 44.2 Atom% Ag und 55.8 Atom% Au gegeneinander. Als Markierungen wählten wir 0.02 mm starke Wolfram-Drähtchen. Es ergab sich, bei einer Diffusionszeit von 4.02 Tagen und 965.4° C eine Wanderung von $2.9 \cdot 10^{-3}$ cm. Der in den „Naturwissenschaften“¹²⁾ angegebenen Untersuchung lag eine kürzere Diffusionszeit zu Grunde. Nach W. A. Johnson⁷⁾ betrug der aus der chemischen Analyse resultierende gemeinsame Diffusionskoeffizient $D = 6.56 \times 10^{-9}$ cm²/sec. Die partiellen Diffusionskoeffizienten errechnen sich dann nach der phänomenologischen Theorie von Darken¹³⁾ zu:

$$D_{Ag} = 9.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}; \quad D_{Au} = 3.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Stellt man diesen Werten die partiellen Diffusionskoeffizienten, die sich mit Gleichung (11) aus den von Johnson mit radioaktiven Isotopen bestimmten partiellen berechnen, gegenüber, so erkennt man ihre gute Übereinstimmung.

	$D_{Ag} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$	$D_{Au} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$
Aus Gleichung (11)	9.1×10^{-9}	3.7×10^{-9}
Aus d. Markierungswanderg. ...	9.2×10^{-9}	3.9×10^{-9}

Zu beachten ist dabei, daß die Konzentration an der Markierung nicht genau 50.8 Atom% Ag – wie beim Versuch von W. A. Johnson –, sondern 52.7 Atom% Ag betrug.

Probleme des Diffusionsmechanismus

Nachdem so experimentell gezeigt war, daß der von Darken gemachte Ansatz über den Zusammenhang der radioaktiv bestimmten Diffusionskoeffizienten und den aus der Markierungswanderung sich ergebenden partiellen Diffusionskoeffizienten wirklich existiert, erhebt sich erneut die Frage nach dem eigentlichen Diffusionsmechanismus. Vom rein theoretischen Standpunkte aus sind in den letzten Jahren viele wertvolle Beiträge zu dieser Frage von verschiedenen Forschern wie F. Seitz¹⁴⁾, H. B. Huntington und F. Seitz¹⁵⁾, C. Zener¹⁶⁾, J. Bardeen¹⁷⁾, Le Claire¹⁸⁾ u. a. gemacht worden. Die Diskussion kreist im wesentlichen um die drei Möglichkeiten: Zwischengitterdiffusion, Fehlstellendiffusion und direkter Platztausch. Der Mechanismus der Zwischengitterdiffusion ist recht gut bekannt und wird durch die theoretisch entwickelten Formeln gut beschrieben.

Bei den Substitutionsmischkristallen findet man jedoch noch oft eine unterschiedliche Auffassung des Diffusionsmechanismus. Von Zener¹⁶⁾ wurden Berechnungen angestellt für eine Spielart des direkten Platzwechsels. Er berechnete den Energieaufwand, der benötigt wird, wenn statt direkten Platztausches von 2 Atomen 4 Atome im Ringaustausch ihren Platz wechseln. Er kommt dabei zu Werten, die in der Größenordnung der beobachteten Ablöseenergien bei Platzwechselreaktionen liegen. Gegen diese Auffassung sprechen Berechnungen von Huntington und Seitz¹⁵⁾, die für die Selbstdiffusion des Cu den Energieaufwand für die drei aufgezählten Mechanismen berechneten. Nach ihnen ist, energetisch gesehen, die Diffusion

über Fehlstellen die wahrscheinlichste. Gegen den direkten Platztausch, auch in abgeänderter Form als Ringdiffusion, spricht der „Kirkendall-Effekt“, die Wanderung von Markierungen in Diffusionsproben bei Vorliegen unterschiedlicher partieller Diffusionskoeffizienten. Um die Markierungswanderung (marker shift) verständlich zu machen, ist es notwendig, entweder eine Fehlstellendiffusion oder Zwischengitterdiffusionen anzunehmen. Die Erklärung des Kirkendall-Effektes hängt also unmittelbar mit der Erklärung des Diffusionsmechanismus zusammen. Es ist notwendig, den Massefluß zu untersuchen, der sich durch die markierte Ebene bewegt. Der Ein- bzw. Abbau des Materials auf beiden Seiten der markierten Fläche muß verfolgt werden. Untersuchungen in dieser Hinsicht werden im nachfolgenden experimentellen Teil angegeben.

Bei der Wanderung der Markierungen ist die Annahme eines Masseflusses und der Ab- und Aufbau von Gitterebenen innerhalb des Diffusionskörpers notwendig. Dabei erhebt sich die Frage, inwieweit der Diffusionskörper in seinen anfänglichen Dimensionen erhalten bleibt. Alle bisherigen Versuche zur Deutung des Mechanismus und alle angestellten Berechnungen und verwandten Auswertverfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten beruhen auf der Annahme, daß das Gittergerüst in Diffusionskörpern während der Diffusion erhalten bleibt. Das heißt, betrachtet man die Diffusion in einem Einkristall, so muß während der Diffusion die Gitterebenzahl parallel und senkrecht zur Diffusionsrichtung konstant bleiben. Eine Änderung des Gitterparameters durch Mischkristallbildung kann berücksichtigt werden, indem man die Gitterabstände als Einheit für Abstandsmessungen zu Grunde legt. Die Konzentration wird in Anteilen pro Einheitszelle gemessen. Bei Substitutionsmischkristallen ist diese Konzentrationsangabe jedoch mit der Konzentration pro cm³ zahlgleich. Experimentell wurde die Frage nach der Volumenkonstanz der Diffusionskörper bisher nur von L. C. C. da Silva und R. F. Mehl¹⁹⁾ nachgeprüft. Beide glauben auf Grund ihrer Ergebnisse zu der Annahme berechtigt zu sein, daß innerhalb der Meßgenauigkeit von Diffusionsuntersuchungen diese Konstanz gewahrt ist. Wir wollen hier eine Reihe von Versuchen beschreiben, die eindeutig zeigen, daß diese allgemein bisher verwandten Voraussetzungen bei Diffusionsvorgängen im Konzentrationsgefälle in den seltensten Fällen wirklich zutreffen, und aufzeigen, mit welchen Größenordnungen von Volumenänderungen gerechnet werden muß. Auf die nachfolgend beschriebenen Versuche wurde in einer kurzen Mitteilung in den „Naturwissenschaften“²⁰⁾ hingewiesen.

Experimenteller Teil

Vorbehandlung der Diffusionsproben

Voraussetzung für exakte Messungen von Volumen- und Längenänderungen ist ein Ausgangsmaterial, dessen Länge und Volumen durch Tempern nicht mehr geändert wird. Vorversuche zeigten, daß unbearbeitete Materialproben von erschmolzenem Cu und Ag durch Tempern bis kurz unter ihren Schmelzpunkt durch Rekristallisation Längenänderungen erfahren können, die bis zu 0,002 cm auf 1 cm betragen. Die Vorbehandlung ist also sehr wesentlich. Alle verwendeten Proben wurden daher an ihren Endflächen mit aufgeschweißten Markierungen versehen und die Proben so lange getempert, bis sie konstante Dimensionen zeigten. Durchschnittlich war eine Temperzeit von etwa 2 Tagen notwendig. Am geeignetsten sind für Versuche solcher Art, wie sie hier beschrieben werden, sicher Einkristalle. Es ist jedoch schwer, diese in den gewünschten Mengen und Größen herzustellen. Wir verwendeten deshalb möglichst grobkristallines Material,

¹¹⁾ W. Seith, Th. Heumann u. A. Kottmann, Naturwiss. 39, 41 [1952].

¹²⁾ Acta Cryst. 3, 355 [1950].

¹³⁾ Phys. Rev. 61, 315 [1942]; 76, 1728 [1949].

¹⁴⁾ Acta Cryst. 3, 346 [1950].

¹⁵⁾ Physic. Rev. 76, 1403 [1949].

¹⁶⁾ Progress in Metal Physics; London 1949.

¹⁷⁾ J. Metals 3, 155 [1951].

¹⁸⁾ W. Seith u. A. Kottmann, Naturwiss. 39, 41 [1952].

das im Vakuum erschmolzen und langsam erstarrt war. Die Korngröße der Proben schwankte zwischen 0,1–10 mm. Bild 3 zeigt eine Diffusionsprobe von Ag-Au-Ag, bei der durch elektrolytisches Ätzen in einer 1% KCN-Lösung die Korngrenzen sichtbar gemacht wurden. Um die Diffusion über die Dampfphase weitgehend auszuschalten, wurden die Proben je nach Material in Al_2O_3 -Pulver oder in Kohlepulver fest eingepackt. Versuche zeigten, daß auf diese Weise der Materialverlust über die Dampfphase fast vollkommen unterdrückt werden konnte.

Verschweißt wurden die Proben unter Argon. Es wurden Schweißdrucke von etwa 3–10 kg/cm² verwandt. Die Schweißtemperatur lag stets um mindestens 100° C unter der Diffusionstemperatur der betreffenden Ronden und wurde maximal 1 h aufrecht erhalten. Bei den Versuchen von *Smigelskas* und *Kirkendall*¹⁶⁾ und *da Silva* und *Mehl*¹⁷⁾ wurden stets Proben verwandt, die in der Reihenfolge A–B–A aufeinander folgten. Wir benutzten ebenfalls zylindrische Körper in der gleichen Art der Verschweißung miteinander. Als Bezugspunkt für die Messung der Wanderung der Schweißnahtmarkierungen wählten sowohl *Smigelskas* und *Kirkendall* als auch *da Silva* und *Mehl* den Mittelpunkt zwischen den beiden Schweißnähten der jeweiligen Diffusionsprobe; d. h. sie legten den Ursprung ihres Bezugssystems stets in die mittlere Ronde ihrer Diffusionskörper. Wir schweißten zusätzlich auf die Endflächen der beiden äußeren Ronden Markierungen, die außerhalb der Diffusionszone lagen und ein weiteres Bezugssystem für die Wanderung der Markierungen darstellten. Zudem konnten wir mit ihrer Hilfe eine eventuell auftretende Längenänderung der Diffusionskörper während der Diffusion verfolgen. Die verwendeten Durchmesser der einzelnen Proben sind aus den Tabellen zu entnehmen. Die Diffusion selbst wurde für das System Ag–Pd in Argon durchgeführt, während alle anderen Proben im Vakuum geätzt wurden.

Die im Ag-Au-System als Markierungen benutzten 0,02 mm Wolfram-Drähte, wurden vor dem Schweißen unter erhöhtem Druck zwischen die Schweißflächen gepreßt. Im Cu–Ni, Ag–Pd und Ni–Au-System wählten wir 0,2 mm starke Al_2O_3 -Stäbchen, die wir auf folgende Weise in die Proben einbrachten. Die Endflächen der zylindrischen, plan geschmirgelten Ronden versahen wir mit Hilfe eines Fräasers mit Nuten von 0,3 mm Breite und 0,4 mm Tiefe. In diese Nuten hinein wurden die Al_2O_3 -Stäbchen gelegt und mit Cu bzw. Ag oder Ni, dem Material entsprechend, durch Elektrolyse eingebettet. Danach wurden die Proben im Vakuum getempert, bis sie konstante Dimensionen

zeigten. Dann wurden die Endflächen der Proben sorgfältig abgeschmirgelt, bis die einelektrolysierten Al_2O_3 -Stäbchen auf ihrer ganzen Länge sichtbar waren. Auf diese Weise wurde die galvanisch abgeschiedene Materialmenge bis auf den Rest, der zur Einbettung des Stäbchens diente, wieder entfernt, so daß als Schweißfläche das grobkristalline, langsam erstarrte und ausgetemperte Material der Probe vorlag. Proben, bei denen die Einbettung der Al_2O_3 -Stäbchen nicht vollkommen war, wurden zur Diffusion nicht verwandt. Bild 1a und 1b zeigen schematisch die Anordnung der Markierungen in den Diffusionsproben.

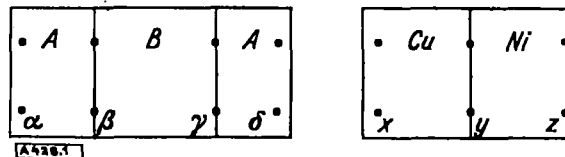


Bild 1a und 1b
Diffusionsproben mit Markierungen zur Längenmessung

Volumenänderungen der Diffusionsproben durch den Diffusionsprozeß

In den Tabellen 1 und 2 (s. S. 383) sind die beobachteten Längenänderungen der Proben und die Abstandsänderungen der Markierungen zusammengestellt.

Alle Diffusionsproben zeigten in der Diffusionszone mehr oder weniger starke Veränderungen in ihrem Durchmesser. Bild 2 gibt die Aufnahme einer solchen Querschnittsveränderung beim Ag-Au-System wieder. Die Querschnittsvergrößerung macht sich dabei auf der Seite der Komponente mit kleinerem, partiellem Diffusionskoeffizienten bemerkbar, während auf der anderen Seite der Schweißnaht – auf Bild 2 beim Ag – eine Querschnittsverringerung deutlich wird. Im Minimum des Querschnittes ist eine Einkerbung sichtbar, deren Spitze sich in einer auf dem Bilde deutlich sichtbaren Reihe von Löchern fortsetzt. Diese Lochreihe läuft parallel zur Schweißnaht, welche ebenfalls auf dem Bilde deutlich zu sehen ist. Nach dem Anschleifen und Polieren traten in den untersuchten Diffusionsproben von Fe–Ni, Ag–Au, Cu–Ni und Ni–Au in der Diffusionszone Löcher hervor. Bei den Bildern 4, 5, 6 und 7 handelt es sich um geätzte Schliffe von Ag–Au-Diffusionsproben. Das Maximum der Lochbildung befindet sich auf der Ag-Seite in einem Abstand von etwa 0,25 mm von der Schweißnaht entfernt. Die ehemalige Schweißnaht ist durch Markierungen von W-Wolle bzw. als eine Reihe von bevorzugt geätzten Stellen sichtbar.

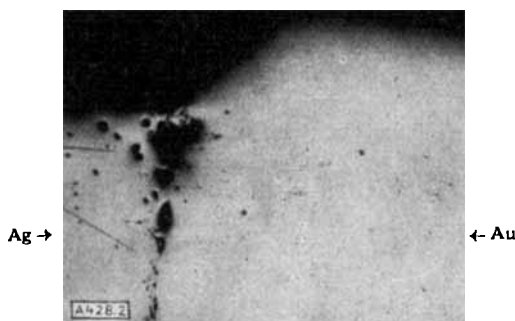


Bild 2
Querschnittsveränderung einer Ag-Au-Diffusionsprobe nach 98 h bei 900° C. Vergr. 72 x



Bild 3
Mit 3% KCN-Lösung elektrolytisch geätzte Ag-Au-Diffusionsprobe. Vergr. 5 x

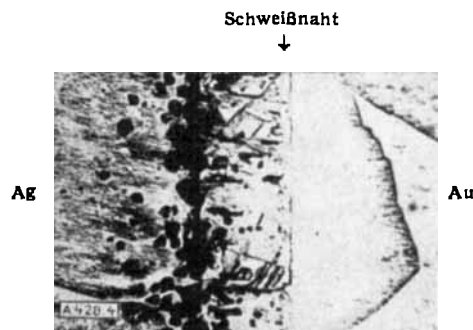


Bild 4
Ag-Au-Probe nach 98 h bei 900° C elektrolytisch geätzt mit 1% KCN-Lösung. Vergr. 75 x

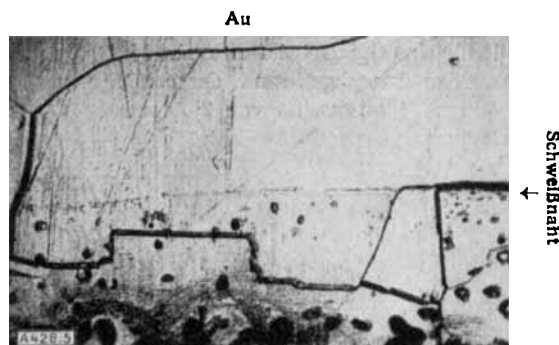


Bild 5
Ag-Au-Probe nach 98 h bei 900° C. Elektrolytisch geätzt mit 1% KCN-Lösung. Vergr. 120 x

Diff.-Probe	Proben Ø cm	Diff.- Temp. °C	Längenänderung. in cm		
			t = 48 h		t = 144 h
<u>Cu-Ni-Cu</u>					
C ₁	2,0	1030	Δ (α-β)	0,0	- 0,001
			Δ (β-γ)	+ 0,004	+ 0,0105
			Δ (γ-δ)	- 0,001	- 0,0025
			Δ (α-δ)	+ 0,003	+ 0,0070
C ₂	2,0	1030	Δ (α-β)	+ 0,001	- 0,002
			Δ (β-γ)	+ 0,0056	+ 0,0102
			Δ (γ-δ)	0,00	- 0,001
			Δ (α-δ)	+ 0,0066	+ 0,0072
C ₃	2,0	1030	Δ (α-β)	- 0,0015	- 0,005
			Δ (β-γ)	+ 0,0039	+ 0,009
			Δ (γ-δ)	+ 0,0	- 0,0013
			Δ (α-δ)	+ 0,0024	+ 0,0027
<u>Cu-Ni</u>					
C ₄	2,0	1030	Δ (x-y)	- 0,001	- 0,0013
			Δ (y-z)	+ 0,0024	+ 0,005
			Δ (x-z)	+ 0,0014	+ 0,0037
<u>Cu-Cu-Cu</u>					
C ₅	1,5	1030	Δ (α-β)	- 0,0007	+ 0,0005
			Δ (β-γ)	0,0	- 0,0007
			Δ (γ-δ)	- 0,0002	0,0
			Δ (α-δ)	- 0,0009	- 0,0002
C ₆	1,5	1030	Δ (α-β)	- 0,001	- 0,0017
			Δ (β-γ)	+ 0,0003	+ 0,0008
			Δ (γ-δ)	+ 0,000	- 0,001
			Δ (α-δ)	- 0,0007	- 0,0019
<u>Ni/42 Ni 58 W /Ni</u>					
W ₁	2,0	1400	Δ (β-γ)	+ 0,0010	+ 0,0015
			Δ (α-δ)	+ 0,001	+ 0,0015
<u>Ag-Pd-Ag</u>					
B ₁	1,4	815	Δ (β-γ)	t = 192h + 0,0165	
			Δ (α-δ)	- 0,013	

Tabelle 1

Diff.-Probe	Proben Ø cm	Diff.- Temp.	Längenänderung in cm		
			t = 48 h		t = 98 h
Ag-Au-Ag A ₁	1,3	900° C	Δ (α-β)	- 0,0051	- 0,0072
			Δ (β-γ)	+ 0,0103	+ 0,018
			Δ (γ-δ)	- 0,004	- 0,0068
			Δ (α-δ)	+ 0,0012	+ 0,004
A ₂	1,3	900° C	Δ (α-β)	- 0,0052	- 0,0064
			Δ (β-γ)	+ 0,013	+ 0,0196
			Δ (γ-δ)	- 0,0045	- 0,0076
			Δ (α-δ)	+ 0,0033	+ 0,0056
A ₃	0,7	900° C	Δ (α-β)	- 0,0038	- 0,004
			Δ (β-γ)	+ 0,019	+ 0,0296
			Δ (γ-δ)	- 0,005	- 0,0103
			Δ (α-δ)	+ 0,0102	+ 0,0153
Ni-Au-Ni D ₁	1,5	900° C	Δ (α-δ)	+ 0,003	

Tabelle 2

Die Bilder 8 und 9 geben die Verhältnisse im System Cu-Ni wieder. Bild 8 zeigt die Aufnahme eines Schliffes, der mit einem Säuregemisch von 5% H₃PO₄ und 5% H₂SO₄ elektrolytisch geätzt wurde. Man erkennt, daß die Lochbildung im wesentlichen auf der Cu-Seite eingetreten ist¹⁹⁾. An der Schweißnaht selbst ist das Material nicht porös. Dann folgt eine wieder deutlich anders angeätzte Zone, in der wiederum Löcher auftreten; daran schließt sich die nickelreiche Seite der Probe ohne besondere Porenbildung.

Sehr stark beobachteten wir die Lochbildung ebenfalls im System Ag-Pd. Den geätzten Schliff einer Ag-Pd-Ag-Probe zeigt Bild 10. Auf dem Bilde tritt die Wulstbildung in der Diffusionszone besonders stark hervor. Sie erscheint in ihren Dimensionen erheblich verzerrt, weil der zylindrische Diffusionskörper seitlich angeschliffen wurde. Eine unerwartet starke Lochbildung durch Diffusion stellten wir im System Fe-Ni auf der eisen-reichen Seite der Diffusionszone fest. Bei Bild 11 handelt es sich um einen mit HNO₃ geätzten Eisen-Nickel-Schliff.

¹⁹⁾ A. D. Le Claire u. R. S. Barnes, J. Metals 3, 1060 [1951].

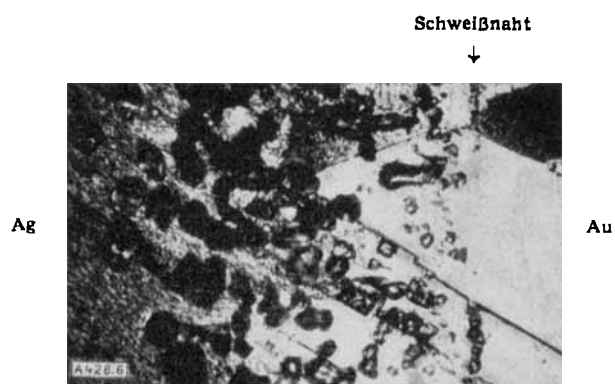


Bild 6. Ag-Au-Probe (wie Bild 5)

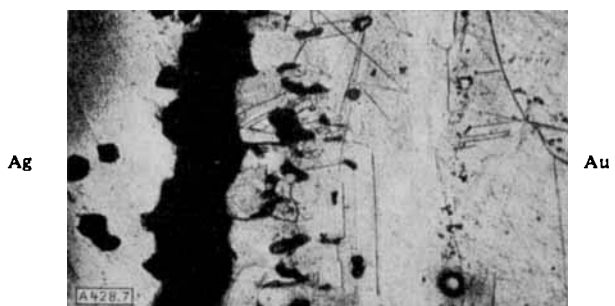


Bild 7. Ag-Au-Probe (wie Bild 5)

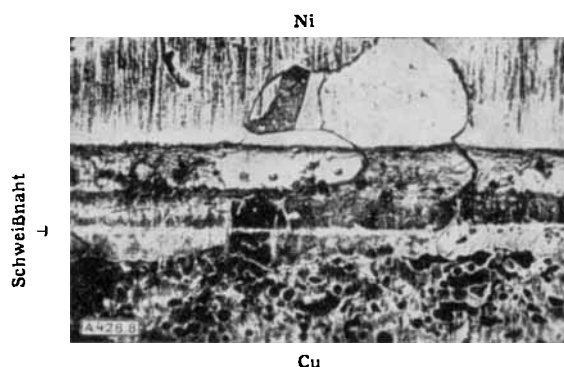
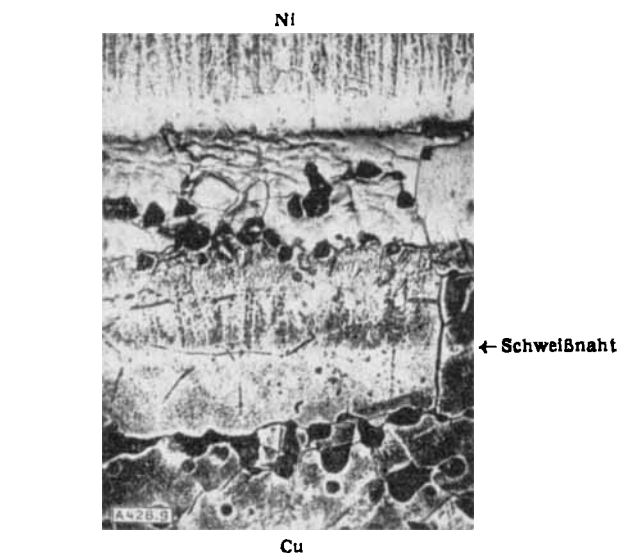
Bild 8. Cu-Ni-Probe. Nach 248 h bei 1030° C. Elektrolytisch geätzt mit einem Säuregemisch: 5% H₃PO₄ + 5% H₂SO₄. Vergr. 50 ×

Bild 9. Cu-Ni-Probe (wie Bild 8) Vergr. 120 ×

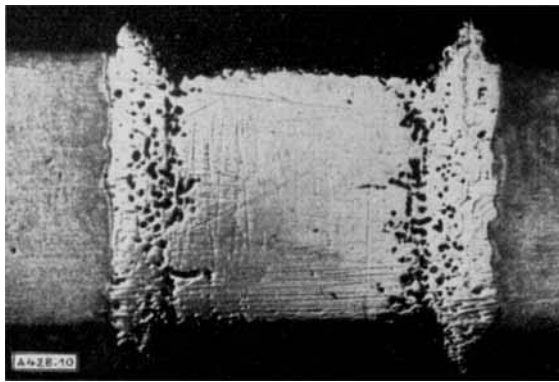


Bild 10
Ag-Pd-Ag-Probe nach 288 h bei 815° C; geätzt mit HNO₃ (20%).
Vergr. 8 x

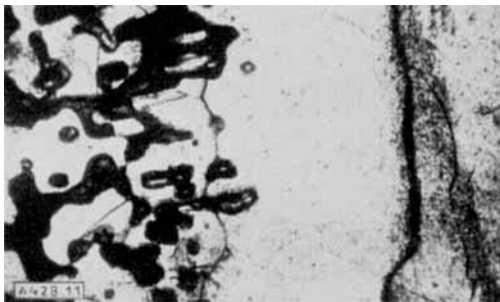


Bild 11
Fe-Ni-Probe nach 485 h bei 1310° C. Geätzt mit HNO₃ (10%).
Vergr. 120 x

In den Tabellen 3 und 4 sind die Analysenwerte einer untersuchten Fe-Ni- bzw. Ag-Au-Diffusionsprobe zusammengestellt.

Entfernung von Schweißnaht, cm	Atom % Au	Entfernung von der 50% Grenze	Atom % Ni
-0,0685	0,15	-0,104	0,28
-0,038	4,25	-0,0895	1,15
-0,023	16,63	-0,0673	2,6
-0,0095	30,2	-0,054	7,7
0,00	39,3	-0,044	16,2
+0,0085	47,6	-0,0348	25,8
+0,0153	54,0	-0,02	36,7
+0,0202	58,1	-0,0132	40,4
+0,0268	64,2	-0,0045	46,4
+0,0353	70,8	+0,011	56,3
+0,045	77,8	+0,0225	61,3
+0,0598	86,3	+0,0385	66,4
+0,094	96,8	+0,0567	72,7
+0,154	99,6	+0,0765	79,4
		+0,098	84,3
		+0,1305	91,6
		+0,1665	96,0
		+0,211	99,2

Tabelle 3
Diffusion im System Ag-Au.
Diffusionstemp.: 900° C;
Diffusionszeit: 98 h

Tabelle 4
Diffusion im System Fe-Ni.
Diffusionszeit: 485 h;
Diffusionstemp.: 1310° C

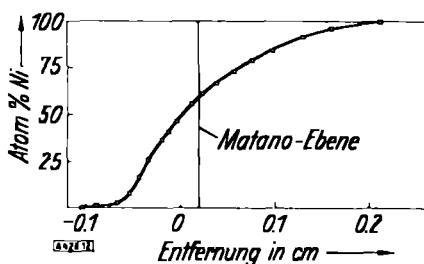


Bild 12
c-x-Kurve Fe-Ni. Diffusionstemp. 1310° C. Diffusionszeit 485 h

Bilder 12 und 13 geben die c-x-Kurven wieder. Die nach der Matano-Methode ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in den Bildern 14 und 15 gegen die Konzentration aufgetragen.

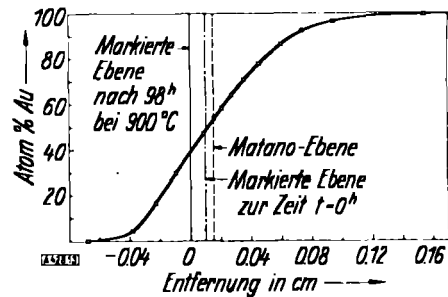


Bild 13
c-x-Kurve Ag-Au (A₂). Diffusionstemp. 900° C. Diffusionszeit 98 h

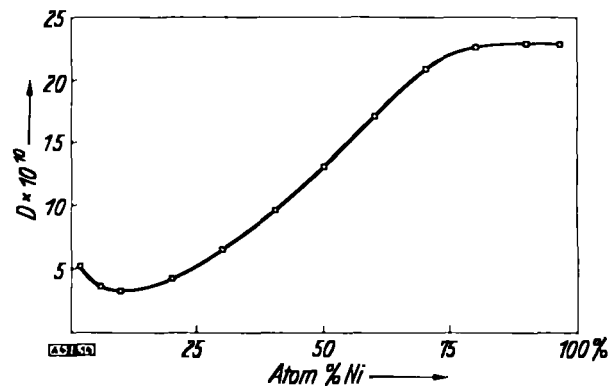


Bild 14
D = f (c) Fe-Ni. Diffusionstemp. 1310° C

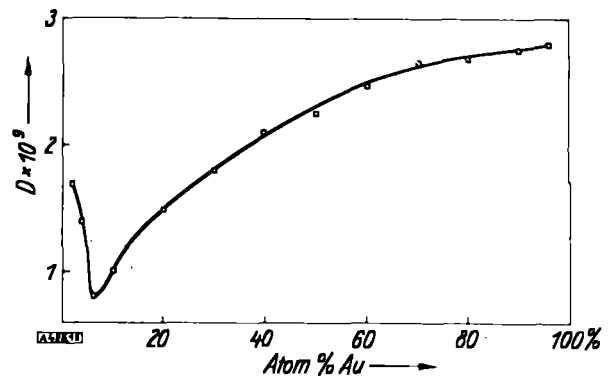


Bild 15
D = f (c) Ag-Au. Diffusionstemp. 900° C

Die Bildung von Löchern in Diffusionskörpern mit unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten

Sehr schwierig gestaltete sich eine quantitative Untersuchung der Lochbildung in den Diffusionskörpern. Wir drehten zu diesem Zwecke die Proben parallel zur Schweißfläche ab und machten in verschiedenen Abständen von der Schweißnaht, immer an den gleichen Stellen der Probe, Mikraufnahmen der polierten Flächen. Die Aufnahmen wurden dann graphisch ausgewertet, indem der Anteil der Löcher an der Gesamtfläche bestimmt wurde. So erhielten wir für die einzelnen Entfernungen von der Schweißnaht den prozentualen Anteil der Löcher am Probenquerschnitt. Die prozentuale Verringerung des Berührungsquerschnittes der Diffusionsprobe ist in Bild 16 gegen die Entfernung von der Schweißnaht aufgetragen. Eine der ausgewerteten Mikraufnahmen stellt Bild 17 dar. Bild 18 zeigt die ehemalige Schweißfläche mit dem W-Drähtchen als Markierung. Eine anschauliche Darstellung des Anteils der Löcher am Gesamtvolumen der Diffusionszone ist in Bild 18a gegeben. Aus der Größe der Flächen erkennt man deutlich, daß das Lochvolumen gegenüber den insgesamt diffundierten Mengen nicht vernachlässigt werden kann, sondern bei allen Betrachtungen und Berechnungen erheblich ins Gewicht fällt.

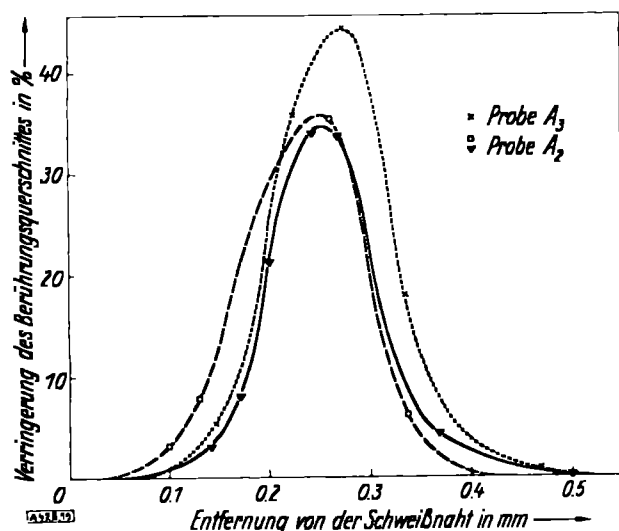


Bild 15
Verringerung des Berührungsquerschnittes durch Lochbildung.
Ag-Au-Diffusion nach 98 h bei 900° C

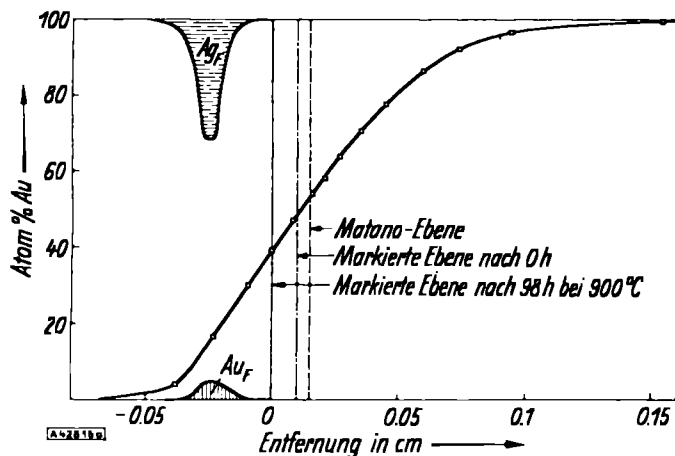


Bild 16a
Anteil der Löcher am Volumen der Diffusionsprobe A_1 (Ag-Au)
Fläche Ag_F = Anteil des Lochvolumens, der auf Ag entfällt. Fläche
 Au_F = Anteil des Lochvolumens, der auf Au entfällt

Experimentelle Untersuchung des Masseflusses in Diffusionskörpern

Um den durch die Diffusion verursachten Massefluß und den Gitterab- bzw. -Aufbau verfolgen zu können, stellten wir uns eine Diffusionsprobe her, die neben den in Bild 1 schematisch aufgezeigten Markierungen in der Schweißnaht noch einen Satz von Markierungen innerhalb der Diffusionszone in verschiedenen Abständen von der Schweißnaht hatte. Bild 19 zeigt schematisch eine solche Diffusionsprobe (Ag-Au-Ag).

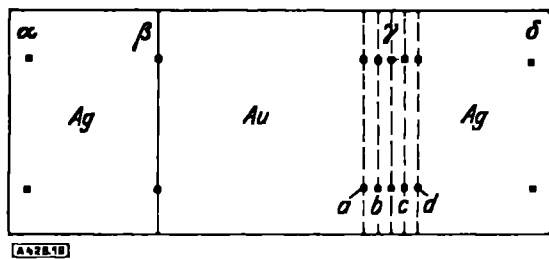


Bild 19
Diffusionsprobe (A_1) mit einem Satz von Markierungen in der Diff.-Zone

Die zusätzlichen Markierungen a und b bzw. c und d wurden durch Aufschweißen von dünnen Ag-Plättchen auf Silber- bzw. Goldplättchen auf Goldproben in die Diffusionskörper eingebaut.

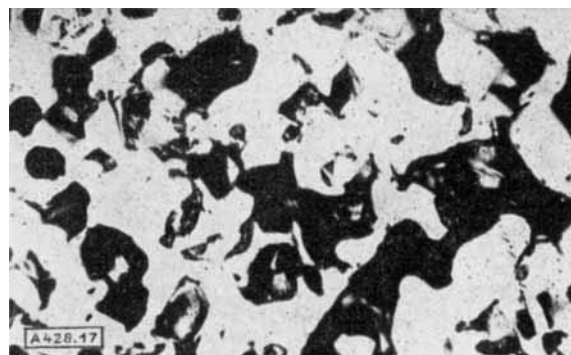


Bild 17
Lochbildung bei Ag-Au-Diffusion. (A_1). Entfernung = 0,25 mm
von der Schweißnaht

Wolfram-Drähtchen

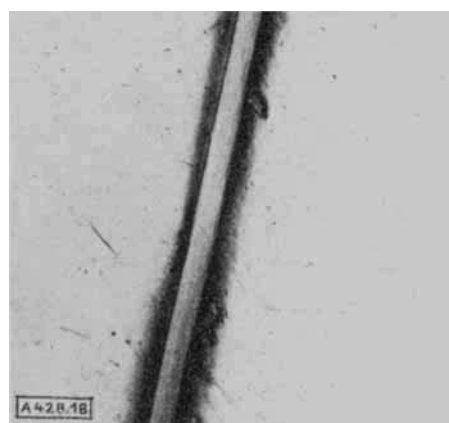


Bild 18
Probe A_1 an der Schweißnahtmarkierung. Vergr. 180 x

Die Wanderungen dieser Markierungen im Diffusionskörper wurden nach zwei Diffusionszeiten überprüft. Tabelle 5 gibt eine Übersicht der gemessenen Werte. In Bild 20 sind die Abstandsänderungen der einzelnen Markierungen aufgetragen. Als Bezugspunkt diente dabei der Mittelpunkt der Verbindungslinie zwischen β und γ unter der Annahme einer gleich großen Wanderung der Schweißnahtmarkierungen bei β und γ .

	t = 0 h	t = 48 h	t = 98 h
a- γ	0,0321	0,0438	0,0465
b- γ	0,0251	0,033	0,0351
c- γ	0,0051	0,0046	0,0043
d- γ	0,0105	0,0061	0,005

Tabelle 5

Abstand der Markierungen a, b, c, d der Probe A_1 von der Schweißnaht in cm nach einer Diffusionszeit von 0 h, 48 h und 98 h

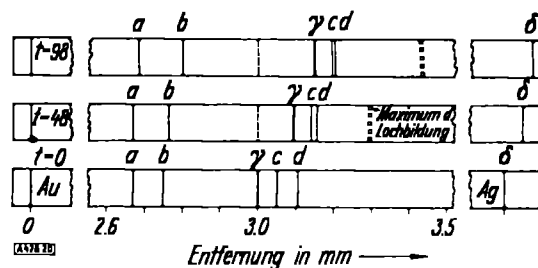


Bild 20
Wanderungen der Markierungen in der Probe A_1 (Bild 19); bezogen auf einen Punkt in der Au-Ronde außerhalb der Diffusionszone.
Diffusionszeit in Stunden

Der „Kirkendall-Effekt“ bei Diffusion in mehrphasigen Systemen

Alle bisherigen Untersuchungen über den Kirkendall-Effekt wurden in einphasigen Mischkristallgebieten der zur Diffusion gebrachten Partner vorgenommen. Um zu prüfen, wie die Verhältnisse in Systemen liegen, bei denen die Diffusion über verschiedene Phasen verläuft, untersuchten wir das Cu-Zn-System. Den Bezugspunkt für die Messungen wählten wir im Cu, indem wir in der Cu-Ronde außerhalb der Diffusionszone eine Markierung anbrachten. Bei einer Diffusionstemperatur von 395° C fanden wir nach verschiedenen Diffusionszeiten die in Bild 21 wiedergegebenen Phasenbreiten und Markierungswanderungen. Die Abstandsänderungen infolge Änderungen der Struktur und der Gitterparameter wurden bei der Auftragung nicht berücksichtigt. Bild 22 gibt einen mit verdünnter HNO₃ angeätzten Schliff einer Diffusionsprobe, die 213 h bei 395° C getempert wurde, wieder.

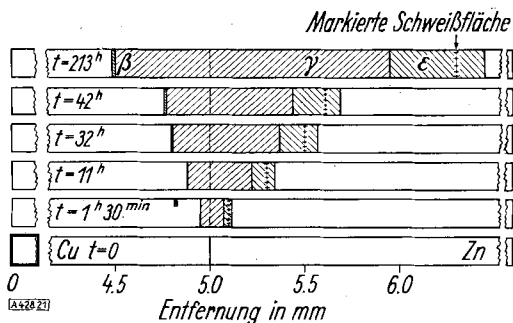
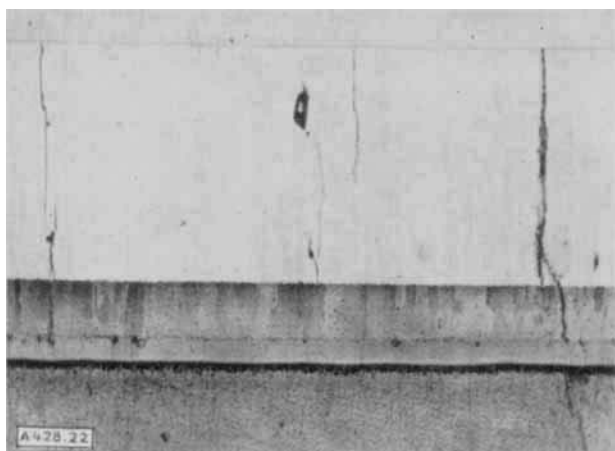


Bild 21
Diffusion im System Cu-Zn. + + + = Schweißnahtmarkierung,
Diffusionstemp. = 395° C; Diffusionszeit t in Stunden

Cu



Zn

Bild 22

Cu-Zn-Diffusion nach 213 h bei 395° C

Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Wahl des Bezugssystems bei der Messung von Markierungswanderungen und bei der Auswertung von Diffusionsuntersuchungen

Die experimentelle Untersuchung des Zusammenhanges des radioaktiv bestimmten partiellen Diffusionskoeffizienten D_i^* und der partiellen D_i aus der Markierungswanderung, wie er in Gleichung (11) dargestellt ist, liefert recht gut übereinstimmende Werte. Errechnet man mit Gleichung (11) die partiellen Diffusionskoeffizienten für Ag und Au, bei 965,4° C, indem man für D_i die von Johnson gemessenen Werte zu Grunde legt und aus den Aktivitätsmessungen im System Ag-Au von Wagner und Engelhardt¹⁰⁾ den thermodynamischen Faktor bestimmt, so ergibt sich mittels

$$v = (D_{Ag} - D_{Au}) \frac{d N_{Ag}}{d x} \quad \text{und} \quad v = \frac{dx}{dt} = \frac{x}{2t}$$

eine Markierungswanderung $x_m = 3,1 \times 10^{-3}$ cm in 4,02 Tagen. Wir fanden aus vier Messungen einen Mittelwert von $x_m = 2,9 \times 10^{-3}$ cm. Beachtet werden muß – trotz der guten Übereinstimmung –, daß der experimentelle Wert ein klein wenig geringer als der errechnete ist. Wir werden im weiteren Verlauf der Diskussion darauf zurückkommen.

Durch diese Überlegungen ist gezeigt, daß nicht die raumfeste Ebene – in der sich z. Z. $t = 0$ die Schweißnaht befand –, die für die Betrachtung der partiellen Diffusionskonstanten gültige Bezugsebene ist, sondern die im Diffusionskörper wandernde Schweißfläche den Ursprung des zu wählenden Bezugssystems bildet.

Eine Betrachtung der Tabellen 1 und 2 lehrt, daß mit Ausnahme der Proben C₅, C₆, W₁ und B₁ bei allen Diffusionskörpern eine erhebliche Längenänderung eintrat. Die Proben C₅ und C₆ mit der Zusammensetzung Cu-Cu-Cu wurden untersucht, um festzustellen, ob der Prozeß der Verwachsung der Schweißnaht und die dabei auftretenden Rekristallisationen Längenänderungen zur Folge haben. Wie die Ergebnisse zeigen, liegen die Veränderungen dabei in der Größenordnung von 0,0–0,002 cm, bezogen auf 2 Schweißnähte.

Erstaunlich ist, daß die Probe W₁ einen solch geringen Wanderungseffekt der Markierungen zeigte. Der Unterschied der partiellen Diffusionskonstanten zwischen D_{Ni} und D_W scheint also sehr gering zu sein.

Die erhebliche Verkürzung der Probe B₁ (Ag-Pd-Ag) weist darauf hin, daß in diesem Falle eine relativ große Zahl von Gitterebenen in der Längsrichtung abgebaut und dafür innerhalb der Diffusionszone senkrecht zum Diffusionsstrom Material angebaut worden ist. Offenbar sind die beiden Vorgänge der Verlängerung der Proben durch Lochbildung und Verkürzung durch Anbau von Gitterebenen senkrecht zur Diffusionsrichtung zwei konkurrierende Vorgänge, die je nach der Art des Materials der Diffusionspartner mehr oder weniger in Erscheinung treten. Die Querschnittsvergrößerung der Diffusionsproben in der Diffusionszone ist dementsprechend bei dem System Ag-Pd (Bild 10) beträchtlich. Da in diesem System jedoch erst eine Untersuchung vorliegt, können weitergehende Aussagen nicht gemacht werden. Eingehendere Untersuchungen sind im Gange.

Die Proben C₁, C₂, C₃ und C₄ des Cu-Ni-Systems machen deutlich, daß man in all den Fällen, bei denen man den Bezugspunkt zur Messung der Markierungswanderung ins Nickel verlegt, recht gute reproduzierbare Werte erhält. Wählt man jedoch einen außerhalb der Diffusionszone im Cu gelegenen Bezugspunkt, so schwanken die Werte erheblich. Allgemein läßt sich sagen: Befindet sich der Bezugspunkt für die Messung der Markierungswanderung außerhalb der Diffusionszone in der Komponente mit den größeren partiellen Diffusionskoeffizienten, so erhält man keine reproduzierbaren Werte. Außerdem sind diese Werte stets kleiner, als wenn man den Bezugspunkt in die Komponente mit dem kleineren partiellen Diffusionskoeffizienten verlegt. Entgegen den Feststellungen von da Silva und Mehl¹⁷⁾ muß also gesagt werden, daß die Reihenfolge der Verschweißung und damit die Wahl des Bezugspunktes nicht gleichgültig ist. Da Silva und Mehl kommen zu dieser Feststellung auf Grund von Beobachtungen am System Cu- α -Messing. Da es sich hierbei maximal um einen Konzentrationssprung von etwa 30% Zn im Cu handelte, lag der Effekt der Volumenänderung der Probe während der Diffusion wahrscheinlich innerhalb der Meßfehler.

Einfluß der Lochbildung auf die c-x-Kurve

Besonders erstaunlich und überraschend war die starke Lochbildung durch den Diffusionsprozeß. Es zeigte sich, daß sich die Lochbildungszone über einen bestimmten Konzentrationsbereich erstreckt. Das Maximum der Lochbildung scheint dabei an eine bestimmte Konzentration gebunden zu sein. Der parabolisch mit der Zeit sich verändernde Abstand des Maximums der Lochbildung von der Schweißnaht deutet darauf hin. Für Probe A₂ betrug der Abstand nach 48 h etwa 0.18 mm und für 98 h etwa 0.25 mm. Die Löcher traten sowohl an den Korngrenzen als auch in den Kristallen auf (Bilder 4–7). An einzelnen Stellen hatten sich die Löcher zu regelrechten Rissen und Spalten gesammelt. Einen solchen Fall zeigt z. B. Bild 7. Die Folge der Verringerung des Berührungsquerschnittes durch Lochbildung ist eine Behinderung der Volumendiffusion für beide Partner in diesem Bereiche. So erklärt sich auch der Verlauf der c-x-Kurven beim Ag-Au (Bild 13) und Fe-Ni (Bild 12). Das Minimum der Diffusionskoeffizienten bei etwa 6% Ag (Bild 15) und 10% Fe (Bild 14) wird vorgetäuscht und entspricht nicht den wirklichen Verhältnissen.

Änderungen der Anzahl von Gitterebenen senkrecht zur Diffusionsrichtung

Eine Untersuchung des Mikrohärteverlaufes in der Diffusionszone lehrt, daß neben den makroskopischen Löchern noch mikroskopisch nicht sichtbare Poren vorhanden sind. Ermittelt man mit Hilfe der in Bild 16 angegebenen Werte den Gesamtvolumenanteil der Löcher und berücksichtigt die Gesamtlängenänderung der Diffusionsprobe, so kommt man zu dem Ergebnis, daß nur etwa $\frac{2}{3}$ der Materialmenge in der Längsrichtung der Probe neu eingebaut sein kann; der Rest muß senkrecht zur Richtung des Diffusionsflusses angebaut worden sein. Das steht auch im Einklang mit den bezüglich der Änderung der Dimensionen senkrecht zur Diffusionsrichtung gemachten Feststellungen. Wir konnten in unseren Versuchen die Feststellungen *da Silvas* und *Mehls*, wonach keine Volumenänderung senkrecht zur Diffusionsrichtung stattfinden soll, nicht bestätigen.

Sie führten folgendes Experiment aus (Bild 23): senkrecht zur Schweißnaht brachten sie Fe-Folien als Markierungen in das α -Messing ein und maßen vor und nach der Diffusion den Abstand dieser Folien. Die Konzentration betrug zu Beginn 30% Zn im α -Messing. Nach der Diffusion herrschte in der Schweißnaht eine Konzentration von 21% Zn. Infolge Gitterparameteränderung würde bei gleichbleibender Zahl der Gitterpunkte eine Kontraktion von 0,0075 cm auf 1,04 cm Folienabstand aufgetreten sein. Sie stellten jedoch einen etwa gleichbleibenden Abstand der Folien fest und schlossen daraus, daß die Diffusion nur in der Längsrichtung senkrecht zur Schweißnaht eintritt.

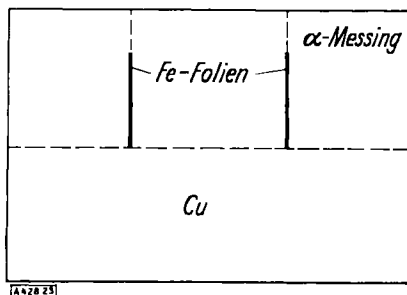


Bild 23

Anordnung der Markierungen zur Messung der Dimensionsänderungen senkrecht zur Diffusionsrichtung. Nach L. C. C. da Silva und R. F. Mehl⁽¹⁷⁾

Der gleichbleibende Abstand der Folien würde bei Zugrundelegung eines porenfreien Materials eine Zunahme der Gitterpunktzahl zwischen den beiden Folien bedeuten.

Da jedoch schon *Smigelskas* und *Kirkendall* und auch *da Silva* und *Mehl* eine Porenbildung auf der Seite des α -Messings feststellten – *da Silva* und *Mehl* schließen darauf aus Mikrohärtekurven –, erklärt sich die Konstanz des Folienabstandes ohne weiteres. Hätten sie jedoch die Folien in das Cu, also in die Komponente mit dem geringeren partiellen Diffusionskoeffizienten eingebaut, so hätten sie eine Abstandsvergrößerung durch Zunahme der Gitterebenzahl finden müssen, wenn neben der Diffusion in der Längsrichtung ein Wachstum des Querschnittes der Probe, wie bei den von uns untersuchten Systemen Ag-Au, Cu-Ni, Ag-Pd und Ni-Au eingetreten wäre. Im System Cu/ α -Messing, wie es zur Untersuchung von *da Silva* und *Mehl* verwandt wurde, ist bei einem Konzentrationsintervall von 30% Zn in Cu die Lochbildung auf der α -Messing-Seite und die Querschnittsvergrößerung auf der Cu-Seite anscheinend so gering, daß sie nicht in Erscheinung treten. Das bestätigt auch die Tatsache, daß bei den von ihnen ausgeführten Versuchen die *Matano-Ebene* mit der Schweißnaht z. Z. $t = 0$ zusammenfällt. Denn bei einer Konstanz der Gitterebenzahl parallel und senkrecht zur Diffusionsrichtung muß das der Fall sein. Es ist jedoch sicher nicht richtig, aus den am α -Messing gemachten Beobachtungen allgemein zu schließen, daß die *Matano-Ebene* bei Diffusion in festen Mischkristallen innerhalb der Meßfehler mit der Schweißnaht z. Z. $t = 0$ zusammenfällt. Betrachtet man Bild 13, so wird klar, daß dies beim System Ag-Au sicher nicht zutrifft. Die Wanderung der Schweißnaht beträgt bei dieser Probe 0.0098 cm. Die *Matano-Ebene* hat aber einen Abstand von 0.015 cm von der Schweißnaht. Betrachtet man die gleichen Größen im System Cu-Ni (Bild 24), wie es von *da Silva* und *Mehl* angegeben wird, so fällt dort die gleiche Diskrepanz ins Auge.

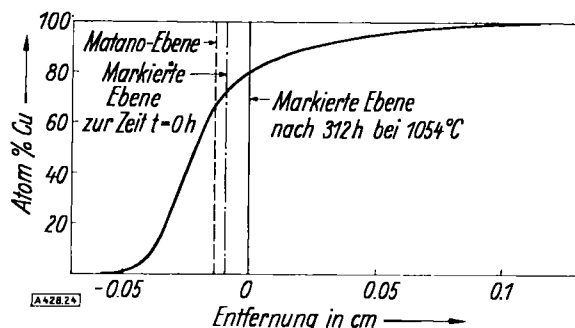


Bild 24

c-x-Kurve. Cu-Ni nach L. C. C. da Silva und R. F. Mehl⁽¹⁷⁾

Die wirkliche Wanderung beträgt 0.0094 cm. Der Abstand von der *Matano-Ebene* dagegen 0.014 cm. Daß die wirklich gemessene Entfernung kleiner ist als die Entfernung zwischen *Matano-Ebene* und gewanderter Schweißnaht, erklärt sich dadurch, daß der Anbau des Materials auf der Seite der Komponente mit geringerem partiellen Diffusionskoeffizienten nicht nur in der Diffusionsrichtung, sondern auch senkrecht dazu geschieht.

Nach dem ersten *Fickschen* Gesetz ist die Menge m , die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt q beim Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx}$ hindurchdiffundiert, durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$m = D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot q$$

Das zweite *Ficksche* Gesetz ergibt sich dann durch Betrachtung der Zunahme der Menge m in einem Volumenelement $\Delta x \cdot q$ zu:

$$\Delta m = \frac{d}{dx} \left(D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot q \right) \cdot \Delta x$$

Nimmt man an, daß $q = \text{konstant}$ ist, dann wird:

$$\frac{\Delta m}{\Delta x \cdot q} = \frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \cdot \frac{dc}{dx} \right)$$

Für $q = f(x)$ läßt sich die zweite Ficksche Gleichung in der üblichen Form zur Auswertung der Diffusionsversuche nicht heranziehen. Das durch die Auswertung nach *Matano* ermittelte D ist physikalisch nicht mehr sinnvoll.

Partielle Masseströme in Diffusionsproben mit konstanter Anzahl der Gitterebenen senkrecht und parallel zur Diffusionsrichtung

Beim Vorliegen idealer Verhältnisse, d. h. Konstanz der Gitterebenenzahl parallel und senkrecht zur Diffusionsrichtung, müßten folgende Überlegungen*) gelten:

1) Die Markierungen wandern mit einer bestimmten Konzentration c_0 gegenüber einem Punkte außerhalb des Konzentrationsgefälles in der Diffusionszone. Für die Schweißnaht gilt dann die Beziehung: $\frac{dc}{dt} = 0$. Betrachtet man die partiellen Masseströme m_A bzw. m_B für die Komponenten A bzw. B durch die Einheitsfläche der wandernden Schweißnahtebene, so gilt für die Zeiteinheit offenbar:

$$m_A = D_A \cdot \frac{dc_A}{dx}; \quad m_B = D_B \cdot \frac{dc_B}{dx}$$

Die gesamte Menge M_A bzw. M_B , die in der Versuchszeit t durch die Einheitsfläche der markierten Schweißnahtebene diffundiert, ist dann gegeben durch:

$$M_A = \int_0^t D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \cdot dt = D_A \cdot \int_0^t \frac{dc_A}{dx} \cdot dt = \int_{x=0}^{x=+\infty} c dx \quad (12a)$$

$$M_B = \int_0^t D_B \cdot \frac{dc_B}{dx} \cdot dt = D_B \cdot \int_0^t \frac{dc_B}{dx} \cdot dt = \int_{x=0}^{x=-\infty} c dx \quad (12b)$$

Es müssen sich die Flächen $G\widehat{F}H$ und $E\widehat{F}D$ zueinander verhalten (Bild 25) wie die partiellen Diffusionskoeffizienten D_A und D_B :

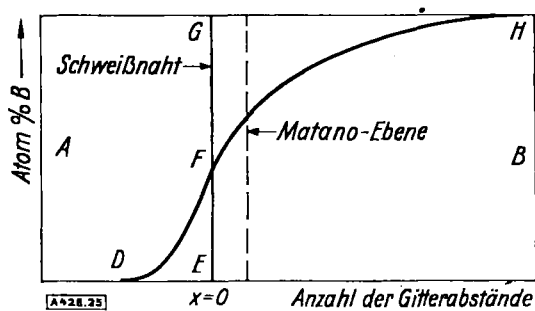


Bild 25

$$\frac{G\widehat{F}H}{E\widehat{F}D} = \frac{\int_{x=0}^{x=+\infty} c dx}{\int_{x=0}^{x=-\infty} c dx} = \frac{D_A}{D_B} \quad (13)$$

Ist x für alle Konzentrationen c eine lineare Funktion von \sqrt{t} , d. h., wenn der Zusammenhang $\lambda(c) = \frac{x}{\sqrt{t}}$ erfüllt ist, so lassen sich mit Gleichung 12 a bzw. 12 b die Werte für D_A und D_B ermitteln, da der Ausdruck $\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$ dann eine lineare Funktion von $\frac{1}{\sqrt{t}}$ ist.

Die Beziehung 13 stellt eine Kontrolle für die ermittelten Werte von D , D_A und D_B dar, wenn – wie beim System Cu- α -Messing – die *Matano*-Ebene mit der Schweißnaht zur Zeit $t = 0$ zusammenfällt.

*) Diese Überlegungen stellen das Ergebnis mehrerer Diskussionen zusammen mit Herrn Doz. Dr. Th. Heumann dar, dem wir für viele wertvolle Hinweise zu den behandelten Problemen dankbar sind.

2) Betrachtet man den Ausdruck $m = D \cdot \frac{dc}{dx}$, so muß dieser innerhalb der Diffusionszone einen maximalen Wert haben, denn außerhalb der Diffusionszone ist: $\frac{dc}{dx} = 0$.

Nach *Matano**) läßt sich aber D darstellen als:

$$D = \frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dc} \cdot \int_0^c x dc$$

Der Bezugspunkt $x = 0$ liegt in diesem Falle in der *Matano*-Ebene. Damit wird:

$$m = \frac{1}{2t} \cdot \int_0^c x dc$$

m hat in der *Matano*-Ebene den größten Wert, denn dort ist:

$$\int_0^c x dc = \text{Maximum}$$

d. h. in der *Matano*-Ebene gilt die Beziehung:

$$\frac{dm}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) = \frac{dc}{dt} = 0$$

Die *Matano*-Ebene muß also eine von der Zeit unabhängige konstante Konzentration aufweisen.

3) Eine ähnliche Überlegung gilt in Bezug auf die partiellen Masseströme der Komponenten A und B im Konzentrationsgefälle eines binären Systems. Auch für

$$m_A = D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \quad \text{und} \quad m_B = D_B \cdot \frac{dc_B}{dx}$$

muß innerhalb der Diffusionszone ein Maximum existieren, denn außerhalb der Diffusionszone ist

$$\frac{dc_A}{dx} = - \frac{dc_B}{dx} = 0$$

Da bei der Betrachtung der partiellen Masseströme der Komponenten A und B der Ursprung des Bezugssystems in der markierten Ebene liegt und für diese von *Smigelskas* und *Kirkendall* die Beziehung $\frac{dc}{dt} = 0$ gefunden wurde, gilt für die markierte Ebene bei $x = 0$ die Beziehung:

$$\begin{aligned} \frac{dm_A}{dx} &= \frac{d}{dx} \left(D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \right) = \frac{dc_A}{dt} = 0 \\ \frac{dm_B}{dx} &= \frac{d}{dx} \left(D_B \cdot \frac{dc_B}{dx} \right) = \frac{dc_B}{dt} = 0 \end{aligned}$$

D. h. also: In der markierten Schweißnaht-Ebene stellt sich bei der Diffusion in einem Konzentrationsgefälle stets die Konzentration ein, für die die partiellen Masseströme m_A und m_B ein Maximum aufweisen.

Eine Nachprüfung der c - x -Kurven, wie sie für die Diffusion im System Cu- α -Messing von *da Silva* und *Mehl*¹⁷⁾ und *Smigelskas* und *Kirkendall*⁸⁾ angegeben werden, zeigt, daß das Flächenverhältnis in fast allen Fällen erheblich kleiner ist als das Verhältnis der partiellen Diffusionskoeffizienten, welche sich aus den Wanderungen der Markierungen errechnen. Dieses scheint uns ein schwerwiegender Hinweis dafür zu sein, daß trotz der offensichtlich guten Übereinstimmung der Lage der *Matano*-Ebene und der Schweißnaht z. Z. $t = 0$ auch für das System Cu- α -Messing nicht die notwendigen Voraussetzungen zur exakten Auswertung der Diffusionskoeffizienten nach den üblichen Methoden erfüllt sind. Die aus den c - x -Kurven mit Hilfe der *Matano*-Auswertung ermittelten Diffusionskoeffizienten und damit auch die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten aus der Markierungsbewegung können nur angenähert richtige Werte ergeben, wenn die notwendige Voraussetzung der konstanten Gitterebenenzahl parallel und senkrecht zur Diffusionsrichtung nicht erfüllt ist. Je größer das Konzentrationsintervall der beiden zur Diffusion verwandten Ausgangslegierungen, desto größer der Fehler, der

durch Änderung des Berührungsquerschnittes während der Diffusion entsteht. Wirklich exakte Werte für die Diffusionskoeffizienten und die Ablöseenergien Q erhält man nur dann durch Auswertung von c - x -Kurven, wenn die beiden Komponenten gleiche partielle Diffusionskoeffizienten besitzen. Die gute Übereinstimmung zwischen den aus Messungen mit radioaktiven Isotopen bestimmten partiellen Diffusionskoeffizienten mit den aus der Markierungswanderung bestimmten – wie wir sie in unserem anfangs beschriebenen Versuch dargestellt haben – ist nur möglich, weil es sich um ein relativ kleines Konzentrationsintervall handelte, in dem die Diffusion stattfand.

Für die *Matano*-Ebene scheint die Beziehung $\frac{dc}{dt} = 0$ zuzutreffen. Nach den angegebenen Werten ist die Konstanz der Konzentration an der *Matano*-Ebene für eine bestimmte Temperatur ungefähr mit der gleichen Fehlergrenze behaftet wie die Konstanz der Konzentration an der markierten Ebene.

Die Beziehung $\frac{dm_A}{dx} = \frac{dm_B}{dx} = 0$ für die markierte Schweißfläche läßt sich mit den ausgeführten Experimenten nicht nachprüfen. Das wird erst möglich, wenn über ein ganzes Konzentrationsintervall mit Hilfe von radioaktiven Isotopen – nach Art der Versuche von *W. A. Johnson* – die partiellen Diffusionskoeffizienten bei den verschiedenen Konzentrationen bestimmt worden sind.

Zusammenhang zwischen den Masseströmen der einzelnen Komponenten und der Lochbildung

Ein im Hinblick auf den Diffusionsmechanismus aufschlußreiches Ergebnis stellt die Beobachtung der durch die Diffusion verursachten Abstandsänderungen der Probe A_3 dar (Bild 20). Hierbei handelt es sich um die Diffusionsprobe, in die, zusätzlich zu den Schweißnaht- und Endflächenmarkierungen, nahe der Schweißnaht in das Ag und Au Markierungen eingebracht waren. Alle Markierungen bewegten sich, bezogen auf einen raumfesten Punkt – er wird in der Mitte der Goldrunde angenommen –, zum Silber hin. Die partiellen Diffusionskoeffizienten des Silbers sind also im ganzen Konzentrationsbereich größer als die des Goldes. Das Maximum des Abbaues der Gitterebenen, bzw. das Maximum der Lochbildung, liegt bei einer Konzentration von etwa 10–20 Atom% Gold. Dieses Maximum wandert anscheinend mit diesem Konzentrationsintervall vor der wandernden Schweißnaht her. Bei dieser Probe lag der Abstand des Maximums der Lochbildung nach 48 h bei etwa 0.20 mm, nach 98 h bei 0.28 mm von der Schweißnaht zur Seite des Silbers hin. Es ist also offenbar so, daß die anfangs gebildeten Löcher im Laufe der fortschreitenden Diffusion teilweise wieder zugebaut werden. Auch der Einbau neuer Gitterebenen auf der gold-reichen Seite scheint bevorzugt in einem bestimmten Konzentrationsbereich zu erfolgen. Nach 48 h ist der Einbau fast ausschließlich zwischen Markierung γ und b erfolgt. In der zweiten Diffusionsperiode von 48–98 h hat sich der Hauptanteil zwischen b und a eingebaut.

Betrachtet man das Volumen der Fehlstellen – als solche müssen wir die Löcher ansehen –, so ist klar, daß diese nicht von Anfang an im Kristallgitter vorgelegen haben können. Im Laufe des Diffusionsprozesses wird eine ständige Neubildung von Fehlstellen notwendig. Als Fehlstellenquelle mit praktisch unbegrenzter Liefermenge kommen nach *F. Seitz*²⁰⁾ die Versetzungen in Frage. Gleichzeitig kann man sich die Bildung von neuen Gitterebenen an den Versetzungen relativ einfach verständlich machen,

wie *Seitz* ebenfalls in seiner Arbeit über „The Generation of Vacancies by Dislocations“ ausführt. Auf den Bildern 5 und 6 ist die ehemalige Schweißnaht durch eine Reihe von Ätzgrübchen gut sichtbar. Man kann also den Wanderungsprozeß verfolgen, ohne daß besondere Markierungen wie z. B. auf Bild 7 notwendig sind. Von besonderem Interesse war die Feststellung, daß z. B. die Abstandsänderung zwischen Grenze γ und b auch beobachtet werden kann, wenn beide im selben Kristall liegen. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß das Wachstum der Kristalle auf der gold-reichen Seite nicht nur an der Korngrenze eintritt, sondern auch vom Innern her vor sich geht. Erklärlich wird dieser eigenartige Wachstumsprozeß, wenn man annimmt, daß der Einbau neuer Gitterebenen sich an den Versetzungen der Mosaikblockgrenzen vollzieht. Dabei ist es ohne weiteres verständlich, daß die Neubildung von Gitterebenen nach allen drei Raumrichtungen hin erfolgt.

Der experimentelle Befund bei den von uns untersuchten Diffusionen ist nur zu deuten, wenn man eine Diffusion über Fehlstellen annimmt. Bei einer quantitativen Beschreibung des Masseflusses durch eine bestimmte Konzentrationsebene müssen wir neben dem Massefluß der beiden Komponenten auch den der Fehlstellen m_F betrachten¹²⁾. Wir erhalten dann für die einzelnen Masseflüsse die Beziehungen:

$$m_{Ag} = D_{Ag} \cdot \frac{dc_{Ag}}{dx} \quad m_{Au} = D_{Au} \cdot \frac{dc_{Au}}{dx} \quad m_F = D_F \cdot \frac{dc_F}{dx}$$

(D_F = Diffusionskoeffizient der Fehlstellen; c_F = Konzentration der Fehlstellen).

Geht die Diffusion nur über Fehlstellen, so muß gelten: $m_{Ag} - m_{Au} = m_F$. Das Maximum der Lochbildung werden wir dort finden, wo: $m_F = m_{Ag} - m_{Au}$ = Maximum vorliegt.

Es gilt für diese Stelle also:

$$m_F = (D_{Ag} - D_{Au}) \cdot \frac{dc_{Ag}}{dx} = \text{Maximum}$$

Dieses Maximum müßte bei der Ag-Au-Diffusion (Bild 13) zwischen 10 und 20 Atom% Gold liegen. Da die Steigung der c - x -Kurve im Bereich von 10–60 Atom% Au etwa konstant ist, muß die Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten mit steigender Ag-Konzentration zunehmen. Für eine Konzentration von 50.8 Atom% Ag errechnen sich die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten und deren Differenz mit Hilfe der von *W. A. Johnson*⁷⁾ angegebenen Daten für eine Temperatur von 900° C zu:

$$D_{Ag} = 3,08 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad D_{Au} = 1,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ D_{Ag} - D_{Au} = 1,88 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Berechnet man die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten für die Konzentration 60.7 Atom% Silber – das ist die Konzentration an der Schweißnahtmarkierung bei der analysierten Probe A_2 (Bild 13) –, so kommt man zu folgenden Werten:

$$D_{Ag} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad D_{Au} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ D_{Ag} - D_{Au} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Dabei wurde die Berechnung der partiellen Diffusionskoeffizienten die Gleichung 12a bzw. 12b zu Grunde gelegt.

Es zeigt sich also, daß mit zunehmender Ag-Konzentration entlang der c - x -Kurve, in Richtung zum Maximum der Lochbildung hin, die Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten entsprechend den obigen Überlegungen größer wird.

²⁰⁾ Physic. Rev. 79, 1002 [1950].

Im System Cu-Ni scheinen nach den bisher vorliegenden Ergebnissen (Bilder 8 und 9) zwei Lochbildungs-zonen vorzuliegen. Das würde darauf hindeuten, daß wir für den Ausdruck

$$m_{\text{Cu}} - m_{\text{Ni}} = (D_{\text{Cu}} - D_{\text{Ni}}) \frac{dc_{\text{Cu}}}{dx}$$

zwei Maxima vorliegen haben. Für das System Ag-Pd liegt anscheinend der gleiche Fall vor. Der besondere Bindungsmechanismus dieser Legierungen läßt diese Annahme sinnvoll erscheinen. Eine endgültige Aussage ist jedoch erst möglich, wenn mit Hilfe von radioaktiven Isotopen der Verlauf der partiellen Diffusionskoeffizienten in den homogenen Legierungen bestimmt wird. Es wäre dann möglich, weitergehende Aussagen über den Verlauf des Masseflusses zu machen. Untersuchungen in dieser Hinsicht sind geplant bzw. in Angriff genommen.

Durch die dargelegten Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten und Lochbildung in Diffusionskörpern erfahren auch die von G. Masing und H. Overlach²¹⁾ gemachten Beobachtungen und Vermutungen ihre Bestätigung und Begründung. Sie stellten fest, daß Antimon-Wismut-Legierungen, die in Kokillen gegossen waren, beim Glühen Form- und Dichteänderungen zeigten. Im Innern der Proben beobachteten sie dabei eine erhebliche Porenbildung, die an den Verästelungen der primären Erstarrungsdendriten auftraten. Infolge Anreicherung des Wismuts an den Zonengrenzen während des Erstarrungsprozesses beim Gießen bildet sich an den einzelnen Kristallen ein Konzentrationsgefälle aus. Nimmt man einen größeren Unterschied der partiellen Diffusionskoeffizienten von Wismut und Antimon an, so ist die Lochbildung und Volumenänderung der Gußstücke in Analogie zu den oben beschriebenen Beobachtungen ohne weiteres verständlich.

Wir müssen uns die Lochbildung wohl so erklären, daß die Fehlstellendichte in diesen Bereichen so groß ist, daß die Fehlstellen sich allein durch Verschwinden an den Korngrenzen und Versetzungen nicht ins thermodynamische Gleichgewicht setzen können. Sie akkumulieren zu Fehlstellenaggregaten, die die innere Oberfläche des Diffusionskörpers vergrößern und dann als bevorzugte Stellen für weitere Fehlstellenhäufungen fungieren.

Auffallend ist der große Unterschied der Markierungswanderungen bei den Proben A₁ bzw. A₂ und Probe A₃. Alle Proben waren den gleichen Diffusionsbedingungen und der gleichen Vorbehandlung unterworfen. Bei der Probe A₃ sind durch die zusätzlich auf die eine Seite der Schweißstelle eingebrachten Markierungen beim Aufschweißen der dünnen Gold- bzw. Silberplättchen besonders viele Störungen in das Kristallgefüge gebracht worden. Macht man die Annahme, daß die Bildungsenergie für Fehlstellen in diesen gestörten Bereichen geringer ist als im Kristall, so könnte durch diesen gestörten Kristallzustand der Massefluß der Fehlstellen beeinflusst sein. Die Folge davon wäre eine Beeinflussung des Verhältnisses der partiellen Diffusionskoeffizienten zu Gunsten des Silbers, was eine größere Wanderung der markierten Fläche zur Folge haben würde. Doch in dieser Hinsicht sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Diffusion in den Kupfer-Zink-Phasen

Die Verfolgung der Wanderung von Markierungen im System Zn-Cu zeigte, daß hier der „Kirkendall-Effekt“ in besonders starkem und auffälligem Maße beobachtet werden kann. Gegenüber einem Bezugspunkt außerhalb der

Diffusionszone im Cu bewegte sich die markierte Fläche bei einer Diffusionszeit von 213 h und 395° C um 1,3 mm zur Zn-reichen Seite der Probe hin. Die markierte Schweißebene befand sich dabei während der ganzen Diffusionszeit in der ϵ -Phase. Offenbar gilt auch hier für die Konzentration an der Markierung die Beziehung $\frac{dc}{dt} = 0$. Bild 22 läßt erkennen, daß die γ -Phase am stärksten ausgebildet ist. Die β -Phase ist sehr schmal, jedoch noch deutlich vorhanden. Die auffällig große Wanderung der Markierungen weist auf einen erheblichen Unterschied der partiellen Diffusionskonstanten in der ϵ -Phase hin. Weitere Untersuchungen über die partiellen Diffusionskonstanten in den einzelnen Phasen versprechen wertvolle Aufschlüsse über die energetischen Verhältnisse dieser Phasen.

Technische Bedeutung

Die beschriebenen experimentellen Beobachtungen und Feststellungen treten in der Technik an all den Stellen in Erscheinung, wo Diffusionsprozesse im festen Zustande wesentlich beteiligt sind. Besonders für die Plattiertechnik ist die Bildung von Löchern und brüchigen Stellen in der Komponente mit dem größeren partiellen Diffusionskoeffizienten – alles natürlich bei relativ hohen Temperaturen betrachtet – von Bedeutung. Bei Kenntnis der Diffusionsverhältnisse in den einzelnen Systemen, die als Plattierungspartner verwandt werden, lassen sich über eventuell auftretende Poren und empfindliche Bereiche, über Abspringen von Plattierschichten usw. Voraussagen machen. Das Hohlwerden von Drähten mit unterschiedlichem Material in Kern und Mantel wird durch die aufgezählten Versuche erklärt. Schweißnähte von Metallen verschiedener Art werden ebenfalls in ihren Festigkeitseigenschaften infolge Verringerung ihres Berührungsquerschnittes durch Lochbildung nachlassen wenn sie längere Zeit bei höheren Temperaturen beansprucht werden. Es ist anzunehmen, daß die beschriebenen Untersuchungen und Beobachtungen auch für die Sintermetallurgie von Bedeutung sind.

Zusammenfassung

1) Diffusionskörper von Partnern mit unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten unterliegen während der Diffusion Form- und Dimensionsänderungen. Auf der Seite der Komponente mit geringerem partiellem Diffusionskoeffizienten werden neue Gitterebenen eingebaut. Die Neubildung von Gitterebenen tritt nicht nur in der Diffusionsrichtung, sondern in allen Raumrichtungen ein. Das Wachstum der Kristalle vollzieht sich nicht nur an den Kristallrändern, sondern auch vom Innern her. Beim Vorliegen eines Konzentrationsgefälles von Diffusionspartnern mit unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten wird die Wanderung von Markierungen auch bei Diffusion im Einkristall beobachtet. Die Größe der Volumenänderung hängt von der Art der Diffusionspartner und von dem Konzentrationsunterschied der verwendeten Ausgangslegierungen ab.

2) In den Systemen Ag-Au, Ni-Cu, Ag-Pd, Ni-Au und Fe-Ni wurden durch den Diffusionsprozeß entstandene Löcher gefunden. Die Lochbildung wurde im System Ag-Au quantitativ verfolgt.

3) Durch Verwendung von Markierungen außerhalb der Schweißnaht, doch innerhalb der Diffusionszone, konnte der Massefluß des Materials während der Diffusion und der Abbau und Neubau von Gitterebenen kontrolliert werden. Im Zusammenhang mit der Lochbildung wurden der Massefluß und die dabei auftretenden Probleme diskutiert.

²¹⁾ G. Masing und H. Overlach: Wissenschaftl. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, Bd. IX, Seite 331-338.

4) Die phänomenologische Betrachtungsweise *Darkens* beruht grundsätzlich auf richtigen Überlegungen, insofern sie die wandernde Schweißnahtmarkierung als Bezugspunkt für die partiellen Diffusionskoeffizienten wählt. Der Zusammenhang zwischen radioaktiv gemessenen partiellen Diffusionskoeffizienten und den aus Markierungsbewegungen bestimmten partiellen Diffusionskoeffizienten durch die Gleichung

$$D_i = D_i^* \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln N_i} \right)$$

wurde experimentell nachgeprüft. Man erhält übereinstimmende Werte, wenn man in einem Konzentrationsintervall arbeitet, bei dem die Volumenänderung innerhalb der Meßfehler liegt.

5) Bei allen von uns untersuchten Systemen mit unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten änderte sich die Gitterebenenzahl parallel und senkrecht zur Diffusionsrichtung. Daher muß angenommen werden, daß die bisher üblichen Auswertverfahren von c-x-Kurven zur Ermittlung der chemischen gemeinsamen Diffusionskoeffizienten und damit auch der partiellen Diffusionskoeffizienten keine exakten Werte liefern können. Die Änderung des Berüh-

rungsquerschnittes der Diffusionskörper macht sich jedoch nur bei Diffusionen mit relativ großen Konzentrationsintervallen bemerkbar.

6) Die beobachtete Lochbildung und der sie verursachende Massefluß machen wahrscheinlich, daß es sich bei Substitutionsmischkristallen im wesentlichen um Fehlstellendiffusion handelt.

7) Das Wandern von Markierungen wurde im System Cu-Zn bei der Diffusion über verschiedene Phasen untersucht. Alle Phasen des Messing-Systems bildeten sich deutlich aus. Die Schweißnaht verlief während der gesamten Diffusionszeit in der ϵ -Phase. Bei einer Temperatur von 395° C bewegten sich in 213 h die Schweißnahtmarkierungen um eine Strecke von 1.3 mm zur zinkreichen Seite der Diffusionsprobe hin. Diese Beobachtung läßt auf einen sehr großen Unterschied der partiellen Diffusionskonstanten des Cu und des Zn in der ϵ -Phase schließen.

Zur Ausführung der Untersuchungen standen uns Apparate der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung. Den Firmen: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt (Degussa), Frankfurt/M., und Duisburger Kupferhütte sind wir für Materialien und Hilfeleistung zu Dank verpflichtet.

Eingeg. am 31. März 1952 [A 428]

Formazane und Tetrazoliumsalze, ihre Synthesen und ihre Bedeutung als Reduktionsindikatoren und Vitalfarbstoffe

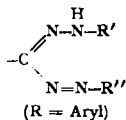
Von Dr. W. RIED, Frankfurt/M.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/M.

Durch die grundlegenden Arbeiten von R. Kuhn und D. Jerchel über die Verwendbarkeit der Tetrazoliumsalze als Reduktionsindikatoren für biologische und biochemische Prozesse erlangten die vor über einem halben Jahrhundert von H. v. Pechmann und P. Runge entdeckten Tetrazoliumsalze in den letzten 10 Jahren steigende Bedeutung. Durch phytochemische Reduktion werden die farblosen, wasserlöslichen Tetrazoliumsalze in die tiefgefärbten, luftbeständigen, wasserunlöslichen Formazane übergeführt. Es wird über die Chemie und die Verwendung dieser Verbindungen als Reduktionsindikatoren und Vitalfarbstoffe in Biochemie und Biologie berichtet.

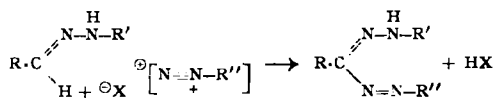
Entdeckung und Synthesen

1892 entdeckten H. v. Pechmann¹⁾ und unabhängig von ihm Eug. Bamberger und E. Wheelright²⁾ die Formazyl-Verbindungen. Das Charakteristikum dieser Substanzklasse bildet die Atomanordnung, für die H. v. Pechmann



zur Vereinfachung die Bezeichnung „Formazyl-Gruppe“ prägte. Die Formazane stellen gleichzeitig Hydrazone und Azofarbstoffe dar. Sie bilden intensivfarbige, in der Regel rote, gut kristallisierende Substanzen, die in Wasser nur wenig, in organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich sind. Zu ihrer Herstellung sind im wesentlichen drei Verfahren üblich, die bereits von H. v. Pechmann³⁾ gefunden wurden.

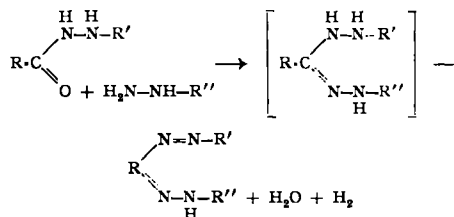
1) Die alkalische Kupplung von Aldehyd-phenylhydrazonen mit Diazoniumsalzen führt direkt zu Formazanen.



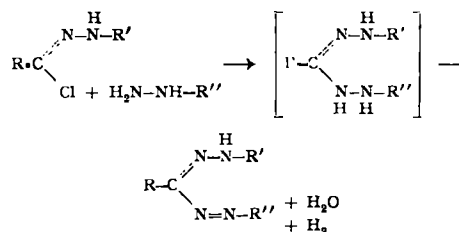
¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 3175 [1892].

²⁾ Ebenda 25, 3201 [1892]. ³⁾ Ebenda 27, 320 [1894].

2) Bei der Umsetzung von Säurephenylhydraziden mit Phenylhydrazin bilden sich über die Stufe der unbeständigen Hydrazidine die Formazane.



3) Die den Imidechloriden entsprechenden Phenylhydrazidchloride setzen sich mit Phenylhydrazin ebenfalls über die Stufe der Hydrazidine zu den Formazanen um.



Der unter 1) genannte Weg eignet sich am besten zur Darstellung und wird dementsprechend im allgemeinen besprochen.