

Der Einfluß von Alpha-Strahlung auf Metalloberflächen

D. Frenzel, Göttingen

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

Aus Blei, gereinigt durch Zonenschmelzen, wurden nach dem Bridgman-Verfahren Einkristalle hergestellt. Alle Proben wurden im Vakuum gehandhabt und bei 22 °C bei $<10^{-8}$ Torr mit einer Polonium-210-Quelle von 3 Curie bestrahlt. Für die elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahmen wurden von den Oberflächen platinbeschattete Kohlematrizen hergestellt. Die lineare Vergrößerung betrug 40000.

Die unbestrahlten Einkristalloberflächen erwiesen sich schon als relativ glatt: Neben vielen kleinen, regellos angeordneten Unebenheiten [*] fanden sich bei der Mehrzahl der Proben Furchungen mit einem mittleren Abstand von etwa 500 Å. Die Proben wurden dann mit Gesamtdosen zwischen 10^{14} und 10^{16} α-Teilchen/cm² bestrahlt, d. h. im Mittel traf auf jedes Oberflächenatom ein Alphateilchen. Überraschenderweise waren die Probenoberflächen weitgehend eingeebnet. Bei der höchsten Dosis wurde der Grad der Einebnung auf etwa 80 % geschätzt. Das entspricht einer Verlagerung von etwa 5 Bleiatomen pro einfallendem Alphateilchen.

Für den Transport der Atome liegt nahe, einen Diffusionsmechanismus anzunehmen. Als treibende Kraft für die Einebnung kann man die Oberflächenspannung ansehen. Mit Hilfe von Modellen, die es gestatten, die Effekte rechnerisch zu behandeln, kann man zeigen, daß für Rauigkeiten mit einer Periodizität von etwa 500 Å die Volumendiffusion gegenüber der Oberflächendiffusion zu vernachlässigen ist.

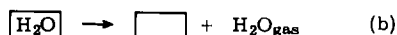
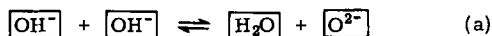
[VB 894]

Entwässerung von Hydroxyden

F. Freund, Göttingen

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

Von Taylor [1] wurde für $Mg(OH)_2$ und ähnliche Verbindungen ein Entwässerungsmechanismus vorgeschlagen, bei dem Protonen und Kationen gegenläufig diffundieren. Wegen der hohen Aktivierungsenergie für die Gitterdiffusion der Kationen ist dieser Mechanismus jedoch unwahrscheinlich oder nur auf einige Spezialfälle beschränkt. Vielmehr muß man annehmen, daß die Hydroxylgruppen ortsfest gebunden sind, und daß sich durch eine Protonenumlagerung Wassermoleküle auf OH-Gitterplätzen bilden. Die Wassermoleküle diffundieren anschließend unter Zurücklassung von thermodynamisch instabilen Anionenleerstellen aus dem Gitter heraus [2].



Der Diffusionsvorgang nach (b) ist gemäß der Anisotropie des Gitters richtungsabhängig und beginnt an einer Grenzfläche [2].

Um ein Wassermolekül zu bilden, müssen zwei OH-Gruppen miteinander reagieren. Bei den direkt benachbarten OH-Gruppen ist die für die Protonenumlagerung benötigte Aktivierungsenergie niedriger als bei nicht-benachbarten OH-Gruppen. Dies bedeutet jedoch, daß bei einer gegebenen Temperatur

[*] Abmessungen etwa 50 Å.

[1] M. C. Ball u. H. F. W. Taylor, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. 32, 754 (1961).

[2] F. Freund, Ber. dtsch. keram. Ges. 42, 23 (1965).

die Reaktion nach (a) praktisch zum Stillstand kommen muß, wenn alle direkt benachbarten OH-Gruppen reagiert haben. Da dies bei einem statistischen Reaktionsablauf nicht alle vorhandenen OH-Gruppen sein können, weil stets einige OH-Gruppen isoliert zurückbleiben werden, folgt daraus, daß die isotherme Entwässerung eines solchen Hydroxydes prinzipiell nicht vollständig sein kann. Desgleichen kann eine mit OH-Gruppen dicht belegte oxydische Oberfläche eines Vakuumgefäßes nicht durch Abpumpen bei konstanter Temperatur, sondern nur durch gleichzeitige Temperaturerhöhung von den letzten Wasserresten befreit werden.

Die ersten Ergebnisse von Wahrscheinlichkeitsberechnungen der Restbelegung einer an ein Vakuum angrenzenden Oberfläche mit isoliert zurückgebliebenen OH-Gruppen ergeben einen Umsatz von über 90 % für die erste Reaktionsstufe [Gl. (a)]. Vorläufige Modellberechnungen für dreidimensionale Gitter (Hydroxyde mit Schichtstruktur) führen zu ähnlichen Werten.

[VB 896]

Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)

M. Kahlweit, Göttingen

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

In die Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen gehen als Voraussetzungen die Gibbs-Thomson'sche Gleichung, die anfängliche Größenverteilung des Niederschlags und seine Wachstumskinetik in schwach übersättigter Lösung ein. Die Wachstumskinetik ist im einfachsten Fall diffusionsbestimmt. Dementsprechend erfordert ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment die Kenntnis der Oberflächenspannung σ und des Diffusionskoeffizienten D der dispergierten Phase.

$$\left(\frac{\bar{r}(t)}{\bar{r}(t=0)} \right)^3 = 1 + \frac{t}{\tau} = \frac{Z(t=0)}{Z(t)}$$

\bar{r} = mittlerer Radius; t = Zeit; Z = Zahl der Teilchen pro cm³;

$$\tau = \frac{9 RT}{8 \pi D c_s V^2} \cdot \bar{r}^3(t=0);$$

c_s = Sättigungskonzentration [Mol/l]; V = Molvolumen.

Zur Prüfung der Theorie wurde ein System gewählt, bei dem sowohl die Voraussetzung diffusionsbestimmten Wachstums zutrifft als auch σ und D bekannt sind: Eine Emulsion von Amylalkoholtröpfchen in wässriger Lösung. Die Umlösung einer solchen Emulsion kann lichtmikroskopisch verfolgt werden. Dabei ergab sich eine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie.

Als zweites Beispiel wurde die Umlösung kristalliner TiJ-Niederschläge in wässriger Lösung untersucht. Die Umlösung verläuft sehr viel langsamer als nach der Theorie zu erwarten wäre. Dies liegt daran, daß bei kristallinen Niederschlägen die Voraussetzung diffusionsbestimmten Wachstums nahe der Sättigungskonzentration im allgemeinen nicht erfüllt ist.

Ein drittes Beispiel ist die Kinetik der Ausscheidung bei der Auslagerung abgeschreckter übersättigter Metallegierungen wie AgPb. Es wird vorgeschlagen, diese Ausscheidung als Umlösung der bei der Abschreckung gebildeten Cluster zu deuten. Die Änderung der Teilchenzahl und -größe kann durch Widerstandsmessungen und elektronenmikroskopisch verfolgt werden. Die bisherigen Messungen gaben eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie. Für eine zuverlässige Auswertung, insbesondere im Hinblick auf die Berechnung der Grenzflächenspannung zwischen zwei festen Phasen, sind jedoch unabhängige Messungen des Diffusionskoeffizienten in heterogenen Kristallen notwendig.

[VB 899]