

Selbstdiffusion und Diffusionsmechanismus in Wolfram

G. M. NEUMANN und W. HIRSCHWALD

Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 21 a, 812–815 [1966]; eingegangen am 22. März 1966)

Die Diffusion von Wolfram in polykristallinem Wolfram (Korngröße 0,1–0,2 mm) wurde im Temperaturbereich 1740 bis 2100 °C mit Hilfe des radioaktiven Isotops Wolfram-185 untersucht. Die Diffusion verläuft in diesem Temperaturbereich hauptsächlich über Korngrenzen und läßt sich beschreiben durch die Beziehung

$$D = 1,80 \cdot 10^{-3} \exp \{ -93\,100 / (RT) \}.$$

Für die Diffusion bei hohen Temperaturen ($T > 0,8 T_m$) wird ein Diffusionsmechanismus über die Bildung und Wanderung von Doppelleerstellen diskutiert.

Die Selbstdiffusion in Wolfram wurde bisher hauptsächlich von DANNEBERG¹ im Temperaturbereich von 0,64 bis 0,80 T_m sowie von ANDELIN, KNIGHT und KAHN^{2a, 2b} oberhalb von 0,80 T_m untersucht (T_m ist die Schmelztemperatur in °K). Daneben liegen experimentelle Untersuchungen von VAN LIEMPT³, VASSILIEV und THERMOMORTOHEENKO⁴ zur Diffusion sowie von VASILOS und SMITH⁵, HAY-

DEN und BROPHY⁶ und KOTHARI⁷ zum Sinterverhalten von Wolfram vor. Ferner wurde die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion aus Kriechmessungen sowie an Hand theoretischer Betrachtungen abgeschätzt^{8–14}. Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die bisher bekanntgewordenen Ergebnisse.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Selbstdiffusion von Wolfram im Bereich tieferer Temperaturen und die Ermittlung eines Einflusses der Korngrenzen auf die Diffusion.

Apparatur und Versuchsdurchführung

Das für die Untersuchungen verwendete Material wurde von der Firma O s r a m GmbH Berlin bezogen. (W-Röhrchen: Länge 45 mm, Außendurchmesser 4,5 mm, Innendurchmesser 2,5 mm; W-Ringe: Länge 2,5 mm, Außendurchmesser 4,5 mm, Innendurchmesser 2,5 mm; Zusammensetzung 99,9% W, Spuren: Mo, Al, Mn, Si, Fe.)

Die Versuchsanlage bestand aus einer Hochvakuumanlage, die ein Arbeiten bei Drucken von 10^{-5} bis 10^{-7} Torr gestattete, einem Transformator zur Stromversorgung und dem eigentlichen Versuchsrezipienten (Abb. 1), in dem die Diffusionsprobe „sandwich“-artig angeordnet wurde. Die Wolframringe wurden im HAHN-MEITNER-Institut für Kernforschung Berlin mit Neutronen bestrahlt, wobei das für die Untersuchung benötigte langlebige Wolfram-185 ($t_{1/2} = 76,2$ d; 0,43 MeV- β) entsteht. Da das gleichzeitig entste-

D_0	ΔH_v	Methodik	Verfasser
0,29	120,5	W-185; mod. Sekt.-Meth.	DANNEBERG ¹
42,8	153,1	W-185; Sekt.-Meth.	ANDELIN, KNIGHT, KAHN ^{2a, 2b}
11,5	141,0	0,4% Fe in W	VAN LIEMPT ³
$6,3 \cdot 10^7$	135,8	W-185; Abs.-Meth.	VASSILIEV, THERMOMORTOHEENKO ⁴
	110,7	Sintern	VASILOS, SMITH ⁵
	90,0	Sintern	HAYDEN, BROPHY ⁶
	95–	Sintern	KOTHARI ⁷
	105		
	160,0	Kriechen	GREEN ⁸
	125,0	Kriechen	SCHNITZEL ⁹
	139,0	Kriechen	NACHTRIEB, HANDLER ¹⁰
	124,7	Theorie	VAN LIEMPT ¹¹
	108,1	Theorie	CICHOCKI ¹²
	125,0	Theorie	BUFFINGTON, COHEN ¹³
	147,0	Theorie	BORELIUS ¹⁴

Tab. 1. Selbstdiffusionsdaten von Wolfram.

¹ W. DANNEBERG, Metall 15, 977 [1961].

^{2a} R. L. ANDELIN, J. D. KNIGHT u. M. KAHN, Trans. AIME 233, 19 [1965].

^{2b} R. L. ANDELIN, USAEC-LA-2880 [1963].

³ J. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. Chim. 64, 239 [1945].

⁴ V. P. VASSILIEV u. S. G. THERMOMORTOHEENKO, Zavodsk. Lab. SSSR 22, 688 [1956].

⁵ T. VASILOS u. J. T. SMITH, J. Appl. Phys. 35, 215 [1964].

⁶ H. W. HAYDEN u. J. H. BROPHY, J. Less-Common Metals 6, 214 [1964].

⁷ N. C. KOTHARI, J. Less-Common Metals 5, 140 [1963].

⁸ W. V. GREEN, Trans. AIME 215, 1057 [1959].

⁹ R. SCHNITZEL, J. Appl. Phys. 30, 2011 [1959].

¹⁰ N. H. NACHTRIEB u. G. S. HANDLER, Acta Met. 2, 797 [1954].

¹¹ J. A. M. VAN LIEMPT, Z. Phys. 96, 534 [1935].

¹² J. CICHOCKI, J. Phys. Radium 9, 129 [1938].

¹³ F. S. BUFFINGTON u. M. COHEN, Acta Met. 2, 660 [1954].

¹⁴ G. BORELIUS, Arkiv Fysik 11, 259 [1957].



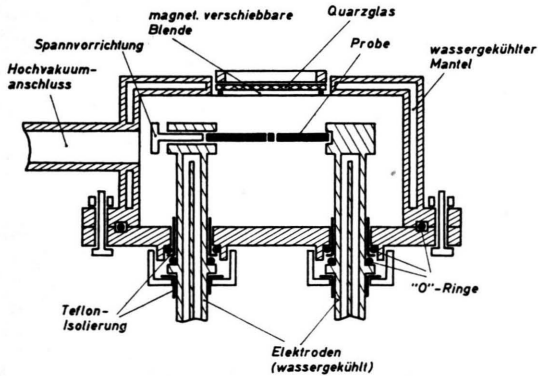


Abb. 1. Versuchsanordnung.

hende Wolfram-187 nur eine Halbwertszeit von 24 Std. hat, konnten Störungen durch dieses Isotop dadurch vermieden werden, daß die Probe erst zehn Tage nach der Entnahme aus dem Reaktor verwendet wurde. Die Wolframringe wurden zwischen den beiden äußeren inaktiven Wolframröhrchen, die in den Elektroden geführt wurden, eingespannt und mit einer mechanischen Spannvorrichtung zusammengehalten. Dadurch wurde einerseits ein guter Kontakt der plangeschliffenen Stirnflächen erreicht und zum anderen eine Verformung durch die thermische Ausdehnung der Probe verhindert.

Die Temperatur der Versuchsprobe, die durch direkten Stromdurchgang (Wechselstrom, 2–3 V, 350 bis 450 A) aufgeheizt wurde, konnte durch eine optisch plangeschliffene Quarzglasplatte an der Oberseite des Rezipienten über eine magnetisch verschiebbare Blende und ein Winkelprisma pyrometrisch ermittelt werden.

Die Aktivitätsverteilung nach der Diffusionsglühung wurde mit Hilfe einer Präzisionsschleifvorrichtung, die eine Bestimmung der abgetragenen Schichtdicke auf $\pm 2 \mu\text{m}$ erlaubte, nach der Sektionsmethode ermittelt, wobei die Aktivitätsmessung mit einem dünnwandigen Endfensterzählrohr erfolgte.

Ergebnisse

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der Beziehung

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi \quad \text{mit} \quad \xi = x/(2\sqrt{Dt}).$$

In einer bestimmten Entfernung x von der Grenzfläche wird die Konzentration c bestimmt. Zu dem Wert c/c_0 (c_0 = Konzentration in der Grenzfläche) wird in einer graphischen Darstellung der Differenz des Fehlerintegrals zu Eins der dazugehörige Abszissenwert $x/(2\sqrt{Dt})$ aufgesucht und aus diesem durch Einsetzen des Diffusionsweges x und der Diffusionszeit t der Diffusionskoeffizient D ermittelt. Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

$T(^{\circ}\text{K})$	$10^4/T(^{\circ}\text{K}^{-1})$	$D(\text{cm}^2/\text{sec})$
2021	4,948	$1,26 \cdot 10^{-13}$
2083	4,801	$3,70 \cdot 10^{-13}$
2193	4,560	$1,04 \cdot 10^{-12}$
2315	4,311	$2,41 \cdot 10^{-12}$
2347	4,261	$4,25 \cdot 10^{-12}$

Tab. 2. Diffusionskoeffizienten von Wolfram in polykristallinem Wolfram (Korngröße 0,1–0,2 mm).

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt der ARRHENIUS-Beziehung und läßt sich durch die Gleichung:

$$D = 1,80 \cdot 10^{-3} \exp\{-93\,100/(RT)\}$$

beschreiben.

Diskussion

Bei der Diffusion in festen Stoffen muß man grundsätzlich zwischen der Diffusion im Kristallgitter und der Diffusion entlang von Korngrenzen und Versetzungen unterscheiden.

Die Untersuchungen von ANDELIN, KNIGHT und KAHN² wurden an Einkristallen, die von DANNEBERG¹ an größtenteils einkristallinen Drähten durchgeführt, so daß beide Untersuchungen als Beitrag zur reinen Volumendiffusion im Kristallgitter gerechnet werden können. Bei den Untersuchungen von VASILOS und SMITH⁵, HAYDEN und BROPHY sowie KOTHARI⁷, die das Sinterverhalten von Wolfram untersuchten, handelt es sich zweifellos um Vorgänge, die der zweiten Gruppe, der Korngrenzendiffusion, zuzuordnen sind.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an polykristallinem Material mit einer mittleren Korngröße von 0,1 bis 0,2 mm (Abb. 2) bei tieferen Tempera-



Abb. 2. Schliffbild einer W-Probe (elektrolytisch geätzt) (Maßstab 0,2 mm).

turen durchgeführt, wobei die Diffusion hauptsächlich über Korngrenzen ablaufen wird. Die gefundene Aktivierungsenergie wird daher weitgehend durch die Korngrenzendiffusion im Wolfram bestimmt sein.

Die Volumendiffusion von Wolfram folgt im Temperaturgebiet 0,64 bis 0,8 T_m nach DANNEBERG¹ der Beziehung:

$$D = 0,29 \exp \left\{ -120\,500 / (RT) \right\},$$

oberhalb 0,8 T_m ergibt sich nach ANDELIN, KNIGHT und KAHN^{2a}:

$$D = 42,8 \exp \left\{ -153\,100 / (RT) \right\}.$$

Zwischen beiden Beziehungen scheint auf den ersten Blick eine erhebliche Diskrepanz zu bestehen, doch zeigt die graphische Darstellung (Abb. 3), daß die Ergebnisse beider Untersuchungen einander gut ergänzen. Danach hat die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in Wolfram im ARRHENIUS-Diagramm keinen geradlinigen Verlauf, sondern weist bei etwa 0,8 T_m einen Knick auf.

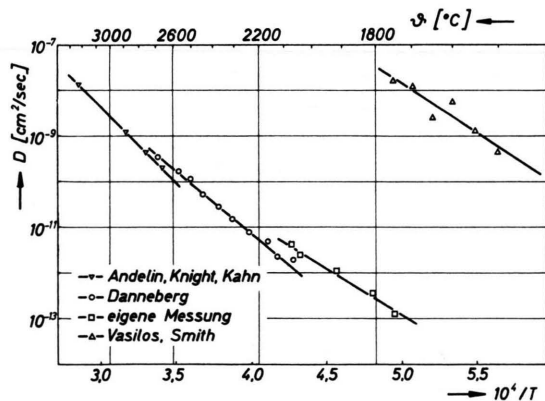


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Volumen- und Korngrenzendiffusion in Wolfram.

Für den Mechanismus der Diffusion wird von DANNEBERG¹ eine Leerstellenwanderung, von ANDELIN^{2b} ein Ringtausch im Sinne von ZENER¹⁵ diskutiert.

Das Vorliegen eines Ringmechanismus ist bisher für noch kein Metall wahrscheinlich gemacht worden, während der Leerstellenmechanismus in zahlreichen Fällen als gesichert angesehen werden kann, da hierfür umfangreiche, voneinander unabhängige Untersuchungsergebnisse vorliegen.

Für die Diffusion von Wolfram bei Temperaturen oberhalb 0,8 T_m wird daher ein Mechanismus über die Bildung und Wanderung von Doppelleerstellen diskutiert, der sich zwanglos an den Mechanismus der Wanderung von Einfachleerstellen anschließt.

Bei einem einfachen Leerstellenwanderungsmechanismus setzt sich die Aktivierungsenergie der Diffusion additiv aus der Bildungs- und der Wanderungsenergie der Leerstellen zusammen:

$$\Delta H_v = E_B^{\square} + E_W^{\square}.$$

Für Wolfram beträgt die Wanderungsenergie der Leerstellen $E_W^{\square} = 40,0$ kcal/Mol (1,73 eV)¹⁶, während für die Bildungsenergie der Leerstellen E_B^{\square} zwei Werte von 72,5 kcal/Mol (3,14 eV)¹⁷ und 76,2 kcal pro Mol (3,30 eV)¹⁸ angegeben werden. Da nicht entschieden werden kann, welcher Wert zutreffender ist, wird die Rechnung im folgenden mit beiden Werten durchgeführt. Die Aktivierungsenergie der Diffusion von Wolfram ergibt sich danach bei Vorliegen eines Einfachleerstellenmechanismus zu

$$\Delta H_v = 112,5 \text{ bzw. } 116,0 \text{ kcal/Mol} \\ (4,87 \text{ bzw. } 5,03 \text{ eV})$$

gegenüber einem experimentellen Wert von

$$\Delta H_v = 120,5 \text{ kcal/Mol (5,22 eV)}.$$

Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man die von DANNEBERG¹ im Gebiet bei 0,8 T_m ermittelten Werte, d. h. die im Übergangsgebiet vom Gebiet der Einfachleerstelldiffusion zum Gebiet der Doppelleerstelldiffusion liegenden Diffusionskoeffizienten, bei der Berechnung nicht mitberücksichtigt. Man erhält dann einen experimentellen Wert von

$$\Delta H_v = 113,8 \text{ kcal/Mol (4,93 eV)}.$$

Im Temperaturgebiet oberhalb 0,8 T_m beträgt die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß

$$\Delta H_v = 153,1 \text{ kcal/Mol (6,62 eV)} \\ \text{für } T > 0,8 T_m.$$

Diese Aktivierungsenergie läßt sich zwanglos mit der Bildung und Wanderung von Doppelleerstellen deuten, wenn man die Ergebnisse der Fehlstellenforschung an Edelmetallen sinngemäß auf Wolfram überträgt. Danach ergibt sich für die Bildungs-, Wanderungs- und Bindungsenergie B von Doppelleerstellen der Zusammenhang:

¹⁵ C. ZENER, J. Appl. Phys. **22**, 372 [1951].

¹⁶ H. SCHULTZ, Z. Naturforsch. **14a**, 361 [1959].

¹⁷ YA. A. KRAFTMAKHER U. P. G. STRELKOV, Fiz. Tverd. Tela **4**, 2271 [1962].

¹⁸ H. SCHULTZ, Acta Met. **12**, 761 [1964].

$$\begin{aligned}E_B^{20} &= 1,88 E_B^0, \\E_W^{20} &= 0,68 E_W^0, \\B^{20} &= 2 E_B^0 - E_B^{20}.\end{aligned}$$

Bei der Berechnung der Aktivierungsenergie der Diffusion muß berücksichtigt werden, daß zwischen den Doppel- und den Einfachleerstellen folgende Beziehungen bestehen:

1. Die Konzentration der Doppelleerstellen ist klein gegen die der Einfachleerstellen:

$$c_{20} \ll c_0.$$

2. Der Beitrag der Doppelleerstellen zum Diffusionsstrom ist groß gegenüber dem der Einfachleerstellen:

$$D_{20} \gg D_0.$$

3. Zwischen Einfach- und Doppelleerstellen herrscht stets lokales Gleichgewicht:

$$\begin{aligned}c_{20} &= k_1 \exp \{ - (2 E_B^0 - B^{20}) / (RT) \}, \\c_{20} &= k_2 \cdot c_0^2 \exp \{ B^{20} / (RT) \}.\end{aligned}$$

Für die aktuelle Wanderungsenergie der Doppelleerstellen ergibt sich daher nur die Differenz aus der Wanderungsenergie der Doppelleerstellen und der Bindungsenergie der Doppelleerstellen:

$$Q_W^{20} = E_W^{20} - B^{20}.$$

Der Beitrag der Bindungsenergie der Doppelleerstellen ergibt sich aus der Existenz des lokalen Gleichgewichts zwischen Einfach- und Doppelleerstellen. Bei einer Temperaturerhöhung wird ein Teil der Doppelleerstellen dissoziieren, d. h. der Erhöhung der Beweglichkeit durch den Temperaturanstieg wirkt die Verkleinerung der Doppelleerstellen durch Dissoziation entgegen.

Die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion ergibt sich aus diesen Betrachtungen zu:

$$\Delta H_v = E_B^{20} + E_W^{20} - B^{20} \text{ bzw.}$$

$$\Delta H_v = 154,4 \text{ bzw. } 161,0 \text{ kcal/Mol} \\ (6,69 \text{ bzw. } 6,97 \text{ eV}).$$

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist in Anbetracht der nur näherungsweisen Abschätzung der einzelnen Größen recht gut. Eine Übersicht der Ergebnisse bietet die Tab. 3.

	Einfachleerstellen	Doppelleerstellen
Bildungsenergie	72,5 (3,14) 76,2 (3,30)	136,0 (5,9) 143,0 (6,2)
Wanderungsenergie	40,0 (1,73)	27,0 (1,17)
Aktivierungsenergie der Diffusion		
berechnet	112,5 (4,87)	154,4 (6,69)
$H_v = E_B + E_W$	116,0 (5,03)	161,0 (6,97)
experimentell	113,8 (4,93)	153,1 (6,62)

Tab. 3. Berechnete und experimentell ermittelte Aktivierungsenergie der Diffusion in Wolfram. Sämtliche Werte in kcal/Mol (eV).

Da sich der Einfluß der Doppelleerstellen am Diffusionsstrom durch einen Knick im ARRHENIUS-Diagramm bemerkbar macht, läßt sich abschätzen, bei welchen Konzentrationen Leerstelleneinflüsse makroskopisch meßbar werden bzw. bis zu welchem Größenordnungsgrad ihr Beitrag vernachlässigt werden kann. Berechnungen der Einfach- und Doppelleerstellenkonzentrationen (Tab. 4) zeigen, daß dieser Anteil bei etwa 1–2% liegt.

T (°K)	Einfachleerstellen	Doppelleerstellen	
3600	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-5}$
3000	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
2400	$6,54 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-9}$

Tab. 4. Konzentration von Einfach- und Doppelleerstellen in Wolfram.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.