

**Reine und angewandte Metallkunde  
in Einzeldarstellungen**

**3**

**Diffusion in Metallen**  
(Platzwechselreaktionen)

Von

**Wolfgang Seith**

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von W. Köster

---

---

3

---

---

# Diffusion in Metallen

(Platzwechselreaktionen)

Von

**Dr. Wolfgang Seith**

a. o. Professor für physikal. Chemie an der Universität Münster

Mit 127 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1939

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

**Copyright 1939 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1939  
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1939**

**ISBN 978-3-662-41666-2**

**ISBN 978-3-662-41802-4 (eBook)**

**DOI 10.1007/978-3-662-41802-4**

## Vorwort.

Diffusionserscheinungen in festen Stoffen sind schon seit den 80iger Jahren des vorigen Jahrhunderts beobachtet und gemessen worden, doch ist ein wirkliches Interesse hierfür erst in den letzten Jahren erwacht, als auf der einen Seite die Frage nach dem Aufbau der Kristalle, auf der anderen Seite metallkundliche Untersuchungen die Blicke der Forscher nach dieser Erscheinung lenkten.

Heute liegt bereits eine große Zahl von Arbeiten auf diesem Gebiete vor, die auch schon in Monographien zusammengefaßt sind. Ich erinnere an W. Jost: „Diffusion und chemische Reaktion fester Stoffe“ und I. A. Hedvall: „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe“. Das Schwergewicht beider Darstellungen liegt bei der Beschreibung der Diffusions- und Reaktionserscheinungen fester Salze. Einem Vorschlag von Prof. Dr. W. Köster, im Rahmen der Sammlung: „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen“ die Diffusions- und Platzwechselvorgänge in Metallen zu beschreiben, bin ich daher gerne nachgekommen. Ich habe nun versucht, die zum Teil weit verstreuten Ergebnisse zu sammeln und so darzustellen, daß die vorliegende Schrift sowohl dem in der Praxis stehenden Metallfachmann als auch dem Physiko-Chemiker dienen kann. Jenem soll sie einen Überblick über das Gesamtgebiet der Platzwechsellerscheinungen geben und ihn mit den theoretischen Ansätzen und Meßverfahren vertraut machen, diesem die damit zusammenhängenden Fragen der Metallkunde nahe bringen.

Münster, im September 1939.

W. Seith.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung . . . . .	1
2. Definition der Diffusionskonstanten . . . . .	4
3. Platzwechselforgänge . . . . .	8
4. Untersuchungsmethoden . . . . .	20
5. Einfache Versuchsanordnungen . . . . .	34
6. Ergebnisse experimenteller Bestimmungen . . . . .	37
7. Die Temperaturabhängigkeit . . . . .	45
8. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten . . . . .	51
9. Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten . . . . .	55
10. Richtungsabhängigkeit der Diffusion im Kristallgitter. . . . .	66
11. Einfluß dritter Legierungspartner . . . . .	70
12. Reaktionen zwischen Metallen . . . . .	80
13. Das Zundern . . . . .	91
14. Einige technische Anwendungen . . . . .	99
15. Verschiedene Platzwechselferscheinungen . . . . .	105
16. Rekristallisation . . . . .	108
17. Theorie der Ausscheidung . . . . .	112
18. Oberflächendiffusion . . . . .	116
19. „Elektrolyse“ von Metall-Legierungen . . . . .	125
20. Die Diffusion in flüssigen Legierungen . . . . .	137
21. Diffusion von Gasen in Metallen . . . . .	140
Zahlentafeln zur Auswertung von Diffusionsmessungen . . . . .	143
Verzeichnis der Systeme, in denen die Diffusion untersucht ist . . . . .	145
Namenverzeichnis . . . . .	146
Sachverzeichnis . . . . .	149

## 1. Einleitung.

Zu einem bekannten Vorlesungsversuch wird eine Lösung von Kupfersulfat mit reinem Wasser überschichtet, und das Ganze sich selbst überlassen. Zunächst besteht zwischen der blauen Lösung und dem Wasser eine scharfe Grenze. Schon nach wenigen Tagen läßt sich die Diffusion des Kupfersulfates am Vordringen der blauen Farbe nach oben, also dem Schwerefeld entgegen, beobachten. Jedes flüssige System, das aus mischbaren Komponenten besteht, und sich in einem abgeschlossenen Raume konstanter Temperatur befindet, strebt nach dem Ausgleich der Konzentration. Es wird nun häufig angenommen, daß der Ausgleich verschiedener Konzentrationen und ein damit verbundener Energiegewinn die einzige treibende Kraft der Diffusion sei. Dem ist jedoch nicht so, wie sich an einem Gedankenexperiment leicht zeigen läßt. Man stellt sich ein Gefäß vor, in dem sich eine Salzlösung befindet, deren Konzentration an allen Stellen die gleiche ist. Durch eine Scheidewand wird dieses Gefäß in zwei gleich große Räume 1 und 2 geteilt. Wir nehmen nun weiter an, wir könnten die gelösten Ionen sehen und diejenigen kennzeichnen, die sich im Raume 1 befinden. Da sich alle Ionen in völlig regelloser Wärmebewegung befinden, werden sie, nachdem wir die Zwischenwand entfernt haben, auch von einem Raume in den anderen übertreten. Nach einer bestimmten Zeit werden durchschnittlich je die Hälfte der gekennzeichneten Ionen in den Räumen 1 und 2 sein. Mit dem Eintreten des Konzentrationsausgleiches hört demnach die Diffusion nicht auf, sondern sie entzieht sich nur der unmittelbaren Beobachtung. Es gelingt jedoch, auch Diffusionsvorgänge bei völlig ausgeglichener Konzentration mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren zu verfolgen. Für Diffusionsvorgänge, welche mit keiner Konzentrationsänderung verbunden sind, hat sich die Bezeichnung „Selbstdiffusion“ eingeführt. Für die Diffusionserscheinungen sind demnach in erster Linie die unregelmäßigen Wärmebewegungen maßgebend. Bei flüssigen und gasförmigen Systemen macht diese Vorstellung keine Schwierigkeiten. Ihre Anwendung auf feste Stoffe wollen wir im folgenden betrachten.

Mit dem Begriff des festen Zustandes verband man lange Zeit die Vorstellung des Starren und Formgebundenen. Diese Starrheit geht nicht nur aus der allgemeinen Erfahrung unserer alltäglichen Beobachtung hervor, sondern scheint auch durch die Erforschung des Aufbaus der Kristalle noch besonders begründet zu sein. Ein fester kristallischer Stoff ist dadurch gekennzeichnet, daß seine Elementarbausteine, seien

es nun Atome, Ionen oder Molekeln, an feste, durch geometrische Gesetze bestimmte Plätze gebunden sind, in Anordnungen, die sich nach den Dimensionen des Raumes periodisch wiederholen. Die Gesamtheit dieser Plätze nennt man das Kristallgitter.

Die Gitter der elementaren Metalle zeichnen sich im allgemeinen durch besonders einfache geometrische Verhältnisse aus. Am häufigsten kommen drei Atomanordnungen vor, die in den ersten drei Abbildungen zu sehen sind. Die erste ist ein Würfel, dessen Ecken- und Flächenmitten von Atomen besetzt sind. Man nennt diese Anordnung „kubisch flächenzentriert“. Beim zweiten Würfel sind die Ecken und das Würfelzentrum von Atomen eingenommen, was die „kubisch raumzentrierte“ Anordnung ergibt. Das dritte Bild zeigt ein „hexagonales“ Gitter. Die Abstände der Gitter-

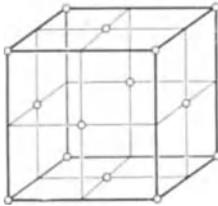


Abb. 1. Kubisch-flächenzentriertes Gitter.

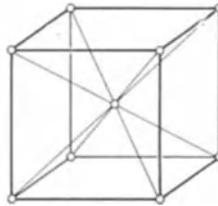


Abb. 2. Kubisch-raumzentriertes Gitter.

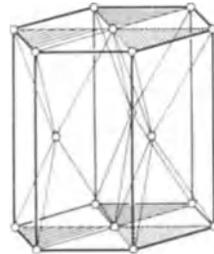


Abb. 3. Hexagonales Gitter.

punkte sind sehr klein. Sie zählen meist wenige Angströmeinheiten.  $1 \text{ \AA}$  ist gleich ein hundertmillionstel Zentimeter.  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ . Die Atome sind so groß zu denken, daß sie sich berühren. Nur der Übersicht halber sind in den Abbildungen nur ihre Zentren markiert. Um einen eben sichtbaren Kristall zu erhalten, muß man sich die gezeichnete Grundzelle nach allen Richtungen des Raumes millionenmal aneinandergereiht denken.

Diese Vorstellungen lassen zunächst keinen Platz für die Möglichkeit der Diffusion der Atome.

Die scheinbare Unbeweglichkeit der Grundbausteine der festen Stoffe wird auch durch ihre Reaktionsträgheit belegt. Der Satz „*corpora non agunt nisi fluida*“ beherrschte lange Zeit das Denken, so daß zahlreiche Anzeichen, die für eine Beweglichkeit der Grundbausteine der festen Stoffe sprachen, übersehen oder auch häufig vollkommen falsch gedeutet wurden. Die folgenden Betrachtungen werden zunächst nicht auf die Diffusionsvorgänge beschränkt, sondern alle Vorgänge einschließen, die mit einem Platzwechsel im Gitter verbunden sind.

Die Einsatzhärtung des Eisens durch Erhitzen in kohlenstoffhaltigem Material, wobei Kohlenstoff in das feste Eisen eindringt, wird schon viele Jahrhunderte angewendet. Der Mechanismus dieses Vorganges blieb lange

Zeit unbekannt. Erst Gay-Lussac<sup>1</sup> zweifelte, daß der Satz „*corpora non agunt nisi fluida*“ so eindeutig feststeht, wie man zu dieser Zeit noch allgemein annahm. Roberts-Austen<sup>2</sup> berichtet, daß Faraday im Jahre 1820 Legierungsbildung in fester Phase beobachtet habe.

Die ersten Berichte im Schrifttum über Beobachtungen von Diffusions- und Reaktionsvorgängen in festen Stoffen erscheinen in den 80iger Jahren des vorigen Jahrhunderts. W. Spring<sup>3</sup> hat neben Untersuchungen von Reaktionen zwischen festen Salzen auch die Beobachtung gemacht, daß die Bestandteile der Woodschen und Roseschen Legierung, wenn man sie aus Pulver zu Pastillen preßt und erhitzt, beim Schmelzpunkt der betreffenden Legierungen zu schmelzen beginnen, obwohl dort alle einzelnen Partner sich noch weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte befinden. Es muß angenommen werden, daß sich an den Berührungsstellen der einzelnen Metallkörner schon dünne Schichten niedrig schmelzender Legierung im festen Zustand gebildet haben. Auch andere Forscher berichten um die gleichen Jahre über ähnliche Erscheinungen<sup>4</sup>.

Die ersten systematischen Untersuchungen über die Diffusion in festen Metallen stammen von Roberts-Austen<sup>5</sup>, der 1896 seine Untersuchungen über die Diffusion von Gold in festem Blei veröffentlicht hat. Es muß besonders hervorgehoben werden, daß Roberts-Austen sich nicht damit begnügte, die Erscheinung der Diffusion festzustellen, sondern die Diffusionskonstanten in diesem System mit großer Genauigkeit bestimmte. Trotz dieser Erfolge wurde das neue Gebiet zunächst kaum weiter beachtet. Im Jahre 1909 wurden im Tammannschen Institut in Göttingen die Arbeiten von Spring durch G. Masing<sup>6</sup> wieder aufgenommen. Sie führten zur Bestätigung der Beobachtung, daß sich berührende Metalle schon unterhalb ihres Schmelzpunktes unter Mischkristallbildung ineinander einzudringen vermögen. Aus dem Tammannschen Institut ging dann noch eine Reihe weiterer Arbeiten hervor, welche sich mit der Frage des Platzwechsels der Gitterbausteine in Kristallen befassen. Auch von anderer Seite wurden Untersuchungen auf diesem Gebiet unternommen. G. Brumi und E. Meneghini<sup>7</sup> stellen die Diffusion von Kupfer in Gold, E. Rüst<sup>8</sup> die von Zink in Kupfer und Messing fest. In den Jahren 1920 und 1921 erschienen eine ganze Reihe von Berichten, über die Bestimmung von Diffusionskonstanten, die als Grundlage der nun einsetzenden systematischen Erforschung der Platzwechselvorgänge in festen Metallen und Salzen gelten können.

<sup>1</sup> Gay-Lussac: *Ann. Chim. et Physic.* **17**, 221 (1846).

<sup>2</sup> Roberts-Austen: *Proc. Roy. Soc., Lond.* **59**, 288 (1896).

<sup>3</sup> Spring, W.: *Bull. Acad. Belg.* **49**, 323 (1880), *Ber.* **15**, 1 (1882).

<sup>4</sup> Colson, A.: *Compt. Rend.* **93**, 1075 (1881).

<sup>5</sup> Roberts-Austen: *Phil. trans. roy. Soc., Lond. A* **187**, 404 (1896).

<sup>6</sup> Masing, G.: *Z. anorg. Chem.* **62**, 265 (1909).

<sup>7</sup> Brumi, G. u. E. Meneghini: *Rend. Acad. Lincei, Roma* **202**, 927 (1911).

<sup>8</sup> Rüst, E.: *Naturwiss.* **4**, 265 (1909).

Die Größe der Selbstdiffusion konnten I. Groh und G. v. Hevesy<sup>1</sup> messen, indem sie radioaktives Blei in gewöhnliches Blei eindiffundieren ließen. I. Runge<sup>2</sup> legte die technisch wichtige Diffusionskonstante von Kohlenstoff in Eisen erstmalig fest. Diese ist außerordentlich hoch und erreicht bei 1000° Werte, die etwa ein Siebentel der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in einer wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur ausmachen<sup>3</sup>. Es ist dies in der Eigenart des Systems Eisen-Kohlenstoff begründet, bei dem der Kohlenstoff in den Lücken zwischen den Eisenatomen diffundieren kann. W. Fränkel und H. Houben<sup>4</sup>, ferner H. Weiss und P. Henry<sup>5</sup> bestimmen die Diffusionskonstante von Gold in Silber.

Wir wollen die Aufzählung der Untersuchungen in geschichtlicher Reihenfolge hier mit dem Hinweis verlassen, daß die Platzwechselvorgänge in festen kristallinen Stoffen von nun an häufig Gegenstand von Untersuchungen waren, wobei zwei Forschungszweige nebeneinander entstanden. Der eine umfaßt die metallischen Elemente und arbeitet oft in enger Anlehnung an technische Probleme, der andere wendet sich den Salzen zu und vermittelt wichtige Beziehungen zu den Fragen der elektrolytischen Leitfähigkeit der Salze und gibt auch Anlaß zu einer Reihe von theoretischen Betrachtungen über den Platzwechselmechanismus.

## 2. Definition der Diffusionskonstanten.

Die Definition der Diffusionskonstanten ist durch die Gesetze von Fick gegeben. In einem Raum, den man sich am einfachsten als ein Rohr mit konstantem Querschnitt vorstellt, befindet sich eine Lösung, die in der Längsrichtung des Rohres ein Konzentrationsgefälle aufweist. Nach dem ersten Fickschen Gesetz diffundiert durch einen gedachten senkrechten Querschnitt stets eine Menge des gelösten Stoffes, welche dem Konzentrationsgefälle an dieser Stelle proportional ist. Es sei  $m$  die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt  $q$  diffundierende Menge des gelösten Stoffes und  $dc/dx$  das Konzentrationsgefälle, wobei  $x$  die Wegkoordinate ist. Wir können dann schreiben:

$$(1) \quad m = -q \cdot D \cdot \frac{dc}{dx}.$$

Der Proportionalitätsfaktor  $D$  ist die Diffusionskonstante. Das negative Vorzeichen ist eingeführt, da  $dc/dx$  einen negativen Wert annimmt, wenn wir die Diffusionsrichtung sinngemäß als positiv annehmen.

<sup>1</sup> Groh, I. u. G. v. Hevesy: *Ann. Physik* **65**, 216 (1920).

<sup>2</sup> Runge, I.: *Z. anorg. Chem.* **115**, 293 (1921).

<sup>3</sup> Tammann, G. u. K. Schönert: *Z. anorg. Chem.* **122**, 27 (1922).

<sup>4</sup> Fränkel, W. u. H. Houben: *Z. anorg. Chem.* **116**, 1 (1921).

<sup>5</sup> Weiss, H. u. P. Henry: *Compt. Rend.* **175**, 1402 (1922).

Diese Gleichung ist nun nicht geeignet zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskonstanten, da es bei festen Stoffen nicht möglich ist, die Versuchsbedingungen so einzurichten, daß man bei bekanntem Konzentrationsgefälle die diffundierende Stoffmenge erfassen kann. Was sich meist bei Diffusionsversuchen bestimmen läßt, ist der Verlauf der Konzentration längs des Diffusionsweges zu einer bestimmten Zeit, oder der zeitliche Verlauf der Konzentration an einer bestimmten Stelle. Um aus solchen Versuchsdaten die Diffusionskonstante zu ermitteln, bedarf es der Lösung der zweiten Fickschen Gleichung, welche lautet:

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

wobei wir wieder nur von der Möglichkeit der Diffusion in einer Richtung ausgehen und voraussetzen, daß  $D$  selbst nicht von der Konzentration abhängt. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist nur für ganz bestimmte Fälle und damit für ganz bestimmte Versuchsanordnungen möglich. Die einfachste Anordnung ist folgende: Ein sehr langes Rohr mit konstantem Querschnitt ist in der Mitte durch eine senkrechte Fläche in zwei Räume geteilt. Zur Zeit  $t=0$  herrscht im Raum 1 überall die Konzentration  $C$ , im Raum 2 überall die Konzentration 0. Man läßt nun so lange diffundieren, bis gut nachweisbare Konzentrationsverschiebungen stattgefunden haben, ohne daß jedoch an den beiden äußeren Enden des Rohres eine merkliche Konzentrationsänderung eingetreten ist. Eine solche Anordnung nennt man einen „zweifach unendlichen“ Diffusionsraum, die beiden Räume „einfach unendliche Halbräume“. Die Bedingung, daß zur Zeit 0 eine scharfe Grenze mit senkrechtem Konzentrationsabfall vorhanden sein soll, läßt sich bei festen Stoffen wegen des Ausfallens jeglicher Konvektionserscheinungen besonders gut verwirklichen. Dafür muß man peinlich darauf achten, daß der ganze Diffusionsraum als homogen angesehen werden kann, daß also besonders an der Übergangsstelle keine Übergangswiderstände durch schlechtes Anliegen oder Oxydation der Berührungsflächen eintreten. Der Verlauf der Konzentration  $c$  längs der  $x$ -Achse läßt sich durch Einführen des Gaußschen Fehlerintegrals  $\psi(\xi)$  in einfacher Form darstellen.

$$(3) \quad c = \frac{C}{2} [1 - \psi(\xi)],$$

$$(4) \quad \xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

$$(5) \quad \frac{C}{2} = c_0,$$

$$(6) \quad \frac{c}{c_0} = 1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Die Konzentration in der Grenzfläche bleibt stets gleich, sie ist:

$$(5) \quad \frac{C}{2} = c_0$$

und die beiden Kurvenäste verlaufen symmetrisch zum Halbierungspunkt der Konzentrationskoordinate in der ursprünglichen Grenzfläche (Abb. 4). Die Auswertung geschieht folgendermaßen. In einer bestimmten Entfernung  $x$  von der Grenzfläche wird die Konzentration  $c$  bestimmt. Nun berechnet man, der wievielte Teil dies von  $c_0$  ist. Dann sucht man zu diesem Wert in einer graphischen Darstellung der von 1 abgezogenen Werte des Fehlerintegrals (Abb. 5) den dazugehörigen

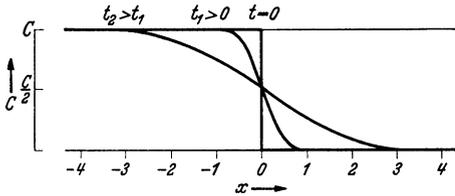


Abb. 4. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion im zweifach unendlichen Raum.

Abszissenwert ( $\xi$ ). Aus diesem errechnet man aus Gleichung (4) unter Einsetzen des Diffusionsweges ( $x$ ) und der Zeit die Diffusionskonstante.

Bei diesem Verfahren ist es notwendig, die Konzentration in einer praktisch unendlich dünnen Schicht zu bestimmen. Es ist je-

doch experimentell einfacher, eine Reihe aneinanderstoßender endlicher Schichten zu analysieren, und aus den Ergebnissen die  $x$ - $c$ -Kurve zu konstruieren. Eine Methode, welche auf den unendlichen Raum und

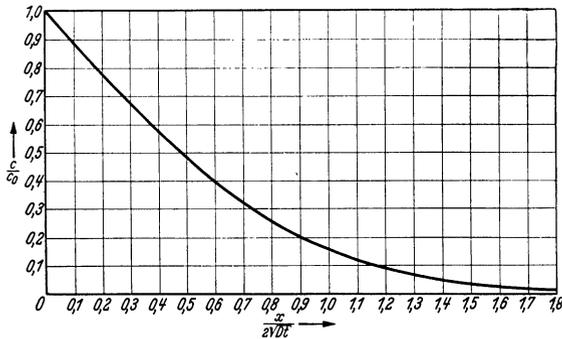


Abb. 5. Gaußsche Fehlerfunktion zur Auswertung der Diffusionsversuche.

auf die Analyse dünner Schichten verzichtet, ist von A. Stefan<sup>1</sup> und Kawalki<sup>2</sup> ausgearbeitet. Das Verfahren besteht darin, daß der Raum  $A$  mit der Anfangskonzentration  $C$  ein Viertel der Länge ( $h$ ) und der Raum  $B$  drei Viertel der Länge des gesamten Diffusionsraumes einnimmt. Zur Zeit 0 herrscht im Diffusionsraum  $B$  die Kon-

zentration 0. Nach erfolgter Diffusion wird der Raum  $B$  in drei gleiche Abschnitte ( $h$ ) geteilt und jeder dieser Abschnitte ebenso wie Raum  $A$  analysiert. Berechnet wird der Bruchteil der Menge, die ursprünglich in Raum 1 war und sich jetzt in Raum  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  befindet. Aus den Tabellen von Stefan und Kawalki erhält man 4 Werte für die Größe  $\frac{h}{2\sqrt{Dt}}$ , aus denen wiederum 4 Diffusionskonstanten errechnet werden. Ist  $D$  nicht konzentrationsabhängig und verlief der Ver-

<sup>1</sup> Stefan, A.: Wien. Ber. II 77, 371; 79, 161 (1879).

<sup>2</sup> Kawalki: Wied. Ann. 52, 166 (1894). Siehe auch G. Jander u. A. Schulz: Kolloid-Z. 36, Erg.-Heft, 109 (1925).

Anm.: Zahlentafeln zur Auswertung von Diffusionsmessungen s. S. 143, 144.

such einwandfrei, so müssen die 4 Werte übereinstimmen. Bei Benutzung der Originaltabellen von Stefan ist darauf zu achten, daß jeder der oben beschriebenen 4 Raumteile noch einmal in 2 Teile unterteilt ist.

Eine unveröffentlichte und daher wenig bekannte Methode der Auswertung der Gleichung

(3) ist die Fluchtlinientafel nach von Göhler<sup>1</sup>. (Abb. 6). Sie enthält 4 parallele Achsen für die Werte der Diffusionskonstanten, den Diffusionsweg  $x$ , die Größe  $c/c_0$  und die Zeit, ferner eine Hilfsachse. Zur Bestimmung einer Diffusionskonstanten werden zunächst die Versuchsdaten für Zeit und Weg auf ihren Achsen aufgesucht und durch eine gerade Linie verbunden. Es werden nun zwei Fälle unterschieden, je nachdem, ob man für eine bestimmte Entfernung von der Grenzfläche die Größe  $c/C$  oder  $c/c_0$ , also gefundene Konzentration

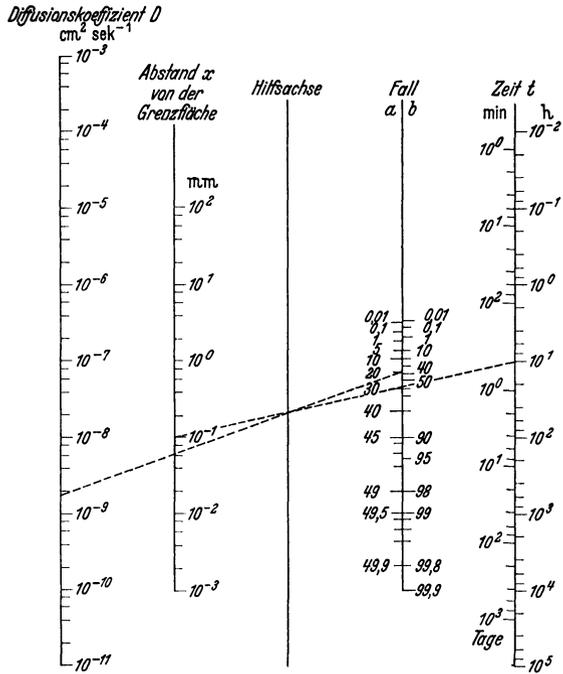


Abb. 6. Fluchtlinientafel nach Frh. von Göhler zur Auswertung von Diffusionsversuchen.

Ausgangskonzentration  
 gefundene Konzentration  
 oder  $\frac{\text{Konzentration in der Grenzfläche}}{\text{Konzentration in der Grenzfläche}}$  angeben will. Unter  $a$  und  $b$  stehen diese Größen um 100 vervielfacht. Der entsprechende Wert auf dieser Achse wird mit dem Schnittpunkt der vorhin gezogenen Linie mit der Hilfsachse verbunden. Wo die Verlängerung dieser Geraden die Achse der Diffusionskonstanten trifft, wird das Ergebnis der Messung abgelesen. Das eingezeichnete Beispiel gilt für den Fall, daß nach 10stündiger Dauer des Versuches an einer Stelle, die 0,1 mm von der Grenze entfernt war, eine Konzentration des diffundierten Stoffes gefunden wurde, die 20% der Ausgangskonzentration oder 40% der Konzentration in der Grenze betrug. Die Diffusionskonstante ist dann etwa  $2 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>. Da es sich bei den Diffusionskonstanten häufig nicht um Größen handelt, an die erhebliche Ansprüche hinsichtlich der Genauigkeit gestellt

<sup>1</sup> Herrn Dr. von Göhler bin ich zu Dank verpflichtet für die Freundlichkeit, mir die Fluchtlinientafel zur Veröffentlichung zur Verfügung zu stellen.

werden, wird diese graphische Auswertungsart weite Anwendung finden können.

Die Dimension der Diffusionskonstanten ist: Länge<sup>2</sup>malZeit<sup>-1</sup> und wird im CGS-System in cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> ausgedrückt. Häufig findet man auch die Angaben in cm<sup>2</sup> Tag<sup>-1</sup> (cm d<sup>-1</sup>), die 86 540mal größere Werte liefern. Dieses Maßsystem hat den Vorteil, daß die der Vorstellung geläufigen Werte der Diffusion von Ionen in wäßrigen Lösungen bei Raumtemperatur Werte in der Nähe von 1 cm<sup>2</sup> Tag<sup>-1</sup> haben. Die Diffusionskonstante bleibt dennoch eine nicht sehr anschauliche Größe, so daß man in manchen Fällen mit Vorteil mit dem Quadrat der mittleren Verschiebung arbeitet. Es ist dies

$$(7) \quad v^2 = 2 \cdot D \cdot t \quad \text{oder} \quad D = \frac{v^2}{2t}$$

$v$  ist die mittlere Verschiebung aller diffundierten Atome und entspricht ungefähr der mittleren Eindringungstiefe, also einer anschaulichen und häufig der Schätzung zugänglichen Größe, so daß aus Gleichung (7) auch die Diffusionskonstante roh bestimmt werden kann.

### 3. Platzwechselfvorgänge.

Die Einleitung zeigte, daß Diffusionsvorgänge und Reaktionen im festen Zustand möglich sind. Wir müssen nun sehen, wie sich diese mit den Vorstellungen vom Aufbau der Kristalle in Einklang bringen lassen. Wir wollen dabei zunächst alle Platzwechselreaktionen ins Auge fassen, also alle Vorgänge, die bedingen, daß Atome ihre Gitterplätze verlassen und sich dann an anderen Gitterplätzen wieder ansiedeln. Solche Vorgänge treten bei der Bearbeitung und Herstellung von metallischen Werkstoffen in großer Zahl auf, wie sich an einigen Beispielen leicht zeigen läßt. Die eigentlichen Diffusionsvorgänge stellen nur einen Spezialfall dar, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Platzwechselfvorgänge innerhalb einer homogenen Phase vor sich gehen und zu einem Konzentrationsausgleich führen.

Als einfachste Platzwechselfvorgänge wollen wir das Verdampfen eines Kristalls oder das Entstehen eines Kristalls aus dem Dampf ansehen. Die Mechanismen dieser Vorgänge sind weitgehend geklärt<sup>1</sup>. Bei der Betrachtung der Kristallgitter ist zu bedenken, daß die Atome an ihren Gitterplätzen nicht still stehen, sondern daß die Gitterplätze nur die Schwerpunkte sind, um welche die Atome ihre Wärmeschwingungen ausführen. Die Amplituden dieser Schwingungen sind von den Energieinhalten der Atome bestimmt, nehmen also mit steigender Temperatur zu. Es haben jedoch in keinem Falle alle Atome eines Kristalls den gleichen Energiegehalt, sondern sehr verschiedene, wobei sich allerdings die

<sup>1</sup> Kossel, W.: Naturwiss. 18, 68 (1930). — Straumanis: Z. physik. Chem. B 13, 316 (1931); B 19, 63 (1932).

Mehrzahl in der Nähe des Durchschnittswertes hält. Die Wahrscheinlichkeit für die Abweichung von diesem Wert nimmt mit zunehmender Größe dieser Abweichung vom Mittelwert stark ab. Es wird in der Kristalloberfläche deshalb mit steigender Temperatur häufiger vorkommen, daß ein Atom eine so große Energie zur Verfügung hat, daß es sich bei einer Schwingung aus dem Kraftfeld seiner Nachbarn soweit entfernt, daß es nicht mehr an seinen Gitterplatz zurückkehrt, sondern im Gasraum bleibt. Umgekehrt kann ein Atom aus dem Gasraum auf die Oberfläche des Kristalls gelangen und an einem Gitterplatz festgehalten werden. Die Energie, die notwendig ist, um ein Atom von einem Gitterplatz abzulösen, hängt von seiner Lage im Kristall ab, wie Abb. 7<sup>1</sup> schematisch zeigt. Am kleinsten ist sie im vollkommenen Kristall bei einem Atom an einer Ecke, am größten bei einem Atom in einer unverletzten Fläche. Atome in oder an unvollständigen Schichten haben besonders geringe Ablösungsenergien. In dem bisher Besprochenen handelt es sich stets um Platzwechselfvorgänge, die an der Grenze zweier Phasen vor sich gehen. Ein weiteres Beispiel solcher Art ist die Auflösung in einem flüssigen Lösungsmittel, welche ganz ähnlich vor sich gehen. Es ist auch hier so, daß der Abbau und der Aufbau nebeneinander vor sich gehen

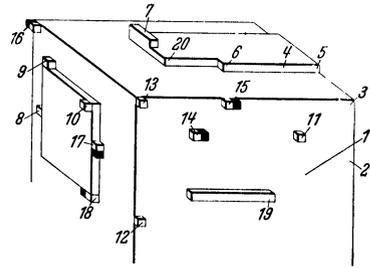


Abb. 7. Atomlagen mit verschiedenen Ablösungsarbeiten. (Nach Stranski.)

können. Grenzt z. B. ein Metallkristall an eine Salzlösung, welche Kationen dieses Metalls enthält, so findet ein ständiger Austausch an der Oberfläche statt. Es kommen Ionen aus der Lösung an die Kristalloberfläche, entladen sich und werden eingebaut. Gleichzeitig verlassen Atome der Oberfläche mit den freigewordenen Ladungen als Ionen das Kristallgitter. Die wahre Lösungsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit dieses Austauschvorganges. Bei jeder praktisch ausgeführten, noch so raschen Auflösung findet gleichzeitig eine Rückwanderung aus der Lösung der Oberfläche statt. Die beobachtete Lösungsgeschwindigkeit ist nur die Differenz zwischen der Lösung und der Abscheidungsgeschwindigkeit. Der Nachweis solcher Austauschvorgänge läßt sich dadurch erbringen, daß ein Metall in eine seiner Salzlösungen gebracht wird, die ein radioaktives Isotop des Metalls enthalten. Obwohl weder eine Auflösung von Metall noch eine Abscheidung beim Betrachten des Gesamtvorganges stattfindet, tauschen sich Atome und Ionen zwischen Lösung und Metalloberfläche aus. So findet z. B. zwischen der Akkumulatorenplatte und der Säure eines Bleiakкумуляtors ein ständiger Austausch statt, der etwa 0,0005 mg Blei pro 1 cm<sup>2</sup> und Minute beträgt<sup>2</sup>. Auch an der Grenze

<sup>1</sup> Aus Stranski: Z. physik. Chem. **136**, 259 (1928).

<sup>2</sup> Seith, W.: Z. Elektrochem. **34**, 362 (1928).

zweier festen Phasen sind Platzwechselforgänge häufig. Bei den Anlaufvorgängen z. B. treten die Atome aus dem metallischen Gitter in das Gitter des Anlaufproduktes über. Allerdings wird dieses nur in dem Maße geschehen, als ein Überschuß des anderen Partners, meist Sauerstoff oder Schwefel, durch Diffusionsvorgänge, die später noch beschrieben werden, aufrecht erhalten werden kann. In rein metallischen Systemen kennen wir Platzwechselforgänge bei dem Entstehen und Verschwinden von Phasen im Kristallgefüge der Legierungen in vielen verschiedenen Erscheinungsformen. Auch die Rekristallisation gehört hierher, bei der die Atome aus dem Gefüge eines weniger stabilen Kristalls zu einem stabileren Nachbarn übergehen. Die Verformung, die auch mit einem Platzwechsel zahlreicher Atome verbunden ist, soll hier nicht

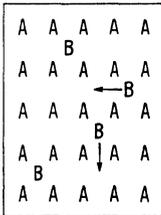


Abb. 8. Schema der Diffusion im Einlagerungsmischkristall.

betrachtet werden, da es sich nicht um Ablösung einzelner Atome, sondern um ein Aneinandervorbeigleiten von begrenzten Abschnitten des Gitters handelt.

Nach den Erkenntnissen, die bei den Verdampfungs- und Lösungsvorgängen gesammelt wurden, lassen sich alle Platzwechselforgänge an Grenzflächen übersehen und deuten. Anders ist dies bei den echten Diffusionsvorgängen im inneren homogenen Kristalle.

Obwohl z. B. G. P. Royston<sup>1</sup> schon 1897 feststellen konnte, daß, wenn man ein Stück Stahl und ein Stück Eisen, die sich berühren, im Vakuum erhitzt, das eine soviel an Gewicht gewinnt, als das andere verliert, fehlte es nicht an Stimmen<sup>2</sup>, die immer wieder für die Erklärung eintraten, daß eine Diffusion in festen Stoffen stets durch einen, vielleicht nicht unmittelbar erkennbaren Übergang in die Dampfphase vermittelt werden müßte.

Jede Diffusion in festem Zustand setzt natürlich, wie L. Guillet und V. Bernard<sup>3</sup> betonen, die Möglichkeit der Mischkristallbildung der Partner voraus.

Verhältnismäßig einfach ist die modellmäßige Vorstellung der Diffusion in den Einlagerungsmischkristallen. Bei ihnen werden sämtliche vorhandenen Gitterplätze von den Atomen des Grundmetalls besetzt. Der zweite Partner, der meist in erheblich geringerer Menge vorhanden ist, lagert sich zwischen den Atomen des Grundmetalls in den Lücken des Gitters (Zwischengitter) ein. Dort können ohne weiteres Verschiebungen vor sich gehen, deren Elementarvorgang im Sprung eines Zusatzatoms von einem stabilen Zwischengitterplatz zum nächst benachbarten besteht. Das Schema ist in Abb. 8 dargestellt. Es wird bei diesen

<sup>1</sup> Royston, G. P.: J. Iron Steel Inst. 1, 166 (1897); siehe auch F. W. Adams: J. Iron Steel Inst. 91, 255 (1915).

<sup>2</sup> Zum Beispiel C. H. Desh: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 75, 527 (1927). — P. Bardenheuer, R. Müller: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. 1932, 295. Specht, Metallbörse 23 447 (1933).

<sup>3</sup> Guillet, L. u. V. Bernard: Rev. Metal. Mem. 11, 752 (1914).

Übergängen eine gewisse Ablösungsenergie aufzubringen sein. Von ihrer Größe wird die Häufigkeit der einzelnen Übergänge und damit Diffusionskonstante abhängen. Durch die Arbeiten von A. Westgreen und von E. Scheil<sup>1, 2</sup> sind wir über die Lage der Kohlenstoffatome im Gitter des  $\gamma$ -Eisens unterrichtet. Abb. 9 zeigt einen Schnitt durch das kubisch flächenzentrierte Gitter des  $\gamma$ -Eisens in der Richtung einer Rhombendodekaeder-Ebene, wobei die in größten Kreisen geschnittenen Eisenatome stark ausgezogen sind. Die feinen Linien geben die geometrischen Orte an, an denen Kugeln mit den angeschriebenen Radien eben ohne Zwang Platz haben. Man erkennt zwei Stellen, die in bezug auf

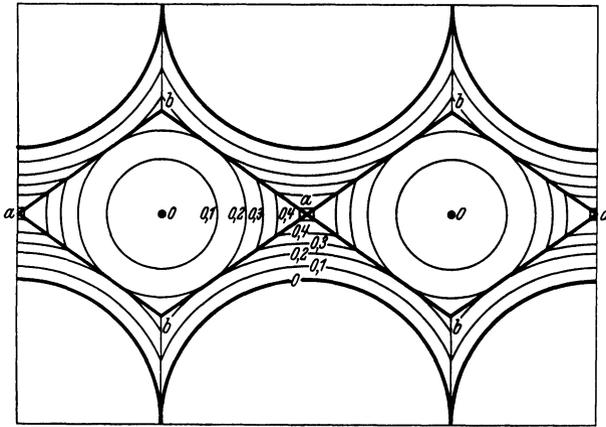


Abb. 9. Diffusionswege des Kohlenstoffs in Eisen. (Nach Scheil.)

ihre Umgebung eine Maximalstellung einnehmen. An der einen (a) können Atome mit einem Radius von  $0,52 \text{ \AA}$ , an der anderen (b) solche mit  $0,27 \text{ \AA}$  ohne Zwang eingebaut werden. Soll ein Eisenatom mit einem Radius von  $0,77 \text{ \AA}$  eingebaut werden, so muß natürlich eine gewisse Verformung des Gitters eintreten. Sie werden sich jedoch am leichtesten an den Stellen a einbauen, weniger leicht wahrscheinlich in der Lage b. Wenn ein Kohlenstoffatom nun von einer Position a in die benachbarte übergeht, so wird es dabei den Weg wählen, längs dessen die Radien einbaufähiger Kugeln möglichst groß bleiben. Dies ist längs der stark ausgezogenen Linien der Fall. Von den 8 von jeder Stelle a ausgehenden Linien liegen 4 in der Bildebene. Der Übergang erfolgt also stets über die zweite mögliche Lage b. Da bei der geringen Konzentration des Kohlenstoffs in Eisen die Wahrscheinlichkeit, daß die Nachbarzellen besetzt sind, gering ist, stellen sich dieser Vorstellung keine Bedenken entgegen. Schwieriger erscheint eine modellmäßige Darstellung des Platzwechselfmechanismus in einem Substitutionsmischkristall. Hier sind

<sup>1</sup> E. Scheil: Z. anorg. Chem. **211**, 249 (1933).

<sup>2</sup> Westgreen, A. u. G. Phragmén: Z. Metallkde. **18**, 279 (1926).

die Atome beider Partner auf die Gitterplätze verteilt. Nimmt man an, daß sämtliche Gitterplätze besetzt sind, so erscheint zunächst nur ein Plätzetausch zwischen zwei benachbarten Atomen möglich (Abb. 10), der als Elementarvorgang die Konzentrationsausgleichsdiffusion in einem Mischkristall und ebenso die Selbstdiffusion erklären könnte. Ein solcher Plätzetausch, der die Ablösung von zwei Atomen für einen Elementarvorgang benötigt, ist aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Auch ein zweiter Grund spricht dagegen. In den Salzkristallen begegnen wir nämlich ähnlichen Erscheinungen. Wir kennen dort Konzentrationsausgleichsdiffusion und Selbstdiffusion, dazu noch eine weitere Erscheinung, den elektrolytischen Stromtransport durch die Ionen, welche dort die Gitterplätze besetzt halten. Ein solcher Stromtransport ist durch einen Plätzetausch gleichartiger Teilchen nicht zu erklären.

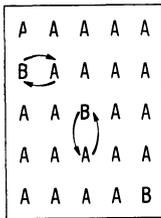


Abb. 10. Schema der Diffusion im Substitutionsmischkristall.

Als erster hat Frenkel<sup>1</sup> versucht, den Elementarübergang in zwei Schritte zu zerlegen. Das Atom oder Ion soll sich demnach zunächst von seinem Gitterplatz entfernen und im Zwischengitter eine irreguläre Gleichgewichtslage einnehmen. Von dort kann es nun auf einen Gitterplatz oder eine weitere irreguläre Lage übergehen. Es treten bei dieser Vorstellung zwei Ablösungsenergien auf, die den zwei möglichen Lagen entsprechen.

A. Smekal<sup>2</sup> versuchte für die Leitfähigkeit der Salze außer den Gitterionen besonders locker gebundene Elementarbausteine verantwortlich zu machen, deren Ablösungsenergie nur einen Bruchteil der Ablösungsenergie der Gitterionen ausmacht.

In neuester Zeit hat C. Wagner<sup>3</sup> die Platzwechselfvorgänge einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Nachdem seine Ansätze für Salzkristalle eine Reihe dort bekannter Erscheinungen erklären konnte, wendet er sich den Metallen zu. Wagner prüft zunächst die Möglichkeit des Platzwechsels unter der Bedingung, daß in einem verdünnten Substitutionsmischkristall wohl die überwiegende Mehrzahl der Atome der Zusatzkomponenten (B) auf Gitterplätzen eingebaut sind. Ein geringer Teil soll jedoch auch im Zwischengitter eingebaut sein. Das Verhältnis der Zahl der Atome auf Gitterplätzen zu der der Atome auf Zwischengitterplätzen soll durch ein thermodynamisches Gleichgewicht geregelt sein, während die oben erwähnten Smekalschen Lockerstellen nicht durch Gleichgewichtsgesetze beherrscht werden.

Es werden von C. Wagner zwei Hauptfälle behandelt. In dem ersten wird angenommen, daß alle Gitterplätze besetzt sind und ein kleiner

<sup>1</sup> Frenkel: Z. Physik 35, 652 (1926).

<sup>2</sup> Smekal, A.: Z. techn. Phys. 8, 561 (1927).

<sup>3</sup> Wagner, C.: Z. physik. Chem. B 88, 325 (1938).

Bruchteil der Atome der Grundsubstanz ( $A$ ) und der Zusatzkomponente ( $B$ ) sich auf Zwischengitterplätzen befinden. Die Diffusion wird durch die Beweglichkeit dieser Atome im Zwischengitter und ihre Fähigkeit, mit Atomen auf Gitterplätzen zu tauschen, ermöglicht. Im zweiten Falle wird außerdem angenommen, daß ein kleiner Bruchteil der Gitterplätze nicht besetzt ist, daß also Leerstellen bestehen. Durch Über-treten eines Nachbaratoms in eine Leerstelle kann diese ebenfalls wandern und so eine Diffusion vermitteln. Als Resultat sei hier vorweggenommen, daß aus diesen Vorstellungen Ansätze über die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten und der Beziehung zwischen den Diffusionsgeschwindigkeiten der Zusatzelemente und der Selbstdiffusion des Grundmetalls gewonnen werden, die in vielen Fällen mit den experimentellen Befunden in Einklang stehen. Für die Leser, welche die Ableitungen dieser Gesetze besonders interessieren, sind sie im folgenden Abschnitt wiedergegeben.

#### Platzwechselmechanismus nach C. Wagner<sup>1</sup>.

Es ist zur Durchführung der Ableitung zunächst nötig, eine Reihe von Größen festzulegen und zu bezeichnen. Dies geschieht weitgehend in direktem Anschluß an die Arbeit von C. Wagner. Es ist, wie oben bemerkt, angenommen, daß die Komponente ( $A$ ) die Komponente ( $B$ )<sup>2</sup> weit, vielleicht um das hundertfache, übertrifft. Von beiden Atomarten soll jeweils die überragende Mehrzahl der Atome auf Gitterplätzen und je ein kleiner Teil, etwa  $1/10^5$ , im Zwischengitter sitzen. Entstehen und verschwinden können Zwischengitteratome nur an den äußeren Oberflächen des beobachteten Kristalls, denn nur dort besteht die Möglichkeit, Atome anzubauen oder, ohne daß eine Gitterlücke entsteht, wegzunehmen. Im Inneren des Kristalls kann nur ein Wandern der Zwischengitteratome oder ein Plätzeaustausch zwischen Zwischengitteratomen und Gitteratomen stattfinden. Für das Verhältnis der Zahl der Gitteratome der Art  $A$  zur Zahl der Zwischengitteratome der Art  $A$  ist ein Gleichgewicht maßgebend, das sich nur an der Oberfläche des Kristalls einstellen kann.

$$(1) \quad \text{Atom } A(z) \rightleftharpoons \text{Atom } A(g)$$

$$(2) \quad \frac{c_{Az}}{c_{Ag}} = K_f.$$

Dies sind die Reaktions- und Massenwirkungsgleichungen dieses Vorganges. Die Indizes  $g$  und  $z$  bezeichnen Gitter- und Zwischengitterplätze. Da  $c_A$  und  $c_{Ag}$  praktisch konstant sind, ist einfach

$$(2a) \quad c_{Az} = c_{Az}^0.$$

<sup>1</sup> Wagner, C.: Z. physik. Chem. *B* **38**, 325 (1938).

<sup>2</sup> An Stelle von  $A$  und  $B$  steht bei C. Wagner 1 und 2.

$c_A^0$  bedeutet die Konzentration der Atome  $A$  im reinen Metall  $A$ . An der Oberfläche sei die Konzentration der Atome  $A$  auf Zwischengitterplätzen stets gleich der im reinen Metall  $A$ . Die Vertauschung der Plätze im Kristallinnern folgt den Gleichungen:

$$(3) \quad \text{Atom } B(g) + \text{Atom } A(z) = \text{Atom } B(z) + \text{Atom } A(g)$$

$$(4) \quad \frac{c_{Bg} \cdot c_{Az}}{c_{Bz} \cdot c_{Ag}} = K_{II}.$$

Da die Zahl der Atome auf Gitterplätzen praktisch mit der Gesamtzahl der Atome übereinstimmt, kann geschrieben werden:

$$(5) \quad \frac{c_{Bz}}{c_{Az}} = \frac{c_B}{c_A} \cdot \frac{1}{K_{II}}.$$

C. Wagner weist besonders darauf hin, daß Gleichgewicht (4) und (5) sich im ganzen Kristall einstellen können, während Gleichgewicht (1) und (2) sich nur an der Oberfläche einregulieren können. Er schreibt diesem Umstand, die bei höheren Konzentrationen des Zusatzmetalls auftretenden Sondereffekte zu.

Nach dem Vorhergegangenen ist die Reaktion zwischen den Atomen der Art  $B$  auf Gitterplätzen und Zwischengitterplätzen schon bestimmt. Man erhält die Gleichung:

$$(6) \quad \text{Atom } B(z) \rightleftharpoons \text{Atom } B(g) \text{ (an der Oberfläche)}$$

durch Subtraktion der Gleichung (1) von Gleichung (3). Demnach ist auch das Gleichgewicht schon in Gleichung (2a) und Gleichung (5) enthalten. Durch Kombination erhält man:

$$(7) \quad c_{Bz} = c_B \frac{c_{Az}^0}{c_A} \cdot \frac{1}{K_{II}},$$

$$(7a) \quad c_{Bz} = c_B \cdot K_{III},$$

wenn man als neue Konstante  $K_{III}$

$$(8) \quad K_{III} = \frac{c_{Az}^0}{c_A} \cdot \frac{1}{K_{II}}$$

setzt. Durch Division von Gleichung (5) durch Gleichung (8) und Multiplikation mit  $K_{III}$  erhält Wagner:

$$(9) \quad \frac{c_{Bz}}{c_{Az}} = \frac{c_B}{c_{Az}^0} \cdot K_{III}.$$

Es wird nun ein spezielles Diffusionsproblem betrachtet, das ungefähr den im Laboratorium häufig angewandten Anordnungen entspricht. In einem linearen Diffusionssystem soll das zweite Ficksche Gesetz gelten:

$$(10) \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{iz} \cdot \frac{\partial^2 c_{iz}}{\partial \xi^2},$$

wobei  $i$  die Indizes  $A$  und  $B$  bedeuten kann. Da nach Beendigung des Diffusionsvorganges die Summe der Konzentrationen beider Komponenten an jeder Stelle gleich 1 bleiben soll, kann man schreiben:

$$(11) \quad \frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{Az} \cdot \frac{\partial^2 c_{Az}}{\partial \xi^2} + D_{Bz} \frac{\partial^2 c_{Bz}}{\partial \xi^2} \approx 0.$$

Die Grenzbedingungen für die Integration werden folgender experimenteller Anordnung entsprechend gewählt. Zwei Diffusionsräume 1 und 2 grenzen aneinander. Zur Zeit  $O$  herrscht in 1 (links) überall die Konzentration  $c_B = \gamma'_B$  in 2 (rechts)  $c_B = \gamma''_B$ . An den Endflächen der beiden Räume soll bei der gewählten Versuchsdauer noch keine Konzentrationsänderung eintreten, es sollen sich dort jedoch stets die Oberflächen-gleichgewichte einstellen können. Die Wegkoordinate ( $\xi$ ) läuft von links nach rechts; der Nullpunkt fällt mit der Grenze zusammen. Zunächst wird in Gleichung (11) durch Einführen von Gleichung (5)  $c_{Az}$  eliminiert:

$$(12) \quad D_{Az} \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left( \frac{c_{Bz}}{c_B} \cdot c_A \cdot K_{II} \right) + D_{Bz} \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} (c_{Bz}) = 0;$$

wir dividieren durch  $D_{Bz}$  und führen  $\alpha = \frac{D_{Az}}{D_{Bz}} c \cdot K_{II}$  ein und erhalten

$$(13) \quad \alpha \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left( \frac{c_{Bz}}{c_B} \right) + \frac{d^2}{d\xi^2} c_{Bz} = 0$$

nach doppelter unbestimmter Integration

$$(14) \quad \alpha \cdot \frac{c_{Bz}}{c_B} + c_{Bz} = I_1 + I_2 x.$$

$I_i$  sind Integrationskonstanten. Führt man nun die Grenzbedingungen ein, daß für  $\xi = -a$  und  $\xi = +a$  die Konzentration der Atome  $B = \gamma'$  und  $\gamma''$ , also für die Atome  $B(z)$  nach Gleichung (7a) gleich  $K_{III} \gamma'_B$  und  $K_{III} \gamma''_B$  sind, so ist

$$(15) \quad c_{Bz} = K_{III} \left\{ \left[ \frac{1}{2} (\gamma'_B + \gamma''_B) + \alpha \right] - \left[ \frac{1}{2} (\gamma'_B - \gamma''_B) \right] \cdot \frac{x}{a} \right\} \frac{c_B}{c_B + \alpha}$$

$$(16) \quad c_{Az} = c_{Az}^0 \left\{ \dots \dots \dots \right\} \frac{1}{c_B + \alpha}$$

Der Wert von  $c_{Az}$  ist nun in das zweite Gesetz von Fick [Gleichung (10)] einzusetzen.

$$(17) \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{Bz} \cdot K_{III} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left\{ \dots \dots \dots \right\} \frac{c_B}{c_B + \alpha}.$$

Im weiteren wendet C. Wagner diese Gleichung auf einige leicht übersehbare Spezialfälle an.

**1. Grenzfall.** Der erste Fall ist dadurch charakterisiert, daß die Konzentration des Zusatzmetalls  $B$  klein sein soll gegen den Wert von  $\alpha$

$$(18) \quad c_B \ll \alpha.$$

Die Gleichung (15) geht dann in die einfache Form über:

$$(19) \quad c_{Bz} \approx K_{III} \cdot c_B$$

und in Gleichung (17) eingesetzt:

$$(20) \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{Bz} \cdot K_{III} \cdot \frac{\partial^2 c_B}{\partial \xi^2},$$

erhalten wir ein einfaches Diffusionsproblem. Die beobachtete Fremddiffusion, wie wir sie gewöhnlich bei unseren Experimenten erhalten ( $D_{AB}^0$ ), ist gleich dem Produkt aus der Diffusionskonstanten der Atomart  $B$

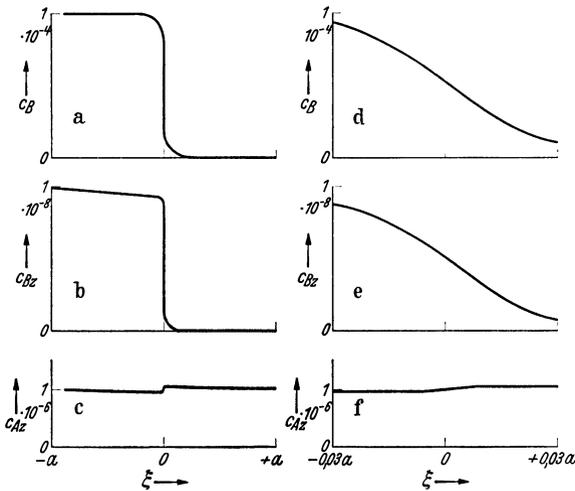


Abb. 11. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion. (Nach C. Wagner.)

im Zwischengitter und der Konstante  $K_{III}$ , die ein Maß für die Zahl der im Zwischengitter vorhandenen Atome der Art  $B$  ist.

$$(21) \quad D_{AB}^0 = D_{Bz} \cdot K_{III}.$$

Die Beziehung von  $c_{Az}$  zu  $c_{Az}^0$  d. h. die Veränderung der Zahl der Atome  $A$  auf Zwischengitterplätze durch die gleichzeitige Anwesenheit von Atomen  $B$  wird durch Gleichung (16) geregelt, die sich ebenfalls vereinfachen läßt.

$$(22) \quad c_{Az} = c_{Az}^0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma'_B + \gamma''_B}{\alpha} - \frac{c_B}{\alpha} \right) \quad \text{für } c_B \ll \alpha.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich erhalten:

$$(23) \quad \frac{\partial c_{Az}}{\partial \xi} = - \frac{D_{Bz}}{D_{Az}} \cdot \frac{\partial c_{Bz}}{\partial \xi},$$

dies bedeutet: Das Diffusionsgefälle der Atome  $A$  auf Zwischengitterplätzen wird durch das Verhältnis der Diffusionskonstanten beider Atomarten auf Zwischengitterplätzen stets so geregelt, daß die Zahl

der Atome  $B$ , die durch einen Querschnitt von rechts nach links wandern, durch eine gleiche Zahl von Atomen  $A$ , die sich in der entgegengesetzten Richtung bewegen, ausgeglichen wird. Diese Bedingung muß in jedem Substitutionsmischkristall erfüllt sein. Dies führt zu einer eigenartigen Verteilung der Atome  $A_z$  und  $B_z$  längs des Diffusionsweges, da sich diese nur an der Oberfläche des Stückes mit  $A_g$  und  $B_g$  ins Gleich-

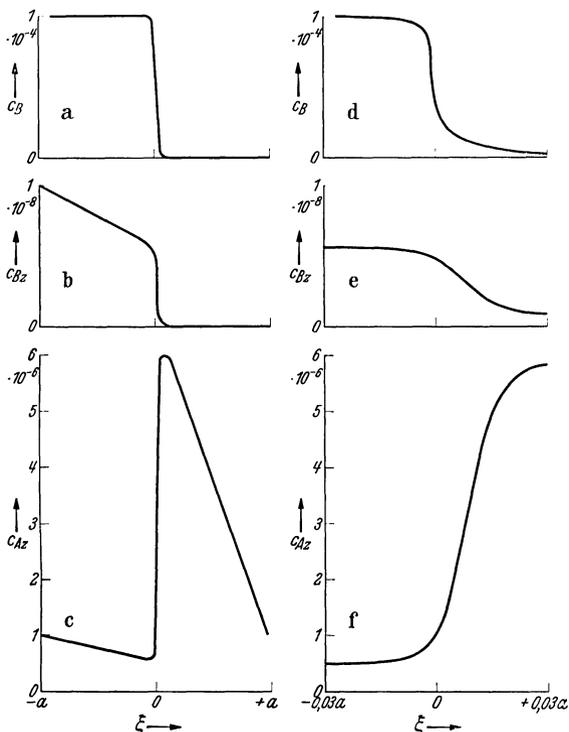


Abb. 12a bis f. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion. (Nach C. Wagner.)

gewicht setzen können. In der Zahlentafel 1 sind einige Werte zusammengestellt, die der Praxis entsprechen werden und mit ihrer Hilfe die Bilder 11—13 gezeichnet, deren erstes den besprochenen Fall wiedergibt. Aus den drei übereinanderstehenden Kurven kann man die Verteilung von  $B$ ,  $B_z$  und  $A_z$  längs des Diffusionsweges verfolgen. Die rechtsstehenden Bilder geben jeweils eine Vergrößerung des Gebietes unmittelbar um die Grenzfläche wieder.

**2. Grenzfall.** Es wird weiterhin angenommen, daß  $c_B \ll c_A$ . Es soll jedoch  $\gamma'_B \gg \alpha$  und  $\gamma''_B = 0$  sein. Dies ist nur möglich, wenn die Selbstdiffusionskonstante des reinen Stoffes  $A$  klein ist gegen den Grenzwert der Fremddiffusionskonstante für den Fall  $c_B = 0$ . In diesem Falle läßt sich die Diffusion nicht mehr auf das zweite Ficksche Gesetz

zurückführen. In Abb. 12 sind die  $c$ - $\xi$ -Kurven für einen beliebigen Zeitpunkt dargestellt. Die zugrunde gelegten Daten sind in Zahlentafel 1 zusammengefaßt. Man erkennt, daß es im zweiten Fall zu

Zahlentafel 1. Zahlenwerte, die den Diffusionskurven von C. Wagner zugrunde liegen.

Grenzfall	1.	2.	3.	
	Abb. 11	Abb. 12	Abb. 13	
$D_{Az}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-8}$	$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
$D_{Bz}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
$D_A^0$	$10^{-11}$	$10^{-13}$	$10^{-13}$	$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
$D_{AB}^0$	$10^{-9}$	$10^{-9}$	$10^{-9}$	$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
$\alpha$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$\text{Mol cm}^{-3}$
$\gamma_B$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Mol cm}^{-3}$
$\gamma_B''$	0	0	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$\text{Mol cm}^{-3}$

einer außerordentlich starken Anreicherung von Atomen  $A(z)$  kommen muß, um ein Konzentrationsgefälle auszubilden, das bei der kleinen

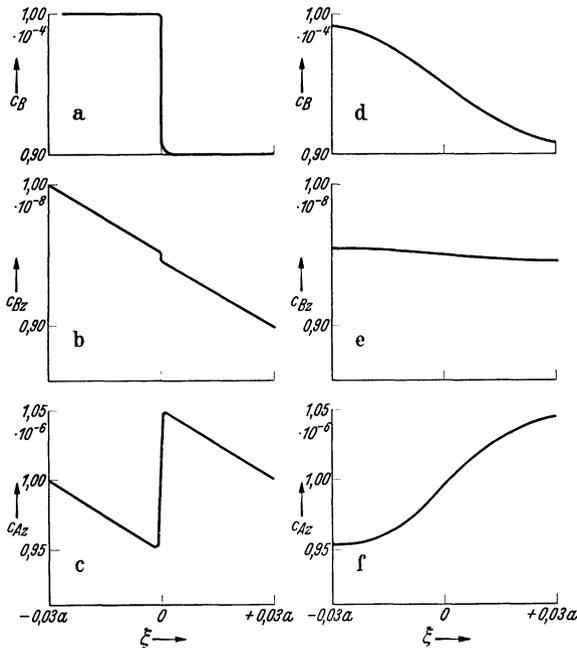


Abb. 13a bis f. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion. (Nach C. Wagner.)

Selbstdiffusionskonstanten eine genügende Menge Atome  $A(z)$  nach links strömen läßt, die den in der Gegenrichtung laufenden Atomen  $B(z)$  entspricht. In diesem Beispiel ist  $c_{Bz}$  nicht mehr proportional  $c_B$  und

$c_{Az}$  nicht mehr gleich  $c_{Az}^0$  zu setzen. Die Folge ist eine Konzentrationsabhängigkeit von  $D_{Az}$ . Die Konzentrationsverteilung längs der Diffusionsstrecke ist nicht mehr normal (Abb. 14b), sondern verläuft so (Abb. 14a), daß am Kopf der Diffusionswelle  $D_{Az}$  größer und am Ende kleiner erscheint als im Normalfall.

**3. Grenzfall.** Hier werden die Bedingungen so gewählt wie im vorigen Beispiel, doch sollen zur Zeit  $0$  in den beiden Räumen Konzentrationen herrschen, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. Dadurch erhält man wieder ein normales Diffusionsproblem (Abb. 13).

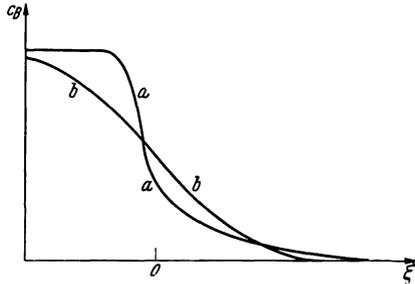


Abb. 14. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion. (Nach C. Wagner.)

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, daß Leerstellen im Gitter nicht vorkommen. Rechnet man auch mit dieser

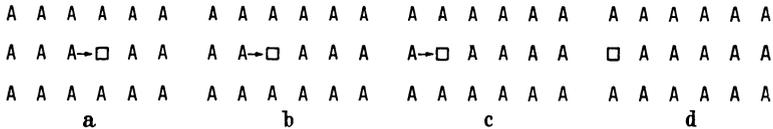


Abb. 15 a bis d. Selbstdiffusion beim Vorhandensein von Gitterlücken.

Möglichkeit, so werden zwei weitere Platzwechselarten in Erscheinung treten können (Abb. 15 und 16). Während die Wanderung der Atome  $A$  leicht vor sich gehen kann, sind für eine Bewegung der Atome  $B$  sehr viele Einzelplatzwechsel nötig, die im einfachsten Falle durch die Abb. 16 dargestellt werden.

Die Diffusionskonstante setzt sich dann zusammen aus einer solchen, die für die Zwischengitterdiffusion und einer, die für die Lückendiffusion gilt. Wenn beide Teilkonstanten gleich sind, so resultiert eine konzentrationsunabhängige Diffusionskonstante. Überwiegt die Zwischengitterdiffusion, so nähern wir uns den bereits besprochenen Fällen. Wenn der Leerstellenmechanismus ausschlaggebend ist, dann ist zu erwarten, daß die Fremddiffusionskonstante gleich der Selbstdiffusionskonstanten des Grundmetalls wird.

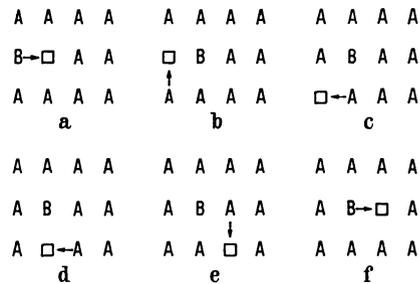


Abb. 16 a bis f. Fremddiffusion im Substitutionsmischkristall über Gitterlücken.

Diese Betrachtungen haben ihre Parallele in solchen über die Platzwechselfvorgänge in festen Salzen. Es sei jedoch hervorgehoben, daß man die Verhältnisse bei Salzen besser übersehen kann. So konnte dort schon versucht werden, eine quantitative Abschätzung der Diffusionskonstanten und der Aktivierungswärmen auf Grund der bekannten Gitterenergien vorzunehmen<sup>1</sup>.

#### 4. Untersuchungsmethoden.

Es wurden in einem früheren Kapitel einige Methoden zur rechnerischen Auswertung von Diffusionsversuchen beschrieben. Zur Ausführung von Diffusionsuntersuchungen gehören jedoch auch eine Menge experimenteller Manipulationen. Es soll hier deshalb auf eine Reihe von Versuchsanordnungen näher eingegangen werden. Da die rechnerische Auswertung der Ergebnisse eng mit der Anordnung der Experimente zusammenhängt, sollen diese für alle speziellen Fälle nicht in einem besonderen mathematischen Kapitel, sondern mit den Versuchen selbst besprochen werden.

Es wird zunächst am einfachsten erscheinen, die beiden Metalle, deren gegenseitige Diffusion man beobachten will, miteinander in Berührung zu bringen, sie eine Zeitlang auf eine Temperatur zu bringen, die so hoch liegt, daß eben noch keine flüssige Phase entstehen kann, und sich zunächst durch einen Schliff senkrecht zur Trennungsfläche von der erfolgten Reaktion überzeugen. Ein solcher Versuch kann nur zu einem Ergebnis führen, wenn die verwendeten Metalle Mischkristalle miteinander bilden, und zwar nur Mischkristalle und keine weiteren intermetallischen Phasen. Sonst werden sich nämlich diese Phasen als Schichten zwischen die beiden Metalle einschieben und wir können keinen stetigen Abfall der Konzentrationen der diffundierenden Komponenten in ihren Grundmetallen beiderseits der Grenzfläche feststellen. Sind die Bedingungen erfüllt, so kann man aus der Eindringungstiefe die mittlere Verschiebung annähernd abschätzen und daraus nach der Gleichung:

$$(1) \quad D = \frac{m^2}{2t}.$$

einen ersten Anhaltspunkt über die Größenordnung der Diffusionskonstanten erhalten.

Solche metallographischen Betrachtungen lassen unter Umständen nicht nur einen qualitativen Beweis der erfolgten Diffusion und eine Abschätzung der Eindringungstiefe zu, sondern können auch Aufschlüsse über die in einer bestimmten Entfernung von der ursprünglichen Trennungsfläche herrschende Konzentration Aufschluß geben. Ein typisches

<sup>1</sup> Jost, P.: J. chem. Phys. 1, 466 (1933).

Beispiel dieser Art beschreiben G. Tammann und K. Schönert<sup>1</sup>. Sie ließen Kohlenstoff aus Hexandämpfen, die sich an der Oberfläche des Probestückes zersetzten, in Eisen bei 900° eindiffundieren. Dabei wurde angenommen, daß die Konzentration an der Oberfläche der Probe konstant und gleich der Sättigungskonzentration des Kohlenstoffs in Eisen bei der Versuchstemperatur blieb. Von der steten Einstellung dieses Gleichgewichtes ist natürlich die Brauchbarkeit einer solchen Versuchsanordnung abhängig. Was die Bestimmung der Konzentration betrifft, so sind Tammann und Schönert so vorgegangen, daß sie die Proben im Ofen abkühlen ließen. Die Abkühlung erfolgt dann so rasch, daß keine weitere Diffusion stattfindet, die Dauer des Versuches also gut definiert ist, andererseits jedoch langsam genug, damit die Ausscheidung des Karbides so vor sich geht, daß sie im Schlibbild gut zu beobachten ist. Es werden drei deutlich voneinander unterscheidbare Schichten beschrieben. Die erste zunächst dem Rande, besteht aus Perlit, in den senkrecht zur Oberfläche Zementitnadeln eingelagert sind. Die Länge der Nadeln läßt die Tiefe der Schicht gut ausmessen. Die zweite Schicht, die bei 50facher Vergrößerung homogen erscheint, ist durch das Auftreten von Ferritkörnern nach der dritten Schicht zu begrenzt. Diese dritte Schicht enthält dann primär ausgeschiedenen Ferrit, der durch Perlit getrennt ist. Die Grenze dieser Schicht ist nicht scharf, sondern zickzackförmig. Zur Auswertung wurde über die Spitzen und tiefst einspringenden Ecken gemittelt. Die Konzentrationen an den Schichtgrenzen lassen sich nach dem Zustandsdiagramm abschätzen.

Die erste Zone ist übereutektisch, die Grenze mag 1,1% C entsprechen. Die zweite Zone enthält im Mittel 0,9% C (vgl. Abb. 17 a, b, c). Die Entfernung der Zonenränder von der Trennungsfläche werden bei 950° zu 0,028, 0,063 und 0,147 cm angegeben. Die Konzentration in der äußersten Schicht betrug 0,37%, die Zeit 7200 sec. Wir haben so zwei Anhaltspunkte. In der Entfernung von 0,028 cm herrscht die Konzentration 1,1% C; in der Mitte der zweiten Zone, also in 0,045 cm Tiefe, haben wir etwa 0,9% C. Nach Gleichung (3), Abschn. 2 unter Benutzung der Kurve der Fehlerfunktion Abb. 5 erhalten wir eine Diffusionskonstante von 7,5 bzw.  $8,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  oder 6,5 bzw.  $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  für die Diffusionskonstante von Kohlenstoff in Eisen bei 950°. Die Auswertung erfolgte hier etwas anders als in der zitierten Arbeit. Die erhaltenen Werte reihen sich in die übrigen bisher bekannten gut ein.

Ein weiteres Beispiel für rein metallographische Gehaltsbestimmungen geben R. M. Brick und A. Phillips<sup>2</sup> bei der Bestimmung der Diffusion von Magnesium und Kupfer in Aluminium. Sowohl Magnesium als auch Kupfer haben eine mit sinkender Temperatur abnehmende

<sup>1</sup> Tammann, G. u. K. Schönert: Z. anorg. Chem. **122**, 27 (1922). — Stahl u. Eisen **42**, 654 (1922).

<sup>2</sup> Brick, R. M. u. A. Phillips: Amer. Inst. Met. Eng. Techn. Publ. Nr 781 (1937).

Löslichkeit in Aluminium. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur ist bekannt. Schreckt man nun eine Al-Probe, in die vom Rande her Kupfer eindiffundiert ist, nach dem Diffusionsversuch ab,

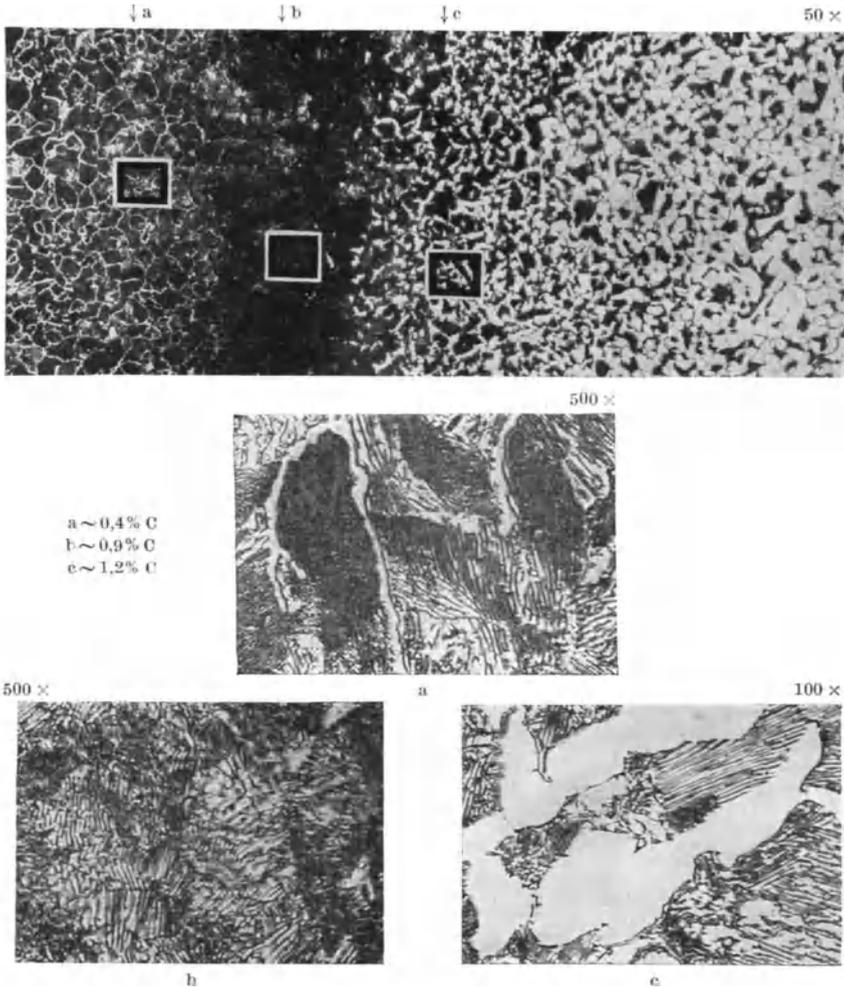


Abb. 17. Gefügebild einer gekühlten Eisenprobe. Die drei Teilbilder a—c geben die bezeichneten Ausschnitte vergrößert wieder. (Werkstoff-Handbuch Stahl und Eisen.)

so kann keine Ausscheidung eintreten. Läßt man nun die Probe, z. B. bei 350° an, so wird in einer Schicht, deren Konzentration über 0,42 At.-% Cu liegt, Ausscheidung von  $\text{CuAl}_2$  eintreten. Die Grenze der Ausscheidung gibt so die Entfernung von der Oberfläche an, bei welcher die Konzentration auf 0,42 At.-% Cu abgefallen ist. Beim Anlassen auf 440° erhält man z. B. ebenso die Entfernung der Konzen-

tration 1,02 At.-% Cu. Die Anlaßzeit muß so geregelt sein, daß die Ausscheidung gut sichtbar ist, aber keine Verfälschung der Diffusionswerte eintreten kann. Die Anlaßzeiten betragen in dem zitierten Falle bei 350° 12 h und bei 440° 8 h. Als Beispiel mögen folgende Daten dienen. Eine Probe, in der Kupfer-Aluminium-Eutektikum an reines Aluminium angrenzt, wird 60 h auf 540° erhitzt. Die Grenzkonzentration, die in der äußersten Aluminiumschicht bei dieser Temperatur erreicht werden kann, ist 2,29 At.-%. Nachdem die Probe abgeschreckt ist, wird sie 8 h auf 440° gebracht. Nach dem Schleifen und Ätzen erkennt man im Mikroskop Ausscheidungen bis zu einer Tiefe von 0,018 cm. Dort herrscht die Konzentration 1,02 At.-% Cu. Aus diesen Werten erhält man eine Diffusionskonstante von  $1,29 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  oder  $1,11 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ . Läßt man die gleiche Probe nach dem Abschrecken 50 h auf 250° an, so wird  $x = 0,037 \text{ cm}$  und  $c = 0,30 \text{ At.-% Cu}$  und  $D$  in guter Übereinstimmung  $1,33 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ .

Es gelingt sogar in einer Zone, in der in einer homogenen Phase ein Konzentrationsgefälle eingestellt ist, die Lage einer bestimmten Konzentration festzustellen, wenn man zur Bearbeitung des Schliffes ein geeignetes Ätzmittel anwendet. So haben W. Fraenkel und H. Houben<sup>1</sup> die Diffusion von Gold in Silber bestimmt. Ein Stück Silberdraht war in ein Loch eines Goldblöckchens eingehämmert. Nach mehrtägigem Tempern auf 870° wurde ein Schliff hergestellt und mit Schwefelammon  $\frac{1}{2}$  h geätzt. Nach den Arbeiten von G. Tammann<sup>2</sup> greifen Ätzmittel Mischkristalle unter Umständen nicht mehr an, wenn eine bestimmte Konzentration der edleren Komponente überschritten wird. Man nennt diese „Resistenzgrenze“. Fraenkel und Houben konnten für zwei bei der Ätzung auftretender Farbtöne die Grenzkonzentrationen 0,06 und 0,12 Mol. Gold in Silber festlegen. Abb. 18 zeigt ein solches Versuchsstück stark vergrößert. Die Diffusionsdauer betrug hier 15 Tage. Die beiden Zonengrenzen, die je einen Wert von  $c$  und  $x$  bestimmen, sind gut zu sehen. Bei der Auswertung mußte der radiale Verlauf der Diffusion berücksichtigt werden. Die Diffusionskonstante ergibt aus beiden Beobachtungswerten übereinstimmend  $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ .

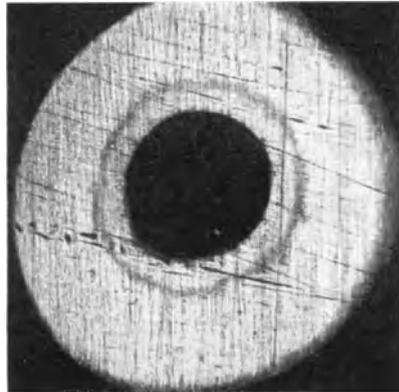


Abb. 18. Resistenzgrenzen.  
(Fraenkel und Houben.)

<sup>1</sup> Fraenkel, W. u. H. Houben: Z. anorg. Chem. **116**, 1 (1921).

<sup>2</sup> Tammann, G.: Z. anorg. Chem. **107**, 1 (1919).

Diese Methoden lassen sich jedoch nicht in allen Fällen anwenden. Es wird sich meist empfehlen, die Konzentration längs des Diffusionsweges durch Analyse zu bestimmen. Wenn man in einen Metallzylinder von der Stirnseite her ein zweites Metall eindiffundieren läßt, so kann man den Zylinder auf der Drehbank in dünne Scheibchen zerlegen, deren Dicke man mißt und sie dann chemisch analysiert. In sehr vielen Fällen wird jedoch bei einem solchen Verfahren wegen der Dünne der Diffusionsschicht nur sehr wenig Material anfallen, so daß sich eine exakte Analyse nur schwer durchführen läßt. Zum anderen ist die Ausführung einer Reihe von Analysen sehr zeitraubend. Zylinder von großen Durchmessern sind schwer zu handhaben, insbesondere ist es kaum möglich, die ursprüngliche Grenzfläche ohne Winkelabweichung wieder anzuschneiden. Man geht deshalb häufig so vor, daß man die Diffusion vom Zylindermantel aus radial nach innen verlaufen läßt. Man hat dann den Vorteil, den Zylinder mit Hilfe von Marken exakt in die Drehbank einspannen zu können und einwandfrei parallele Schichten abzuheben. Auch bei kleinen Schichtdicken erhält man dann wegen der großen Oberfläche eine für die chemische Analyse ausreichende Menge an Material.

Die Analysenergebnisse zeichnet man gegen die Eindringungstiefe in ein Koordinatensystem. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Konzentrationen die Durchschnittswerte für einen endlichen Diffusionsabschnitt darstellen. Für den ersten Fall der Diffusion von der Stirnfläche aus bietet die Auswertung keine Schwierigkeiten, im zweiten Beispiel der radialen Diffusion muß berücksichtigt werden, daß der Querschnitt des Diffusionsstromes nach dem Inneren zu abnimmt.

Eine Analysenmethode, die es erlaubt, praktisch unendlich dünne Schichten zu untersuchen, ist die quantitative Emissionsspektralanalyse. Gerade in den letzten Jahren ist diese Methode außerordentlich verbessert worden, so daß ihre Genauigkeit für die Messung von Diffusionskonstanten in den allermeisten Fällen ausreicht. Ihre Anwendung ist sehr einfach und rasch. Läßt man, wie vorhin beschrieben, in einen Zylinder von der Stirnseite her eine Diffusion erfolgen, so benutzt man diesen Zylinder selbst als eine Elektrode für den Funkenübergang, während man als Gegenelektrode ein spektralreines drittes Metall wählt. Nun werden in der Diffusionsrichtung fortschreitend dünne Schichten abgedreht und stets die stehengebliebene Stirnfläche angefunkt. Es ist hier nicht der Platz, um über die Methode der Spektralanalyse im besonderen zu sprechen<sup>1</sup>. Es kann auf diese Weise die  $x$ - $c$ -Kurve aufgestellt und daraus die Diffusionskonstante bestimmt werden. Dies kann nach mehreren schon beschriebenen Methoden geschehen. Ein Sonderfall wird von G. Grube<sup>2</sup> beschrieben. In der ursprünglichen Grenzfläche wird

<sup>1</sup> Ausführlich beschrieben in Seith-Ruthardt: Chemische Spektralanalyse.

<sup>2</sup> Grube, G.: Z. Metallkde. 19, 438 (1927).

die Diagonale an die  $x$ - $c$ -Kurve gelegt. Es wird der Punkt bezeichnet, in dem diese die  $x$ -Achse schneidet. Wenn dieser Punkt beim Abszissenwert  $x_0$  liegt, so errechnet sich die Diffusionskonstante aus

$$(2) \quad D = \frac{x_0^2}{\pi \cdot t}.$$

Die bisher besprochenen Methoden gingen von der Voraussetzung aus, daß die Konzentration in der Grenzfläche konstant bleibt und die Diffusion aus einem unendlich ausgedehnten Halbraum in einen zweiten solchen erfolgt. In manchen Fällen ist jedoch eine experimentelle Anordnung von Vorteil, bei der diese Bedingungen nicht mehr erfüllt sind. W. Jost<sup>1</sup> verwendet eine solche bei der Bestimmung der Diffusion von Gold in Silber. Es wurden Goldfolien elektrolytisch mit dünnen Silberschichten versehen, die Dicken von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  cm hatten. Die Dicken der Goldfolien waren mit 0,03 cm dagegen groß. Es wurde nun die Diffusion des Goldes in die dünne Silberschicht verfolgt. Der Diffusionsstrom ist natürlich sehr bald an der äußeren Fläche angelangt. Dort wird der Konzentrationsanstieg verfolgt und die Zeit bestimmt, die

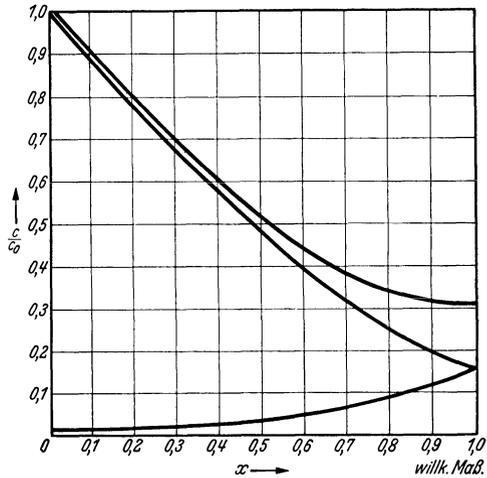


Abb. 19. Konzentrationsverlauf der Diffusion im begrenzten Raum.

hingehet, bis die Konzentration in der äußeren Fläche einen bestimmten Wert erreicht hat, der durch Ätzen mit Schwefelammon als Resistenzgrenze (6 Mol.-% Au) ermittelt wird. Zur Auswertung des Ergebnisses stellt man sich vor, daß die Diffusion zunächst so vor sich geht wie im unendlichen Halbraum, bis die Diffusionswellen die äußere Grenze der Silberschicht erreicht hat. Abb. (19) Dort wird sie reflektiert und läuft in entgegengesetzter Richtung weiter. Die Konzentrationsverteilung läßt sich dann so darstellen, als hätte die Diffusion in einem unendlichen Halbraum stattgefunden, nur muß man die  $c$ - $x$ -Kurve bei  $x = h$  abgeschnitten und nach der entgegengesetzten Richtung weiter aufgetragen denken. Zum Schluß werden die  $c$ -Werte beider Kurvenäste addiert und so die tatsächliche Konzentrationsverteilung (obere Kurve) gefunden. In der äußeren Begrenzungsfläche ist die Konzentration dann doppelt so groß, als sie in der gleichen Entfernung bei

<sup>1</sup> Jost, W.: Z. physik. Chem. B 9, 73 (1930).

der Diffusion in einen unendlich ausgedehnten Halbraum wäre. Die Größe  $dc/dx$  ist an der Grenze gleich 0, so daß die Konzentration in einer dünnen Schicht, die bei jeder Art der Analyse gemessen wird, als konstant angesehen werden kann. Bemerkenswert ist bei dieser Methode, daß infolge der Dünne der verwendeten Schichten außerordentlich kleine Diffusionskonstanten gemessen werden können. Da der Wert von  $1 - c/c_0$  ein für allemal fest lag, war auch die Formel zur Berechnung der Diffusionskonstanten außerordentlich einfach.

$$(3) \quad D = \frac{h^2}{7,08 \cdot t} \quad h = \text{Dicke der Schicht.}$$

Bei einer Schichtdicke von  $1,4 \cdot 10^{-6}$  cm und  $218^\circ$  wurde die Diffusion von Au in Ag zu  $5,5 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> oder  $6,4 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> bestimmt. Die Methode konnte noch verbessert werden durch Heranziehung von Methoden, die es gestatten, eine beliebige Konzentration in der Oberfläche zu messen. Durch die Wahl niedriger Konzentrationen, langer Versuchszeiten und möglichst dünner Schichten könnte die Methode noch erheblich verfeinert werden.

W. Jost<sup>1</sup> bestimmte die Diffusionsgeschwindigkeit von einigen Metallen in Silber und Gold, indem er Drähte aus Legierungen der betreffenden Metalle mit dünnen Silber- oder Goldschichten elektrolytisch überzog und die Konzentration an der äußeren Oberfläche röntgenographisch bestimmte. Das Kristallgitter eines Metalls erfährt nämlich bei der Mischkristallbildung mit anderen Metallen Veränderungen seiner Dimensionen. Die Veränderungen der Gitterkonstanten hängen von dem Größenunterschied der beiden Atomarten und vom Mischungsverhältnis ab. Sie sind zur Konzentrationsbestimmung geeignet, weil sich die Gitterkonstanten außerordentlich genau bestimmen lassen. Die Röntgenstrahlen dringen dabei nur sehr wenig tief in das Metall ein, so daß die Konzentration in einer sehr dünnen Schicht bestimmt wird.

Die Benutzung der Gleichung (3) S. 5 setzt stets voraus, daß man die Konzentration in einer bestimmten Entfernung von der ursprünglichen Grenze kennt. Diese ist jedoch nicht immer einfach festzustellen. Oft ist es leichter, die durch einen Querschnitt während des Versuches hindurchdiffundierte Menge eines Stoffes zu bestimmen. Am einfachsten ist es hierbei, den Durchgang durch die ursprüngliche Trennungsfläche zu betrachten, d. h. nichts anderes, als die aus dem Raum 1 in den Raum 2 eindiffundierte Menge zu messen. Dies kann dadurch geschehen, daß man entweder bestimmt, was der Spender abgegeben oder was der Diffusionskörper aufgenommen hat. Die Methode verlangt allerdings, daß die Grenzfläche eindeutig festliegt und bei der Trennung der Teile wieder genau getroffen wird, denn in ihrer Nähe hat  $dc/dx$  den größten Wert und eine geringe Verschiebung der Trennungsfläche hat einen

<sup>1</sup> Jost, W.: Z. physik. Chem. B **16**, 123 (1932); **21**, 158 (1933).

großen Fehler zur Folge. Die Pastillen aus Sulfiden von Silber und Kupfer, die Tubandt, Reinhold und Jost<sup>1</sup> zu ihren interessanten Versuchen verwendet haben, lassen sich auch nach längerem Tempern so exakt wieder auseinanderbrechen, daß die Konzentration aus der Gewichtsveränderung der einzelnen Pastillen berechnet werden kann. Metallische Diffusionsproben schweißen dagegen meist sehr fest zusammen und lassen sich nach dem Tempern nicht mehr abbrechen, so daß das Verfahren hier kaum angewendet werden kann.

Die Methode läßt sich jedoch sehr oft benutzen, wenn die Diffusionsgrenzfläche gleichzeitig eine Phasengrenze ist. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn ein Stoff aus einem Gas in ein Metall aufgenommen wird, oder wenn er umgekehrt aus dem Metall in die Gasphase übergeht<sup>2</sup>. Es sei hier vorweg betont, daß bei einem solchen Vorgang nicht nur die Diffusion im Inneren, sondern auch die Reaktion an der Phasengrenze in die Messung eingeht. Diffusionskonstante können hier nur mit Erfolg gemessen werden, wenn die Grenzflächenreaktion genügend rasch verläuft. Weiter ist bei diesen Versuchen zu beachten, daß wir es meist nicht mit einer einzigen, ebenen Grenzfläche zu tun haben, sondern daß die Diffusionsprobe in Form einer Kugel, eines Zylinders oder Bleches vorliegt. Dies ist bei der Auswertung zu berücksichtigen. Für die Diffusion durch eine ebene Grenzfläche würde die Berechnung der Diffusionskonstanten lediglich auf eine Integration der *x-c*-Kurve hinauslaufen. Die mathematische Behandlung dieses Falles ergibt die Gleichung:

$$(4) \quad S = 2q \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$$

*S* ist die in der Zeit *t* durch die Fläche *q* diffundierte Menge, wenn die ursprüngliche Konzentration der ganzen Probe *C* und während der Diffusion in der Grenzfläche 0 war. Ist die Konzentration in der Grenzfläche nicht gleich 0, sondern ist sie durch ein Gleichgewicht im Dampfraum gegeben, so tritt an Stelle von *C* die Differenz der beiden Konzentrationen. Diese Gleichung läßt sich auch auf die Oberfläche einer Kugel oder eines anders geformten einfachen Körpers anwenden, wenn die durch die Diffusion in Mitleidenschaft gezogene Schicht dünn ist im Vergleich zu den auftretenden Krümmungsradien der beteiligten Flächen.

Die normalerweise vorkommenden Formen sind die Kugel, der Zylinder (Draht) und die Platte (Blech)<sup>3</sup>. Für die Diffusion einer Kugel gilt:

$$(5) \quad \text{Kugel} \quad \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\nu^2 \cdot \frac{t}{\tau}}$$

<sup>1</sup> Tubandt, Reinhold u. Jost: Z. anorg. Chem. 177, 253 (1928).

<sup>2</sup> Dunn, J. S.: Proc. Roy. Soc., Lond. A 111, 203 (1929). — Bugakow, W., W. Neskutschaw: J. Inst. Met. 2, 209 (1934). — Seith, W., W. Krauss: Z. Elektrochem. 44, 98 (1938).

<sup>3</sup> Siehe H. Dünwald u. C. Wagner: Z. physik. Chem. B 24, 53 (1934). — Jost, W. u. A. Widmann: Z. physik. Chem. B 29, 247 (1935).

für lange Zeiten kann man setzen:

$$(6) \quad \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} \sim \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$c_a$  und  $c_e$  sind die Grenzkonzentrationen, d. h. die Anfangskonzentrationen und die Endkonzentrationen bei unendlich langer Versuchsdauer,  $c$  ist die mittlere Konzentration zur Zeit  $t$ :

$$(7) \quad \tau = \frac{R^2}{\pi^2 \cdot D},$$

wo  $R$  der Radius der Kugel ist. Für Platte und Zylinder gelten zwei weitere Gleichungen. Es wird vorausgesetzt, daß bei der Platte die Dicke klein gegen die Länge und Breite, beim Zylinder der Radius klein gegen die Länge ist.

$$(8) \quad \text{Platte} \quad \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} \cdot e^{-(2\nu+1)^2 \cdot \frac{\pi^2 D}{a^2} \cdot t} \cong \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$(9) \quad \text{Zylinder} \quad \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{4}{\xi_\nu^2} \cdot e^{-\xi_\nu^2 \cdot \frac{D}{R^2} \cdot t} \cong \frac{4}{2,405^2} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Die  $\xi$  der Gleichung für den Zylinder sind die Nullstellen der Bessel-Funktion: 2,405, 5,520, 8,654 . . . Für genügend große  $t$  sind der guten Konvergenz der Reihe wegen nur die ersten Glieder nötig. In den meisten Fällen genügt sogar das erste Glied. Die Größen  $\tau$  haben in den drei Beispielen folgende Werte:

$$(10) \quad \text{Platte} \quad \tau = \frac{a^2}{\pi^2 \cdot D},$$

$$(11) \quad \text{Zylinder} \quad \tau = \frac{R^2}{2,405^2 \cdot D},$$

$$(7) \quad \text{Kugel} \quad \tau = \frac{R^2}{\pi^2 \cdot D}.$$

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wird folgende Methode angegeben. Die drei Gleichungen (6), (8), (9) ergeben logarithmiert

$$(12) \quad \log \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \text{konst.} - 2,3 \cdot \frac{t}{\tau}.$$

Man trägt in einer graphischen Darstellung den Wert  $\log \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e}$  gegen  $t$  ab und erhält eine Kurve, ähnlich der Abb. 20. Aus zwei Werten ihres geradlinigen Teiles wird  $\tau$  berechnet<sup>1</sup>. Als Beispiel für die Methode führen wir zunächst die von I. St. Dunn<sup>2</sup> untersuchte Diffusion von

<sup>1</sup> Siehe auch V. C. Ricketts, J. L. Culbertson: J. amer. chem. Soc. **53**, 4002 (1931).

<sup>2</sup> Dunn, I. St.: J. chem. Soc., Lond. **129**, 2973 (1926).

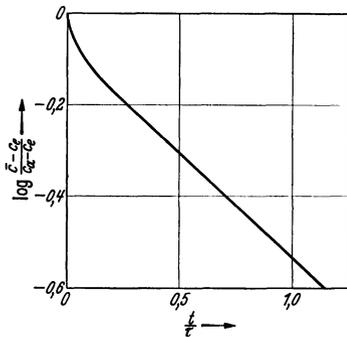


Abb. 20. Funktion  $t/\tau$  nach Gl. (8). Diffusion aus einer Platte (C. Wagner).

Zink in Messing an. Es wird eine gewogene Messingprobe in einem evakuierten Rohr erhitzt. Das Rohr liegt derart in einem elektrischen Ofen, daß die Probe selbst an einem Ende des Rohres im Inneren des Ofens sich befindet, während das andere Ende aus dem Ofen herausragt und kalt bleibt. Es stellt sich demgemäß ein sehr niedriger Zinkdampfdruck im Rohre ein und das aus dem Messing austretende Zink wird im kalten Teil des Rohres abgeschieden. Es wird angenommen, daß sich in der äußersten Schicht der Probe die Konzentration 0 einstellt. Wie später gezeigt wird, kann man auch den umgekehrten Versuch machen, indem man im Außenraum einen hohen Zinkdampfdruck herstellt. Es wandert dann das Zink von außen in eine Kupfer- oder Messingprobe hinein. Die Methode läßt sich nur dann anwenden, wenn beide Partner sich in ihrem Dampfdruck bei der Diffusionstemperatur stark genug unterscheiden. Der diffundierende Stoff kann in der Gasphase auch als Verbindung vorliegen, aus der er in die Metalloberfläche eintritt. Dies trifft zu bei der Aufkohlung des Eisens mit Gasen und Dämpfen, wie z. B. CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> usw., ferner bei der Nitrierung des Eisens mit Ammoniak. Auch Chrom kann man nach G. Becker, E. Hertel und Cl. Kaster<sup>1</sup> aus CrCl<sub>2</sub> in Eisen diffundieren lassen. Die rechnerische Auswirkung der Versuche erfolgte allerdings nur im ersten Beispiel (Dunn) nach der Formel durch einfache Gewichtsbestimmung. Im Falle der Aufkohlung des Eisens bestimmte Iris Runge<sup>2</sup> die Leitfähigkeitsabnahme eines Eisendrahtes, in den Kohlenstoff von außen radial eindiffundiert war. Da die Leitfähigkeitsabnahme nahezu proportional der Kohlenstoffkonzentration ist, kann sie als Maß für die mittlere Konzentration verwendet werden. Es ist dabei gleichgültig, ob der Kohlenstoff im Eisendraht gleichmäßig verteilt oder ob ein Konzentrationsgefälle vorhanden ist. W. Seith und O. Kubaschewski<sup>3</sup> benutzten ebenfalls Leitfähigkeitsmessungen zur Konzentrationsbestimmung, allerdings in einer anderen Versuchsanordnung. Sie ließen den Kohlenstoff in der Längsrichtung des Drahtes diffundieren. Durch Aufsetzen von zwei Schneiden auf den stromdurchflossenen Draht wurde mit einer Thomson-Brücke die Leitfähigkeit einzelner kurzer, aufeinanderfolgender Längsabschnitte gemessen und so deren durchschnittlicher Kohlenstoffgehalt bestimmt. Die Auswertung geschah dann mit Hilfe der Stephan-Kawalkischen Tabellen. Eine weitere interessante Anordnung beschreiben S. Tanaka und C. Matano<sup>4</sup>. Durch abwechselnde elektrolytische Abscheidung von Cu und Au wird eine Folie hergestellt, die bei einer Dicke von 0,02 mm aus 73 Schichten besteht. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit wird bei mehreren Temperaturen zwischen 140° und 480° bestimmt.

<sup>1</sup> Becker, G., E. Hertel u. Cl. Kaster: Z. physik. Chem. A 177, 213 (1936).

<sup>2</sup> Runge, Iris: Z. anorg. Chem. 115, 293 (1921).

<sup>3</sup> Seith u. O. Kubaschewski: Z. Elektrochem. 41, 551 (1935).

<sup>4</sup> Tanaka, S. u. C. Matano: Mem. Coll. Engng., Kyoto A 13, 343 (1930).

Eine exakte Auswertung der Ergebnisse fehlt. Immerhin kann nach 1 h bei  $140^\circ$  schon ein sehr deutlicher Diffusionseffekt sichtbar gemacht werden. Wegen der Anwendbarkeit dünnster Schichten ließe sich dieses Verfahren sehr empfindlich gestalten.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten mit Hilfe von radioaktiven Stoffen ein. Während man sich noch vor wenigen Jahren auf die geringe Zahl der radioaktiven Atomarten, die in der Natur vorkommen, beschränken mußte, ist es heute möglich, von beinahe allen Elementen radioaktive Isotope herzustellen. Es steht also der Anwendung dieser Methoden, abgesehen von ihrer Kostspieligkeit, nichts im Wege. Die größte Bedeutung erlangt das Verfahren dadurch, daß es möglich ist, die Selbstdiffusion eines Metalls zu bestimmen, indem man ein radioaktives Isotop darin diffundieren läßt. Es ist dies eine Atomart, welche der des Grundmetalls in chemischer Hinsicht vollkommen identisch ist und sich außer in einer kleinen Differenz des Atomgewichtes nur durch ihre Radioaktivität von ersterer unterscheidet. Die radioaktive Strahlung erlaubt es, die Anwesenheit des aktiven Stoffes in der Probe oder Teilen derselben leicht quantitativ zu bestimmen. Man könnte deshalb z. B. so vorgehen, daß man eine Probe aus einem inaktiven Metall und eine, die mit dem, aktiven Isotop gleichmäßig durchsetzt ist, aneinandergrenzen läßt und erhitzt. Dann könnte man in Schichten zerteilen und in diesen, indem man sie unter ein Elektroskop bringt, quantitativ die Menge des diffundierten aktiven Stoffes bestimmen. Das Verfahren ist jedoch in dieser Form unzweckmäßig, da die Selbstdiffusion sehr langsam fortschreitet, so daß sehr lange Versuchszeiten erforderlich wären, die sich andererseits mit der meist beschränkten Lebensdauer der aktiven Elemente nicht erreichen lassen. Es gibt uns jedoch die Natur in der radioaktiven Strahlung selbst ein Mittel in die Hand, um die Diffusion in sehr dünnen Schichten zu bestimmen.

Wir wollen zunächst von der  $\alpha$ -Strahlung sprechen. Diese aus Heliumteilchen bestehende Strahlung hat z. B. in Blei eine streng begrenzte Reichweite von  $30 \mu$ , d. h. alle aktiven Atome, die tiefer als diese Entfernung im Inneren des Metallstückes sitzen, können keine Strahlung mehr nach außen senden. Man richtet deshalb den Diffusionsversuch so ein, daß man zunächst den aktiven Stoff etwa durch Kondensation aus der Gasphase auf die Oberfläche der Probe bringt und eindiffundieren läßt. Die Verteilung der Konzentration im Inneren ist dann durch die Diffusionsgesetze gegeben. Es handelt sich nun bei der Messung darum, vor und nach dem Versuch die Atome zu „zählen“, die auf der Oberfläche bzw. innerhalb einer Schicht von der Dicke der Reichweite sich befinden. Bei den ersten Versuchen von I. Groh und G. v. Hevesy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Groh, I. u. G. v. Hevesy: Ann. Physik **65**, 216 (1920).

und von Hevesy und Obrutschewa<sup>1</sup> hat man sich zu diesem Zweck der Szintillationsmethode bedient. Es werden dabei die Lichtblitze, die beim Auftreffen der  $\alpha$ -Strahlen auf einen ZnS-Schirm entstehen, mit einem Mikroskop gezählt. Mit diesem Verfahren konnte die Selbstdiffusion des Bleis bestimmt werden. Sie beträgt bei 300° etwa  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ . Für exaktere Messungen wurden zwei Methoden ausgearbeitet<sup>2</sup>, die zwei verschiedene Strahlenarten benutzten. Die erste verwendete  $\alpha$ -Teilchen, wie oben beschrieben. Gemessen wurde die  $\alpha$ -Aktivität, dadurch daß man die von ihnen verursachte Ionisation der Luft mit einem Elektroskop bestimmte. Kommt das  $\alpha$ -Teilchen aus dem Innern des Metalls und hat auf dem Weg zur Oberfläche schon einen Teil seiner Energie verloren, so ist seine ionisierende Wirkung geschwächt. Es werden in diesem Fall nicht nur die Teilchen, die tiefer als die Reichweite eindringen, nicht gezählt, sondern auch die zur Wirkung kommenden je nach ihrer Eindringungstiefe verschieden gewertet. Es kommt noch dazu, daß die Ionisationswirkung eines Teilchens nicht proportional dem im Elektroskop zurückgelegten Weg ist, sondern einer zwar bekannten, aber nur experimentell faßbaren Funktion folgt. Ferner

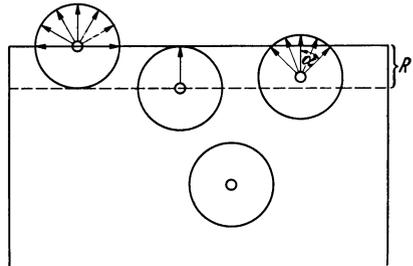


Abb. 21. Diffusion radioaktiver Stoffe mit beschränkter Strahlenreichweite von der Oberfläche ins Innere.

hängt die Wegstrecke, die ein  $\alpha$ -Strahl innerhalb des Metalls zurückzulegen hat, nicht nur von der Tiefe, in der er entsteht, sondern auch von seiner Richtung ab. Wir haben bisher stillschweigend angenommen, daß alle Teilchen, die innerhalb der Reichweite sitzen, ihre Strahlen nach außen senden können. Dies ist jedoch nicht der Fall, da alle Strahlungsrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Es kommen von der äußersten Fläche nur die Hälfte, von denen im Inneren nur ein Bruchteil zur Messung, der der Oberfläche der Kugelhaube mit dem Radius der Reichweite entspricht, die über die Oberfläche der Probe hinausragt (Abb. 21). In diesem Beispiel entledigte man sich der letzten Schwierigkeit dadurch, daß man vor das Elektroskop eine Lochblende setzte, die nur  $\alpha$ -Strahlen hindurchtreten ließ, welche nahezu senkrecht aus der Oberfläche austraten. Die Auswertung der Versuche wird durch Kombination der Diffusionsgleichungen mit der Funktion der Ionisation graphisch vorgenommen. Es ist noch zu erwähnen, daß bei Messungen an radioaktiven Präparaten, die zeitlich nicht zusammenfallen, der radioaktive Zerfall berücksichtigt werden muß. Die Methode der  $\alpha$ -Strahlen erlaubt unter Verwendung des Bleisotops ThB mit einer Halbwertszeit

<sup>1</sup> Hevesy, G. v. u. Obrutschewa: Nature (Lond.) 115, 674 (1925).

<sup>2</sup> Hevesy, G. v. u. W. Seith: Z. Physik 56, 790 (1929).

von 10,6 h Diffusionskonstanten bis zu  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> in wenigen Stunden zu bestimmen.

Die zweite Methode, die sich besonders bei Bleisalzen bewährt hat<sup>1</sup>, benutzt die  $\alpha$ -Rückstoßstrahlung. Diese kommen dadurch zustande, daß ein radioaktives Atom, welches ein  $\alpha$ -Teilchen ausschleudert, dabei selbst einen Rückstoß erfährt, der es in Luft 100  $\mu$  und in Blei 0,05  $\mu$  weit fortschleudert. Diese Rückstoßatome lassen sich auffangen und messen. Die Methode ist nicht ganz einfach zu handhaben, da bei Diffusionsmessungen mit so geringen Eindringungstiefen die Oberflächen der Proben vollkommen oxydfrei sein müssen. Es wurden deshalb im Hochvakuum Bleiekristalle hergestellt, die ohne mit Luft oder einem anderen Gas in Berührung zu kommen, in die Diffusionsapparatur überführt wurden, und auch dort nur mit sorgfältig gereinigtem Stickstoff in Berührung kamen<sup>2</sup>. Dafür hat man die Annehmlichkeit, daß alle Strahlen, die das Metall noch verlassen können, unabhängig von der Tiefe, aus der sie kommen, mit dem gleichen Gewicht in die Messung der Rückstoßaktivität eingehen. Die mathematische Auswertung ist von R. Fürth gegeben worden<sup>3</sup>.

Das Diffusionsproblem, das zunächst zu lösen ist, stellt sich folgendermaßen dar: In einem einfach unendlich ausgedehnten Raum ist an der einen Stirnseite der Stoff, dessen Diffusionskonstante bestimmt wird, in einer unendlich dünnen Schicht eingebracht. Die Diffusionsgleichung lautet dann für diesen Fall:

$$(13) \quad c_x = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \cdot t}} e^{-\frac{x^2}{4D \cdot t}}.$$

Die Konzentration in der Ausgangsfläche ist gleich 1 gesetzt.

Da nur die zwischen  $x = 0$  und  $x =$  Reichweite  $a$  liegenden Atome zur Beobachtung kommen, ist das Integral zu lösen,

$$(14) \quad A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{D \cdot t \cdot \pi}} e^{-\frac{x^2}{4D \cdot t}},$$

wenn die Aktivität vor der Diffusion (alle ThB-Atome auf der Oberfläche) gleich 1 und nach der Diffusion gleich  $A$  ist. Die Lösung ist

$$(15) \quad A = \psi \frac{a}{2\sqrt{D \cdot t}},$$

vorausgesetzt, daß wir nur Rückstoßatome messen, die senkrecht auf der Oberfläche auftreten. In Wirklichkeit messen wir alle Rückstoß-

<sup>1</sup> Hevesy, G. v. u. W. Seith: Z. Physik **56**, 790 (1929).

<sup>2</sup> Seith, W. u. A. Keil: Z. Metallkde. **25**, 104 (1933).

<sup>3</sup> Fürth, R.: Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. 7 Leipzig 1930.

teilchen, für die die Bedingung erfüllt ist:

$$(17) \quad \frac{x}{a} \geq \cos \alpha,$$

wo  $\alpha$  der Winkel zwischen dem Strahl und dem Lot auf der Oberfläche ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erhält man:

$$(18) \quad A = \psi(\xi) - \frac{1}{\xi \sqrt{\pi}} \cdot (1 - e^{\xi^2}).$$

$$(19) \quad \xi = \frac{a}{2\sqrt{Dt}}.$$

Man zeichnet sich diese Funktion auf und wertet die Meßergebnisse graphisch aus. Mit dieser Methode können Diffusionskonstanten bis  $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  innerhalb eines Tages bestimmt werden.

Radioaktive Methoden sind ferner von M. L. Wertenstein und H. Dobrowolska<sup>1</sup> zur Bestimmung der Diffusion von Polonium in Metallfolien benutzt. Dazu wurden die Folien auf der einen Seite mit Polonium aktiviert und nach dem Diffusionsversuch die Aktivität auf der anderen Seite durch Szintillationsmessungen bestimmt. Die Auswertung erfolgt nach ähnlichen Ansätzen, wie sie hier beschrieben sind.

Es wäre hier noch die Hahnsche Emaniermethode zu erwähnen. Sie beruht darauf, daß man die zu untersuchende Substanz mit einem radioaktiven Element (ThX) versetzt, aus welchem beim Zerfall Emanation entsteht. Die Emanation wird sich nun einen Weg ins Freie suchen und kann, da sie selbst radioaktiv ist, leicht gemessen werden. Die Methode wird meist verwandt, um die Oberfläche von Pulvern, die innere Oberfläche poröser Körper und ähnliches zu bestimmen. Sie kann aber auch dazu dienen, die Diffusionsgeschwindigkeit der Emanation in festen Substanzen zu bestimmen. Solche Versuche haben W. Seith und G. Kűpferle<sup>2</sup> an Blei angestellt. Gemessen wird die Emanationsmenge, die laufend aus der Oberfläche der Probe austritt. Die Auswertung erfolgt nach einer Formel von Fürth<sup>3</sup>. Sie lautet:

$$(20) \quad Q = \frac{m \cdot A \cdot C}{M \cdot \sqrt{\lambda}} \sqrt{D}.$$

$C$  ist die Konzentration des ThX im Blei,  $A$  und  $\lambda$  die Zerfallskonstanten von ThX und ThEm,  $M$  und  $m$  die dazugehörigen Atomgewichte und  $Q$  die in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit austretende Emanationsmenge. Da während der Untersuchung  $M$ ,  $m$ ,  $A$ ,  $\lambda$  und auch  $C$  seinen Wert nicht ändert, kann man setzen:  $D = \text{konst. } Q^2$ . In flüssigen Metallen hängt die Diffusion der Gase nicht sehr stark von ihrer Art

<sup>1</sup> Wertenstein, M. L. u. H. Dobrowolska: J. Physique et Radium 4, 324 (1923).

<sup>2</sup> Seith, W. u. G. Kűpferle: Z. Metallkde. 29, 218 (1937).

<sup>3</sup> Für die Übermittlung der Gleichung bin ich Herrn Prof. Fürth, Prag, zu Dank verpflichtet.

ab. Sie ist z. B. für Wasserstoff in flüssigem Blei bei  $400^\circ$  ungefähr  $2 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ . Dieser Wert wird auch für die Emanation angenommen und die Diffusionskonstante nach:

$$(21) \quad \frac{D_{x^\circ}}{D_{400^\circ}} = \frac{Q_{x^\circ}^2}{Q_{400^\circ}^2}$$

berechnet. Unberücksichtigt bleibt, daß auch Emanation durch Rückstoß ins Freie gelangt. Dieser Betrag kann jedoch nur bei kleinen Werten von  $D$ , also bei tiefen Temperaturen stören. Auf die Werte bei höherer Temperatur kann er keinen Einfluß haben, da er nicht temperaturabhängig ist. Die Diffusionskonstante der Emanation in Blei ist bei  $320^\circ$   $0,28 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ .

Ziemens<sup>1</sup> diskutiert ebenfalls die Möglichkeit einer Bestimmung der Diffusionskonstanten der Emanation aus dem Emaniervermögen und gibt Ansätze, mit denen man bei Pulvern, in deren Körner Radium gleichmäßig verteilt ist, die beiden Komponenten des Emaniervermögens, die auf Diffusion und die auf Rückstoß beruhen, trennen kann. Er schätzt dabei, daß man nach seiner Methode bis zu den extremen Werten von  $10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  oder  $10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  der Diffusionskonstanten herunter käme. Dem Verfahren wird jedoch auf dem Gebiet der Metalle wenig Bedeutung zukommen, weil nur die Diffusionskonstante von Emanation bestimmt werden kann. Ferner ist es E. Cremer<sup>2</sup> gelungen, die Selbstdiffusion in festem Wasserstoff bei  $11,8^\circ$  absolut festzustellen. Sie beträgt  $3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ . Sie wurde aus dem Reaktionsverlauf der ortho-para-Umwandlung des Wasserstoffs abgeleitet.

## 5. Einfache Versuchsanordnungen.

Es sollen in diesem Abschnitt einige Regeln angegeben werden, die bei der Ausführung von Diffusionsversuchen zu beachten sind. Es sind dabei zwei Gesichtspunkte zu unterscheiden. Entweder will man sich ein Bild davon machen, wie das Vordringen eines Metalls in einem Werkstoff im Verlaufe eines technischen Prozesses in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit vor sich geht, z. B. das Eindringen des Kohlenstoffes beim Zementieren eines bestimmten Stahles oder des Kupfers beim Erwärmen eines mit einer Aluminiumlegierung platierten Duraluminiumbleches. In diesem Falle wird man zum Versuch die Bedingungen des technischen Prozesses möglichst genau einhalten und auch das dort benutzte Material verwenden. Man verzichtet damit vielleicht auf eine genaue Definition der gewonnenen Werte, erhält jedoch für die Praxis direkt auswertbare Resultate, die man jedoch nicht auf anderen Versuchsbedingungen oder Materialien übertragen darf. Im zweiten Falle

<sup>1</sup> Ziemens: Z. Elektrochem. 44, 590 (1938).

<sup>2</sup> Cremer, E.: Z. physik. Chem. B 39, 445 (1938).

ist man bemüht, die wohldefinierte Diffusionskonstante eines Metalls in einem zweiten zu bestimmen. Hierzu wird man von reinsten Stoffen ausgehen und die Versuchsdauer und Temperatur genauestens festlegen. Die Wirkung dritter Legierungspartner und großer Konzentrationsunterschiede wird man zunächst ausschließen und später besonders untersuchen. Es sind bei dieser Forschungsart natürlich viel mehr Einzeluntersuchungen erforderlich, dafür beherrscht man am Ende nicht nur einen bestimmten Prozeß, sondern ein Feld, innerhalb dessen man sich die günstigsten Bedingungen aussuchen

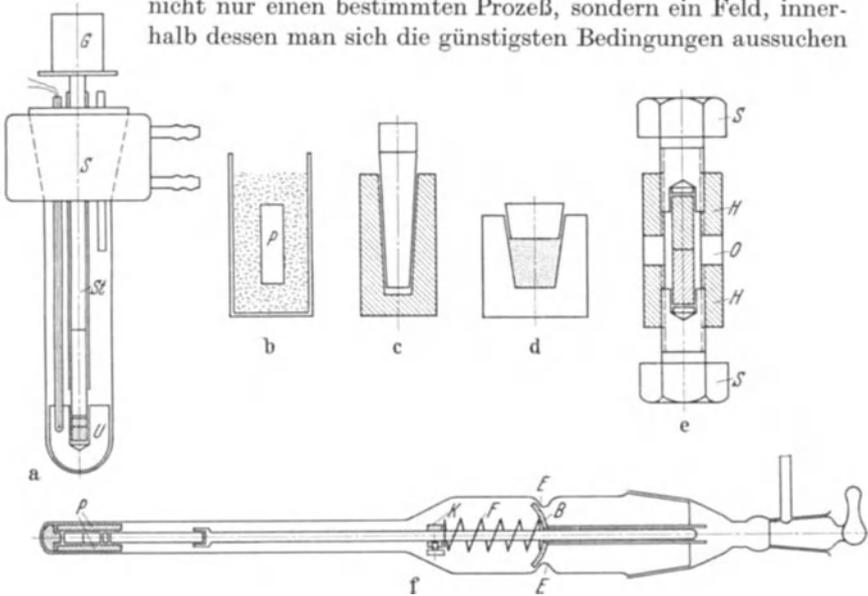


Abb. 22a bis f. Verschiedene experimentelle Anordnungen zur Ausführung von Diffusionsmessungen.

kann. Zur Vermeidung großer Konzentrationsunterschiede bringt man die beiden Metalle nicht in reiner Form miteinander in Berührung, sondern eine Probe des reinen Metalls *A* mit einem Mischkristall von *A* und *B*, der nur wenig *B* enthält, nicht nur damit keine intermetallischen Verbindungen auftreten können, sondern auch um die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion, die in der Nähe der Sättigungsgrenzen der Mischkristalle erheblich werden kann, vernachlässigen zu können. Das Entstehen neuer Phasen muß unbedingt vermieden werden.

Bei der praktischen Ausführung von einfachen Diffusionsmessungen ist besonders darauf zu achten, daß der Kontakt zwischen den beiden Teilen der Proben einwandfrei ist und nicht durch eine Oxydschicht beeinträchtigt wird. Abb. 22 zeigt einige bewährte Versuchsanordnungen. In Abb. 22b ist die Probe *P* in das Pulver des Spenders, d. h. der Legierung, die den diffundierenden Stoff abgibt, eingepackt und eingepreßt. Diese einfache Anordnung setzt voraus, daß während des

Versuches schädliche Gase fern gehalten werden. In manchen Fällen hat man mit der Zugabe von Ammoniumchlorid zum Metallpulver günstige Erfahrungen gemacht. Nach dem Versuch kann das Pulver unter Umständen zu einem kompakten Stück zusammengeschweißt sein, wird sich aber im allgemeinen gut von dem inneren Zylinder trennen lassen. Dieser wird nach dem Versuch wie früher beschrieben abgedreht und analysiert. Liegen beide Proben in Form von bearbeitbaren Stücken vor, so kann man sie, wie Abb. 22c zeigt, ineinandertreiben, ohne sie jedoch zu deformieren. Die Berührungsfläche ist dabei gut geschützt und die Proben werden sich beim Erhitzen verbinden. Das Abtrennen muß hier natürlich auch so geschehen, daß Kegelflächen abgedreht werden. Man läßt nach der Herstellung des Kegelstumpfes, wenn möglich den Support der Drehbank auf den Winkel eingestellt, um zur Analyse wieder streng parallel der ursprünglichen Fläche anschneiden zu können. Die Abb. 22d stellt eine Kombination beider Methoden dar.

Sollen als Proben zwei Zylinder mit ihren Stirnflächen aufeinander geschweißt werden, so geht man bei nicht zu hoch schmelzenden Metallen so vor, daß man die Zylinder in eine Hülse *H* bringt (Abb. 22e) und mit zwei Schrauben *S* aufeinanderpreßt. Zwischen Probe und Schraube legt man je ein Stückchen Glimmer. Die Hülse versieht man vorteilhafterweise mit einer seitlichen Öffnung, um die Grenzfläche kontrollieren zu können. Bei empfindlichen Metallen schmilzt man die ganze Anordnung im Vakuum ein. Häufig ist es auch möglich, die Proben vor dem eigentlichen Diffusionstempern bei etwas niedrigerer Temperatur in kurzer Zeit unter leichtem Druck in einer Apparatur wie Abb. 22a zusammenzuschweißen. Diese besteht aus einem größeren Fingertiegel, der in einem kühlbaren Schliff *S* eingekittet ist. Der Tiegel wird erhitzt und die Probe durch einen Stempel *St* auf dem ein geeignetes Gewicht *G* liegt, in die Unterlage *U* gepreßt. Die beiden schraffierten Zylinder, welche die Proben darstellen, schweißen dann zusammen und können in den Ofen zur Diffusionstemperung gebracht werden. Durch zwei Durchführungen des Schliffes können ein Thermoelement und ein Gaseinleitungsrohr eingesteckt werden.

Abb. 22f stellt noch eine Anordnung dar, bei der die Proben *P* unter Druck einer Feder *F* in einem evakuierten Rohr zur Diffusion gebracht werden können. Der weite Rohrteil besitzt zwei Eindrucksstellen *E*, hinter die zum Spannen der Feder ein Bajonettverschluß *B* geklemmt wird. Damit die Spannkraft der Feder nicht nachläßt, werden nur etwa zwei Drittel des dünnen Rohrteiles in einen waagrechten Röhrenofen eingeführt. Die Spannung der Feder muß sorgfältig ausprobiert und mit der Schraubklemme *K* eingestellt werden, da zwischen dem Druck, der ein sicheres Schweißen, und dem, der ein Deformieren der Probe herbeiführt, oft nur eine ganz geringe Toleranz bleibt. Will man sicher sein, daß das Vakuum in der Apparatur über längere Zeit

erhalten bleibt, so verwendet man zur Dichtung der Schiffe nicht Fett, sondern Picein. Schliff und Hahn werden mit Asbest und einigen Windungen Chrom-Nickel-Draht umgeben und vor dem Öffnen und Schließen gelinde erwärmt.

## 6. Ergebnisse experimenteller Bestimmungen.

Eisen. Die Diffusion von Zusätzen im Eisen, im besonderen die des Kohlenstoffs, nimmt wegen ihrer technischen Bedeutung in der Literatur einen verhältnismäßig breiten Raum ein. Die ersten Mitteilungen auf diesem Gebiet stammen von G. P. Royston<sup>1</sup> und von J. O. Arnold und A. M'William<sup>2</sup>. Letztere trieben Zylinder aus reinem Eisen in Bohrungen in Stahlproben ein und erhitzten diese im Vakuum. Aus ihren Ergebnissen schließen Arnold und M'William, daß es bewegliche und unbewegliche Legierungsbestandteile gäbe. Zu den ersten zählen sie Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Nickel, zu den unbeweglichen Chrom, Aluminium, Wolfram, Arsen und Kupfer. Diese Angaben sind zwar nur bedingt richtig, stellen jedoch schon die große

Zahlentafel 2. Kohlenstoff in Eisen.

	t°	D · 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> d <sup>-1</sup>	Beobachter
Gasf. Aufkohlungsmittel und Eisen	925	1000	I. Runge <sup>3</sup>
	925	2600	Tammann und Schönert <sup>4</sup>
	1000	17000	Schönert <sup>4</sup>
	1000	3600	Giolitti und Carnevalli <sup>5</sup>
	1100	9800	Giolitti und Tavanti <sup>5</sup>
	1000	9000	Giolitti und Tavanti <sup>5</sup>
	1100	10400	Giolitti und Tavanti <sup>5</sup>
	800	130	Bramley und Jinkings <sup>5</sup>
	850	130	Bramley und Jinkings <sup>5</sup>
	900	648	
	950	1020	
	1000	1730	
	1050	2420	
	1100	3880	
	925	935	Paschke und Hauttmann <sup>6</sup>
	1000	2330	
1100	6250		
1200	17700		
1250	24600		

Zahlentafel 3. Stickstoff in Eisen.

	t°	D · 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> d <sup>-1</sup>	Beobachter
Ammoniak und Eisen	550	185	Eilender und Meyer <sup>7</sup>
	800	104	Bramley und Turner <sup>8</sup>
	850	260	
	900	520	
	950	930	
	1000	1170	
	1050	2160	
	1100	3460	

<sup>1</sup> Royston, G. P.: Rev. Met. Mem. **11**, 752 (1897).

<sup>2</sup> Arnold, J. O. u. A. M'William: J. Iron Steel Inst. **1**, 85 (1899).

<sup>3</sup> Siehe I. Runge: Z. anorg. Chem. **115**, 293 (1921).

<sup>4</sup> Tammann, G. u. K. Schönert: Z. anorg. Chem. **122**, 27 (1922).

<sup>5</sup> Bramley, A. u. A. J. Jinkings: Iron Steel Inst. Carnegie Scol. Mem. **15**, 127 (1926); **15**, 155 (1926).

<sup>6</sup> Paschke, M. u. A. Hauttmann: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 305 (1935).

<sup>7</sup> Eilender, W. u. O. Meyer: Arch. Eisenhüttenw. **4**, 343 (1931).

<sup>8</sup> Bramley, A. u. G. Turner: Iron Steel Inst. Carnegie Scol. Mem. **17**, 23 (1928).

Beweglichkeit des Kohlenstoffes heraus. Eine weitere Annahme, daß nämlich Legierungsmolekeln, wie z. B.  $\text{Fe}_3\text{C}$ , diffundieren würden, konnte schon in der Diskussion der zitierten Arbeit durch J. E. Stead richtiggestellt werden. Er hatte durch ein Experiment festgestellt, daß beim Tempern sich berührender Eisen- und Stahlproben nicht das Karbid, sondern nur Kohlenstoff vom Stahl zum Eisen übergeht.

Zahlentafel 4. Verschiedene Legierungsbestandteile in Eisen.

	t°	D · 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> d <sup>-1</sup>	Beobachter
Aluminium	900	33	Ageev und Vher <sup>1</sup>
	1150	170	
Silizium	960	65	Fry <sup>2</sup>
	1150	125	
Zinn	950	8,4	Bannister und Jones <sup>3</sup>
	1000	17,2	
	1050	34	
	1100	66	
Phosphor	950	6,2	Bramley, Haywood, Cooper und Watts <sup>4</sup>
	1000	12,1	
	1040	22	
Sauerstoff	1000	6,5	Grube und Liebenwirth <sup>5</sup> Bardenhauer und Müller <sup>6</sup> Hicks <sup>7</sup> Bardenhauer und Müller <sup>6</sup> Fry <sup>2</sup> Paschke und Hauttmann <sup>8</sup> Grube und Schneider <sup>9</sup> Fry <sup>2</sup>
	Schwefel	950	
	1000	4,8	
	1050	6,0	
	1100	8,6	
	1150	11,2	
	Molybdän	1200	
Chrom	1150	5,9	
	1200	15—70	
	1300	190—460	
Mangan	960	2,6	
	1400	830	
Wolfram	1280	3,2	
	1330	21	
	1400	26	
Nickel	1200	0,8	

Die Zementation des Eisens mit Kohlenstoff ist Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen, die zum größten Teil der Feststellung der für die technische Verwendung dieses Verfahrens günstigen Bedingungen dienten. Auch die Bestimmung der Diffusionskonstanten wurde von einer Reihe von Forschern in Angriff genommen. Die älteste Methode von Arnold und M'William, die auch die theoretisch einwandfreieste ist, wurde dabei allerdings meist nicht angewendet, sondern bei- nahe immer die Aufkohlung mit gasförmigen Kohlenstoffverbindun-

gen ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind deshalb zum Teil der auftretenden Oberflächenreaktionen wegen, die von E. Doehlemann<sup>10</sup> eingehend untersucht sind, nicht ganz sicher. Sie sind in Zahlentafel 2 zu-

<sup>1</sup> Ageev, N. W. u. O. J. Vher: J. Inst. Met., Lond. 44, 83 (1930).

<sup>2</sup> Fry, A.: Stahl u. Eisen 43, 1039 (1923).

<sup>3</sup> Bannister, C. O. u. W. D. Jones: J. Iron Steel Inst. 124, 71 (1931).

<sup>4</sup> Bramley, A., F. W. Haywood, A. T. Coopers u. J. T. Watts: Trans. Faraday Soc. 31, 707 (1935).

<sup>5</sup> Grube, G. u. F. Liebenwirth: Z. anorg. Chem. 188, 274 (1930).

<sup>6</sup> Bardenhauer, P. u. R. Müller: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 1932, 295.

<sup>7</sup> Hicks, L. C.: Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. 113, 163 (1934).

<sup>8</sup> Paschke u. Hauttmann: Arch. Eisenhüttenw. 9, 305 (1935).

<sup>9</sup> Grube, G. u. K. Schneider: Z. anorg. Chem. 168, 17 (1927).

<sup>10</sup> Doehlemann, E.: Z. Elektrochem. 42, 561 (1936).

sammengestellt. Nur bei den zuletzt genannten Daten von Paschke und Hauttmann<sup>1</sup> sind Reaktionen an Phasengrenzflächen ausgeschaltet.

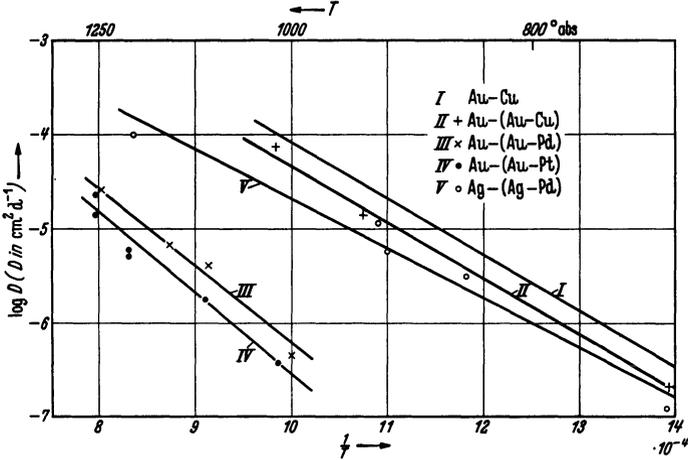


Abb. 23. Diffusion verschiedener Metalle in Gold und Silber. (Nach W. Jost.)

In Zahlentafel 3 folgen die Diffusionskonstanten von Stickstoff im Eisen. Die Nitrierung erfolgte dabei durch Ammoniak, so daß ebenfalls Randreaktionen nicht ausgeschlossen sind. Kohlenstoff und Stickstoff unterscheiden sich von allen anderen Stoffen, deren Diffusion im Eisen untersucht ist, durch ihre außerordentlich hohen Beweglichkeiten. Diese sind darin begründet, daß diese beiden Stoffe mit dem  $\gamma$ -Eisen Einlagerungsmischkristalle bilden. Sie können dadurch im Eisengitter wandern, ohne daß gleichzeitig ein Platzwechsel von Eisenatomen stattfinden muß. Alle übrigen Zusätze diffundieren als Substituenten auf Gitterplätzen wesentlich langsamer (Zahlentafel 4).

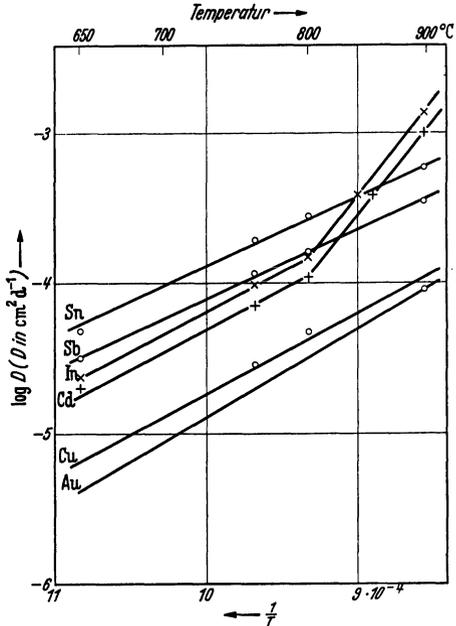


Abb. 24. Diffusion verschiedener Metalle in Silber.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten berechneten Ablösearbeiten weisen ebenfalls auf einen Unterschied in der

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 8, S. 38.

Festigkeit des Einbaues hin. Sie betragen für Kohlenstoff und Stickstoff 30000 cal/g-Atom und 31000 cal/g-Atom. Für Aluminium und Zinn sind sie wesentlich höher und werden zu 49000 bzw. 46100 cal/g-Atom angegeben.

Silber, Gold. Die Diffusion einiger Metalle in Silber und Gold wurde von W. Jost<sup>1</sup> untersucht. Als Spender dienten teils reine Metalle, teils Legierungen, die 90% des Grundmetalls enthielten. Die Ergebnisse

Zahlentafel 5. Verschiedene Metalle in Silber und Gold.

	$t^\circ$	$D$	Beobachter		$t^\circ$	$D$	Beobachter	
Kupfer in Gold	301	$1,3 \cdot 10^{-8}$	Jost <sup>2</sup>	Silber mit	444	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Seith und Peretti <sup>6</sup>	
	444	$3,5-4,6 \cdot 10^{-7}$		10% Palladium und	571	$3,2 \cdot 10^{-6}$		
	560	$8,1 \cdot 10^{-6}$		Silber	637	$6,0 \cdot 10^{-6}$		
	604	$1,2 \cdot 10^{-5}$			642	$1,0 \cdot 10^{-5}$		
	616	$1,9 \cdot 10^{-5}$			917	$1,0 \cdot 10^{-4}$		
Gold in Silber	491	$2,2-5,7 \cdot 10^{-12}$	Jost <sup>3</sup>	Silber mit	650	$2,2 \cdot 10^{-5}$		
	624	$0,6-1,2 \cdot 10^{-9}$		2 At.-%	760	$8,2 \cdot 10^{-5}$		
	717	$2,5-5,4 \cdot 10^{-8}$		Kadmium	800	$1,2 \cdot 10^{-4}$		
	729	$4,2 \cdot 10^{-8}$		Silber	850	$4,1 \cdot 10^{-4}$		
	858	$8,7 \cdot 10^{-7}$			895	$1,1 \cdot 10^{-3}$		
	861	$9,4 \cdot 10^{-7}$			Silber mit	650		$2,5 \cdot 10^{-5}$
	874	$9,4 \cdot 10^{-7}$			2 At.-% In-	760		$1,0 \cdot 10^{-4}$
	1040	$2,8 \cdot 10^{-5}$		Braune <sup>4</sup>	dium und	800		$1,6 \cdot 10^{-4}$
	1120	$5,5 \cdot 10^{-4}$			Silber	840		$4,1 \cdot 10^{-4}$
	443	$2,1 \cdot 10^{-7}$				895		$1,1 \cdot 10^{-3}$
Gold mit 10% Kupfer und Gold	648	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Jost <sup>5</sup> , nach einer graphischen Darstellung berechnet	Silber mit	650	$3,3 \cdot 10^{-5}$		
	870	$7,2 \cdot 10^{-6}$		2 At.-% Antimon und	760	$1,3 \cdot 10^{-5}$		
	970	$2,8 \cdot 10^{-5}$		Silber	800	$1,7 \cdot 10^{-4}$		
Gold mit 10% Platin und Gold	740	$4,1 \cdot 10^{-7}$			895	$3,7 \cdot 10^{-4}$		
	824	$1,9 \cdot 10^{-6}$			Silber mit	650		$5,4 \cdot 10^{-5}$
	927	$5,4 \cdot 10^{-6}$			2 At.-% Zinn	760	$2,0 \cdot 10^{-4}$	
	986	$1,5 \cdot 10^{-5}$			und Silber	800	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
Gold mit 10% Palladium und Gold	986	$2,4 \cdot 10^{-5}$			895	$6,3 \cdot 10^{-4}$		
	727	$5,0 \cdot 10^{-7}$			Silber mit	760	$3,1 \cdot 10^{-5}$	
	820	$4,5 \cdot 10^{-6}$			2 At.-%	800	$5,1 \cdot 10^{-5}$	
	870	$7,2 \cdot 10^{-6}$		Kupfer und	895	$8,1 \cdot 10^{-5}$		
	970	$2,8 \cdot 10^{-5}$		Silber				

werden in Form der Abb. 23 und durch eine Zusammenstellung in Zahlentafel 5 gegeben. Ausführliche Angaben macht W. Jost über die Diffusion von Gold in Silber, welche die früheren Messungen von Braune<sup>7</sup> ergänzen und bestätigen (Abb. 27). Die Diffusion einiger weiterer Metalle aus 2%igen Legierungen der Zusätze in Silber in reines Silber sind von Seith und Peretti<sup>6</sup> gemessen (Zahlentafel 5). In

<sup>1</sup> Jost, W.: Z. physik. Chem. B 9, 73 (1930); 21, 158 (1933).

<sup>2</sup> Jost, W.: Z. physik. Chem. B 16, 123 (1932).

<sup>3</sup> Jost, W.: Z. physik. Chem. B 9, 73 (1930).

<sup>4</sup> Braune, H.: Z. physik. Chem. A 110, 147 (1924).

<sup>5</sup> Jost, W.: Z. physik. Chem. B 21, 158 (1933).

<sup>6</sup> Seith, W. u. E. Peretti: Z. Elektrochem. 42, 570 (1936).

<sup>7</sup> Braune: Z. physik. Chem. 110, 147 (1924).

Abb. 24 sind die Ergebnisse aufgezeichnet. Die auffallend starke Temperaturabhängigkeit bei Indium und Kadmium bei hohen Temperaturen, die von Seith und Peretti auf die hohen Dampfdrucke dieser Metalle zurückgeführt und nicht mit Bestimmtheit als reell angesehen wurden, haben sich bei Messungen von W. S. Bugakow und B. Ssirotkin<sup>1</sup> ebenfalls wiedergefunden, obwohl bei ihrer Versuchsanordnung eine Störung durch einen hohen Dampfdruck nicht zu erwarten ist. Es sind hier noch einige radioaktive Messungen von Wertenstein und Dobrowolska<sup>2</sup> zu nennen: Polonium in Silber bei  $470^\circ 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  und RaB-C in Gold, Silber und Platin etwa  $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ .

Mit Hilfe künstlicher Radioaktivität ist es Sagrubskij<sup>3</sup> gelungen, die Selbstdiffusion des Goldes zu bestimmen. Es werden folgende Werte angegeben:  $800^\circ 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ ,  $850^\circ 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  und bei  $1000^\circ 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ .

Zahlentafel 6. Einige Metalle in Kupfer.

	$t^\circ$	$D$	Beobachter		$t^\circ$	$D$	Beobachter
Gold	400	$3,7-6,2 \cdot 10^{-8}$	Matano <sup>4</sup>	Aluminium	500	$1,5 \cdot 10^{-7}$	Matano <sup>4</sup>
	510	$2,5 \cdot 10^{-7}$			650	$3,0 \cdot 10^{-6}$	
	650	$2,2 \cdot 10^{-6}$		850	$1,9 \cdot 10^{-4}$		
	700	$4,2 \cdot 10^{-6}$		Zinn	400	$4,1 \cdot 10^{-8}$	
	850	$2,5 \cdot 10^{-5}$			500	$5,8 \cdot 10^{-7}$	
Platin	970	$1,2 \cdot 10^{-4}$		Mangan	650	$6,0 \cdot 10^{-6}$	
	490	$5,0 \cdot 10^{-8}$			760	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
	880	$3,9 \cdot 10^{-7}$			850	$3,4 \cdot 10^{-4}$	
	700	$1,1 \cdot 10^{-6}$			400	$1,7 \cdot 10^{-8}$	
	850	$3,0 \cdot 10^{-6}$			500	$8,2 \cdot 10^{-8} \cdot 31$	
alladium	960	$9,5-20 \cdot 10^{-6}$		Nickel	650	$3,2 \cdot 10^{-6}$	
	490	$7,8 \cdot 10^{-8}$			850	$1,1 \cdot 10^{-5}$	
	580	$2,7 \cdot 10^{-7}$			950	$5,6 \cdot 10^{-5}$	
	700	$1,1 \cdot 10^{-6}$			550	$6,1 \cdot 10^{-8}$	
	866	$1,1 \cdot 10^{-5}$			650	$3,7 \cdot 10^{-7}$	
Zink	950	$2,2-2,5 \cdot 10^{-5}$			700	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
	360	$8,3 \cdot 10^{-8}$			890	$1,9 \cdot 10^{-5}$	
	500	$6,8 \cdot 10^{-7}$			950	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	650	$4,9 \cdot 10^{-6}$					
	880	$4,8 \cdot 10^{-5}$					

Weitere Untersuchungen über die Diffusion von Zink in Messing führten W. Köhler<sup>5</sup> und C. Kirkendall, H. Thomassen und Cl. Upthegrove<sup>6</sup> aus.

<sup>1</sup> Bugakow, W. S. u. B. Ssirotkin: J. techn. Phys. russ. 7, 1577 (1937).

<sup>2</sup> Wertenstein u. Dobrowolska: J. Physique et Radium 4, 324 (1923).

<sup>3</sup> Sagrubskij: Phys. Z. Sowjet. 12, 118 (1937).

<sup>4</sup> Matano, C.: Japan. J. Phys. 9, 41 (1934).

<sup>5</sup> Köhler, W.: Zbl. Hütten- u. Walzwerke 31, 650 (1928).

<sup>6</sup> Kirkendall, C., L. Thomassen u. Cl. Upthegrove: Metals Techn. 5, 967 (1938).

Zahlentafel 7. Diffusion in Pb.

	$t^\circ$	$D$	Beobachter		$t^\circ$	$D$	
ThB in Pb	165	$6 \cdot 10^{-11}$	G. V. Hevesy <sup>1</sup>	ThB in Pb	238	$7,3 \cdot 10^{-7}$	S
	260	$6 \cdot 10^{-7}$			245	$6,6 \cdot 10^{-7}$	
	324	$1,4 \cdot 10^{-4}$			245	$9,6 \cdot 10^{-7}$	
ThB in Tl	285	$2 \cdot 10^{-5}$	Roberts-Austen <sup>2</sup>	254	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Pv	
Au in Pb	200	$7,5 \cdot 10^{-3}$		258	$1,1 \cdot 10^{-6}$		
	100	$2 \cdot 10^{-4}$	R A	259	$3,4 \cdot 10^{-6}$	P	
	113	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Orstrand-Dewey <sup>3</sup>	263	$2,3 \cdot 10^{-6}$		
			OD	270	$4,6 \cdot 10^{-6}$		
	148	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Seith-Etzold <sup>4</sup>	275	$6,0 \cdot 10^{-6}$	S	
			SE	290	$7,2 \cdot 10^{-5}$		
	150	$4,3 \cdot 10^{-3}$	SE	312	$1,6 \cdot 10^{-5}$	P	
	154	$2,5 \cdot 10^{-3}$	OD	317	$2,8 \cdot 10^{-5}$		
	165	$5 \cdot 10^{-3}$	SE	322	$2,4 \cdot 10^{-5}$	S	
	190	$6 \cdot 10^{-3}$	RA	324	$4,8 \cdot 10^{-5}$		
	197	$7,6 \cdot 10^{-3}$	SE	Ag in Pb	220	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
	200	$7,5 \cdot 10^{-3}$	OD	245	$2,7 \cdot 10^{-3}$		
	206	$2,3 \cdot 10^{-2}$	RA	265	$4,7 \cdot 10^{-3}$		
	210	$2,2 \cdot 10^{-2}$	SE	285	$7,9 \cdot 10^{-3}$		
	228	$3,5 \cdot 10^{-2}$	SE	Bi u. Pb	220	$4,2 \cdot 10^{-6}$	
	240	$3,8 \cdot 10^{-2}$	SE	265	$2,0 \cdot 10^{-5}$		
	256	$2,8 \cdot 10^{-2}$	RA	285	$3,8 \cdot 10^{-5}$		
	253	$3,3 \cdot 10^{-2}$	SE	Tl in Pb	220	$2,4 \cdot 10^{-6}$	
	262	$7,3 \cdot 10^{-2}$	SE	265	$1,3 \cdot 10^{-5}$		
	300	$1,3 \cdot 10^{-1}$	SE	285	$2,7 \cdot 10^{-5}$		
ThB in Pb	182	$4,1 \cdot 10^{-8}$	Seith	Sn in Pb	245	$2,7 \cdot 10^{-6}$	
	196	$5,7 \cdot 10^{-8}$		265	$6,0 \cdot 10^{-6}$		
	196	$4,1 \cdot 10^{-8}$	verformt = v	285	$1,4 \cdot 10^{-5}$		
	207	$8,2 \cdot 10^{-8}$	Polikristall = P	Cd in Pb	167	$4,0 \cdot 10^{-6}$	
	217	$2,9 \cdot 10^{-7}$	Pv	200	$1,2 \cdot 10^{-5}$		
	222	$2,5 \cdot 10^{-7}$	aus der Schmelze	252	$7,5 \cdot 10^{-5}$		
			= S	Ni in Pb	252	$3 \cdot 10^{-6}$	
	233	$4,6 \cdot 10^{-7}$	v	258	$2 \cdot 10^{-5}$		
	237	$6,8 \cdot 10^{-7}$	v	320	$3 \cdot 10^{-5}$		

Kupfer. Die Diffusion von Gold, Platin, Palladium, Zink, Aluminium, Zinn, Mangan und Nickel in Kupfer wurde von Matano<sup>5</sup> untersucht. Die Ergebnisse finden sich in Zahlentafel 6. Die Ergebnisse können nur als Anhaltspunkte benutzt werden. Bei den Versuchen, die an dünnen Schichten ausgeführt wurden, und die Konzentration an der zunächst unlegierten Rückseite bestimmt wurde, ergaben Werte, die bei zunehmender Versuchsdauer abnahmen. Matano führt dies auf die Wirkung der gleichzeitig vor sich gehenden Rekristallisation zurück. Der Effekt läßt sich jedoch auch als eine Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion deuten, wie sie R. Mehl bei Kupferlegierungen beobachtet hat, und die später noch beschrieben wird.

<sup>1</sup> Hevesy, G. V.: Nature (Lond.) 115, 674 (1925).

<sup>2</sup> Roberts-Austen, W. C.: Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A 187, 404 (1896).

<sup>3</sup> Orstrand, van C. E. u. F. P. Dewey: U. S. Geol. Surv. Paper 956 (1915).

<sup>4</sup> Seith, W. u. H. Etzold: Z. Elektrochem. 40, 829 (1934); 41 (1935).

<sup>5</sup> Matano: Japan. J. Phys. 9, 41 (1934).

Zahlentafel 8. Konstante der Temperaturabhängigkeit.

	A	Q	Beobachter
C in Fe	$4,2 \cdot 10^4$	36600	Paschke und Hautmann
N in Fe		31000	Bramley
Al in Fe		44000	Ageev und Vher
Sn in Fe		46000	Bannister und Jones
P in Fe		46100	Bramley, Haywood, Cooper und Watts
S in Fe		26700	Bramley, Haywood, Cooper und Watts
Cr in Fe		13500	Bardenhauer und Müller
Cu in Au	50	27400	Jost
Pd in Au	96	37400	
Pt in Au	107	39000	
Au in Ag	46	29800	
Pd in Ag	0,55	20200	
Cd in Ag	4,18	22350	Seith und Peretti
In in Ag	6,3	24400	
Sn in Ag	6,75	21400	
Sb in Ag	4,58	21700	
Cu in Ag	5,13	24800	
Al in Cu	620	39200	Matano
Mn in Cu	0,62	23200	
Ni in Cu	5,62	29800	
Zn in Cu	0,26	19700	
Pd in Cu	0,138	21900	
Pd in Cu getempert	1,58	27400	
Sn in Cu	355	31200	
Sn in Cu getempert	2140	40000	
Pt in Cu	0,087	21900	
Au in Cu	0,59	22500	
Pb in Pb	$5,8 \cdot 10^5$	28000	Seith und Mitarbeiter
Sn in Pb	$3,5 \cdot 10^5$	26200	
Tl in Pb	$2,2 \cdot 10^3$	19400	
Bi in Pb	$1,6 \cdot 10^3$	18400	
Hg in Pb	$3,0 \cdot 10^4$	19000	
Cd in Pb	$1,6 \cdot 10^3$	15400	
Ag in Pb	$6,5 \cdot 10^3$	15200	
Au in Pb	$3,0 \cdot 10^4$	14000	
Cu in Ni	$9,0 \cdot 10^1$	35500	Matano
Mo in W Einkr.	$5,4 \cdot 10^1$	80500	van Liempt
Th in W	$3,3 \cdot 10^4$	90500	Dushman und Langmuir
Au in Au	$7,94 \cdot 10^5$	62900	Sagrubskij

Blei. Die Diffusion von Metallen in Blei ist vom Verfasser als Grundlage einer Reihe von Untersuchungen gewählt worden, weil es gelingt, durch Anwendung von radioaktiven Indikatoren die Selbstdiffusion im Blei zu bestimmen. Zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Fremdmetallen in Blei wurden diese als 2%ige Bleilegierungen auf die Stirnseite von Bleizylindern aufgegossen oder aufgeschweißt. Silber und Gold kamen infolge ihrer geringen Löslichkeit in kleineren Konzentrationen zur Anwendung. Zahlentafel 7 gibt einen Überblick über die

Ergebnisse. Die Diffusion von Gold in Blei war schon früher von Roberts-Austen und von Orstrand und Dewey gemessen worden. Die Ergebnisse stehen miteinander und mit den unsrigen in Einklang.

Leichtmetalle. Die Diffusion einer Reihe von Metallen in Aluminium und Magnesium ist von technischem Interesse. Es liegen bis jetzt

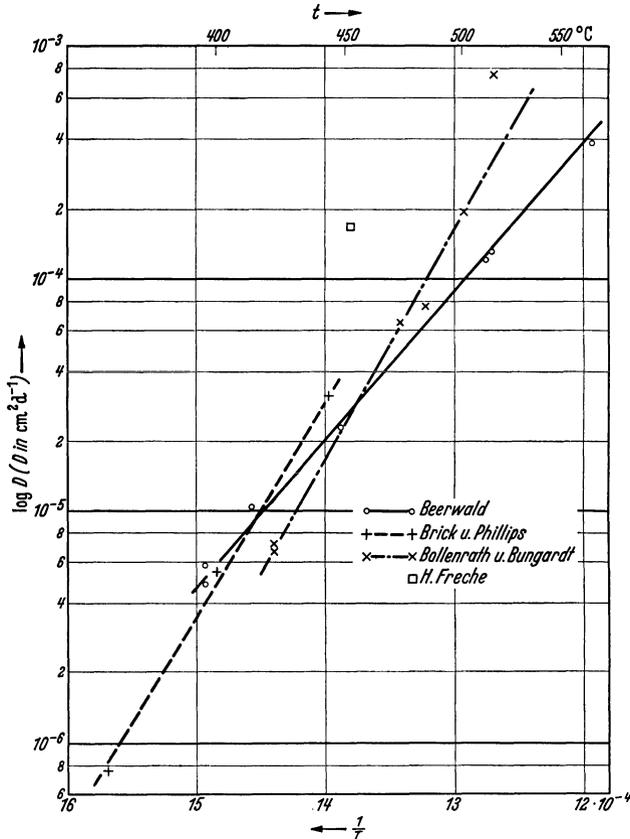


Abb. 25. Diffusion von Magnesium in Aluminium nach verschiedenen Beobachtern.

erst eine kleine Anzahl von Beobachtungen vor (Abb. 25 u. 26). Die Diffusion von Magnesium in Aluminium ist von Brick und Phillips<sup>1</sup>, von Freche<sup>2</sup>, von Bungardt und Bollenrath<sup>3</sup> und von Beerwald<sup>4</sup> untersucht. Die Methode von Brick und Phillips ist bereits beschrieben. Bollenrath und Bungardt benutzten eine Anordnung, wie sie Abb. 22 d zeigt und Beerwald arbeitete mit der Apparatur Abb. 22f. Die Er-

<sup>1</sup> Brick, R. M. u. A. Phillips: Trans. A. I. M. E. Techn. Publ. **1937**, 781.

<sup>2</sup> Freche, H. R.: Trans. A. I. M. E. Techn. Publ. **1936**, 714.

<sup>3</sup> Bungardt, W. u. F. Bollenrath: Z. Metallkde. **30**, 377 (1938).

<sup>4</sup> Beerwald, A.: Z. Elektrochem. **45** (1939).

gebnisse dieser Messungen sind in Abb. 25 zum Vergleich zusammengestellt. Während zwischen 400 und 500° eine leidliche Übereinstimmung herrscht, differieren die Meßergebnisse bei höheren und tieferen Temperaturen sehr, so daß für die Temperaturabhängigkeit sehr verschiedene Werte erhalten werden. Eine Erklärung dieser Tatsache kann noch nicht gegeben werden. Die Schwierigkeit solcher Versuche wegen der leichten Oxydierbarkeit der Proben und der verschiedene Reinheitsgrad der verwendeten Metalle dürften dabei wohl eine gewisse Rolle spielen.

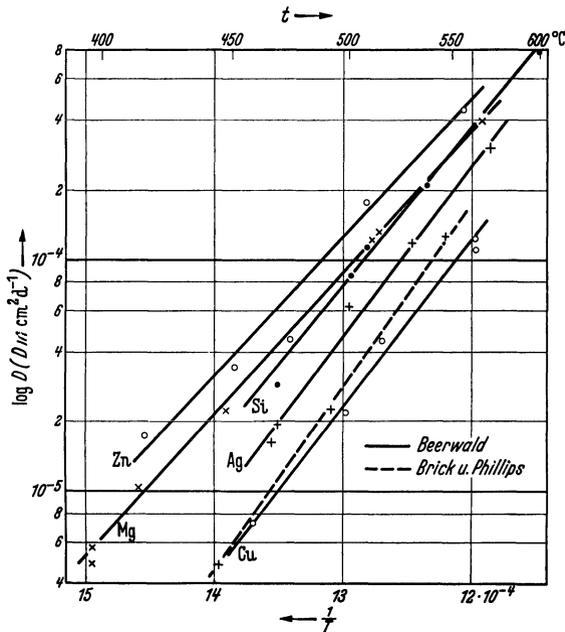


Abb. 26. Diffusion verschiedener Metalle in Aluminium.

Beerwald hat ferner die Diffusion von Kupfer, Silber, Silizium und Zinn in Aluminium untersucht. In Abb. 26 sind seine Ergebnisse neben denen, die Brick und Phillips am System Aluminium-Kupfer gewannen, eingezeichnet.

## 7. Die Temperaturabhängigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten hängt eng mit dem Mechanismus der Platzwechselforgänge zusammen. So wurden auch von dieser Seite her zahlreiche Versuche unternommen, Einblick in die Natur der Diffusionsvorgänge zu erhalten.

Die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Temperatur läßt sich in allen bekannten Fällen durch eine Gleichung von folgender Form

darstellen:

$$(1) \quad D = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

Darin sind  $A$  und  $B$  temperaturabhängige Konstante. Die Gleichung wird auch häufig in Anlehnung an die Gleichung von Arrhenius für chemische Reaktionen geschrieben:

$$(2) \quad D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Hier ist  $R$  die Gaskonstante und  $Q$  eine Energiegröße, die als Ablösungsenergie oder Auflockerungswärme bezeichnet wird und der Aktivierungs-

wärme bei der chemischen Reaktion analog ist. Im folgenden werden wir diese Funktion gelegentlich auf eine einfachere Weise schreiben:

$$(3) \quad D = A \exp - \frac{Q}{RT}.$$

Durch Logarithmieren der Gleichung erhält man:

$$(4) \quad \log \text{nat } D = \log \text{nat } A - \frac{Q}{RT}$$

oder

$$(5) \quad \log_{10} D = \log_{10} A - \frac{Q}{RT} \cdot 0,4343.$$

Trägt man in eine graphische Darstellung als Abszissen die Kehrwerte der absoluten Temperaturen und als Ordinaten die Logarithmen der Diffusionskonstanten ein, so erhält

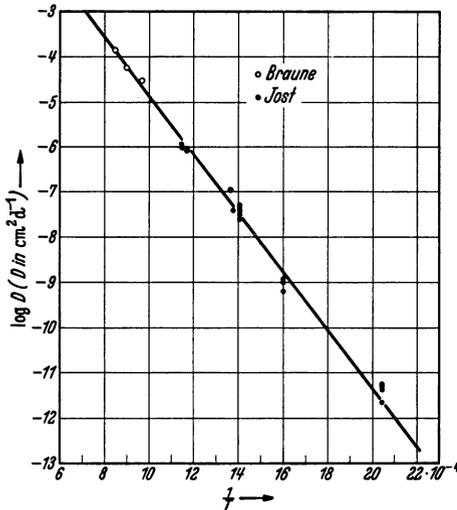


Abb. 27. Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Au in Ag.

man eine gerade Linie, wie sie z. B. in Abb. 27 für die Diffusion des Goldes im Silber zu sehen ist. Die Zeichnung entspricht der Gleichung

$$(6) \quad D = 46 \cdot e^{-\frac{29800}{RT}} = 46 \exp - \frac{29800}{RT} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}.$$

Die Gaskonstante von 1,987 cal/g-Atom ist nahezu gleich 2 cal/g-Atom, so daß die manchmal angegebenen Werte von  $B$  etwa die halbe Ablösearbeit darstellen.

Für die Selbstdiffusion des Bleis gilt z. B.:

$$(7) \quad D = 5,76 \exp - \frac{27870}{RT} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}.$$

Die Ablösearbeit von 27870 cal/g-Atom ordnet sich in die übrigen Energiegrößen des festen Bleis folgendermaßen ein:

Schmelzwärme . . . . .	1100 cal/g-Atom
Energieinhalt am Schmelzpunkt . . . . .	3500 cal/g-Atom
Ablösearbeit . . . . .	27900 cal/g-Atom
Verdampfungswärme . . . . .	36200 cal/g-Atom.

Es ist auffallend, und für das folgende wesentlich daß die Ablösearbeit sehr viel größer ist als die Schmelzwärme, aber immer noch kleiner bleibt als die Verdampfungswärme.

Die Ablösearbeit bestimmt man mit der Temperaturfunktion aus zwei Messungen bei verschiedener Temperatur, da es einstweilen nicht möglich ist, sie aus irgendwelchen anderen Daten herzuleiten. Über die Bedeutung der Konstanten  $A$ , die man auch als Aktionskonstante bezeichnet, kann noch nichts ausgesagt werden. Die Größen der Werte von  $A$  und  $Q$  sind für eine Reihe von Fällen in Zahlentafel 8 zusammengestellt.

S. Dushman<sup>1</sup> hat eine halbempirische Gleichung für die monomolekulare Reaktion aufgestellt:

$$(8) \quad K = \frac{Q}{N \cdot h} e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

In dieser Gleichung bedeutet  $K$  die Reaktionskonstante,  $N$  die Loschmidtsche Zahl und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum. Sie wurde nun auf den Diffusionsvorgang übertragen<sup>2</sup>, unter der Voraussetzung, daß die Diffusion ebenfalls als Reaktion erster Ordnung aufgefaßt werden kann. Die Diffusionskonstante wird aus dem Atomabstand  $d$ , als der Sprungweite bei einem Elementarvorgang, und der Wahrscheinlichkeit  $K \cdot dt$ , mit der ein solcher Übergang zwischen den betrachteten Ebenen eintritt, hergeleitet.

$$(9) \quad D = d^2 \cdot K.$$

Eingesetzt in Gleichung (8) ergibt

$$(10) \quad D = \frac{Q \cdot d^2}{N \cdot h} e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

$$(11) \quad \log D = \log Q - 0,434 \frac{Q}{R \cdot T} + 2 \cdot \log d - \log N - \log h.$$

Mit dieser Gleichung kann man aus einem einzigen Meßwert der Diffusionskonstanten den Verlauf der  $\log D - 1/T$ -Kurve und damit auch die Ablösearbeit  $Q$  berechnen. Die Auflösung nach  $Q$  muß durch Probieren erfolgen. Wendet man diese Rechnung auf das Beispiel der Selbstdiffusion des Bleis an und setzt  $d = a$  der Länge der Kante des Elementarwürfels, so erhält man z. B. für

$$\begin{aligned} D &= 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1} = 1,85 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ T &= 574^\circ \text{ abs.} \quad d = a = 4,93 \text{ \AA} = 4,93 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ N &= 6,06 \cdot 10^{23} \quad h = 1,58 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \quad R = 1,987 \text{ cal/g-Atom} \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Dushman, S.: J. amer. chem. Soc. 43, 397 (1921).

<sup>2</sup> Physic. Rev. 20, 113 (1922).

Gleichung (11) erfüllt, wenn für  $Q$  der Wert 26570 cal/g-Atom eingesetzt wird. Aus der experimentellen Kurve der Temperaturabhängigkeit berechnet man dagegen  $Q$  zu 27900 cal/g-Atom. Die Ergebnisse weichen nicht sehr voneinander ab, wie man aus Abb. 28 sehen kann. Setzte man für  $d$  die halbe Flächendiagonale  $\frac{a}{2}\sqrt{2}$  oder die Raumdiagonale des Elementarwürfels, so erhielte man Werte für  $Q$ , die sich nur wenig unterscheiden. Die Differenzen sind so gering, daß das Experiment nicht die Genauigkeit erreicht, um über den Mechanismus zu

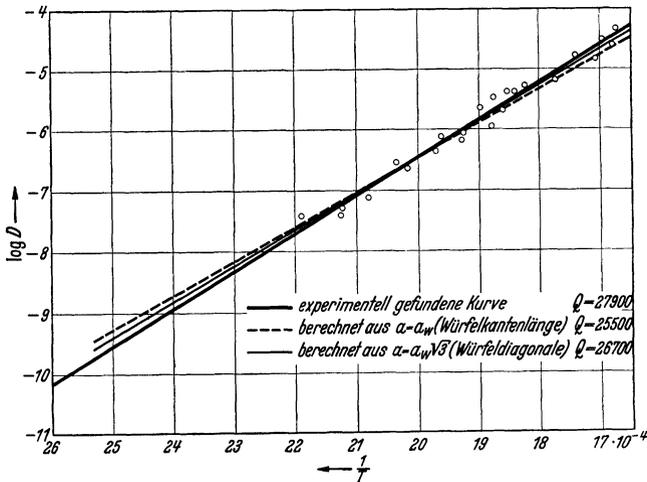


Abb. 28. Temperaturabhängigkeit beobachtet und berechnet

entscheiden. Die Gültigkeit der Gleichung vorausgesetzt, erschiene der Platzwechsel längs der Würfeldiagonale am wahrscheinlichsten. Man kann auch den umgekehrten Weg gehen und aus der experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeit die Sprungweite  $d$  berechnen. Man erhält einen Wert, der wenig größer als die Länge der Würfeldiagonale ist. Interessant ist nun, daß nicht nur die Selbstdiffusion diesem einfachen Gesetze folgt, sondern daß auch die außerordentlich raschen Diffusionsbewegungen der Gold- und Silberatome im Blei diesem Gesetz annähernd entsprechen. Man erhält bei der Auswertung der Gleichung (11) ebenfalls Sprungweiten die in den Dimensionen der Gitterkonstanten liegen. Es ist wohl erlaubt, daraus zu schließen, daß die rasche Diffusion auf der geringen Ablösearbeit beruht und nicht etwa darauf zurückgeführt werden kann, daß ein einmal abgelöstes Atom einen längeren Weg im Gitter zurücklegt, ehe es wieder eingebaut wird. In der Zahlentafel 9 sind eine Reihe von Beispielen für die Gültigkeit und das gelegentliche Versagen der Gleichung zusammengestellt.

Da die Wärmeschwingungen für den Platzwechsel bei der Diffusion von ausschlaggebender Bedeutung sein müssen, hat H. Braune<sup>1</sup> versucht, diese zur Ableitung der Temperaturfunktion der Diffusionskonstanten heranzuziehen. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, daß nur diejenigen Atome einen Platzwechsel ausführen können, die einen gewissen Mindestenergiebetrag  $E$  besitzen. Die Zahl dieser Atome als Bruchteil der Gesamtzahl ist:

$$(12) \quad \frac{dN}{N} = e^{-\frac{E}{k \cdot T}}.$$

Die Diffusionsgröße ist dann dieser Größe proportional, so daß wir die bekannte Gleichung erhalten:

$$(13) \quad D = A e^{-\frac{E}{k \cdot T}} = A e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}.$$

Die Theorie des Schmelzvorganges von Lindemann<sup>2</sup> besagt, daß das Gitter dadurch instabil wird, daß die mittlere Amplitude der Atomschwin-

gungen einen bestimmten Wert erreicht hat. Die Amplitude, welche der Platzwechselenergie entspricht, soll zu dieser in einem einfachen Verhältnis stehen.

$$(14) \quad r_0 = b \cdot r_s.$$

Es wird ferner gesetzt:

$$(15) \quad E = a^2 \cdot r_0^2.$$

Beim Schmelzpunkt ist der Energieinhalt gegeben durch:

$$(16) \quad a^2 \cdot r_s^2 = 3 k T_s,$$

$$(17) \quad a^2 = \frac{3 k T_s}{r_s^2} = \frac{3 b^2 h T_s}{r_0^2},$$

$$(18) \quad \frac{E}{h} = \frac{Q}{R} = 3 b^2 T_s,$$

$$(18a) \quad D = C \cdot e^{-3 b^2 \frac{T_s}{T}}.$$

Es wird angenommen, daß  $b$  für die einzelnen Stoffe nicht allzu verschiedene Werte annimmt. Die Vorstellungen von Braune sind nicht weiter

Zahlentafel 9. (Nach Mehl.)

Grundstoff	Zusatz	Experimentell	Berechnend
Cu	Zn (9,58 %)	41,700	41,700
	Zn (29,08 %)	41,700	38,000
	Sn (10 %)	40,200	40,000
Pb	Pb	27,900	26,570
	Sn	24,000	23,200
	Tl	21,000	22,380
	Bi	18,600	21,900
	Cd	18,000	19,970
	Ag	15,200	15,700
	Au	13,000	13,300
Ag	Au	29,800	28,000
	W	Th	94,000
Fe	Th	94,450	118,200
	U	100,000	100,500
	Ce	83,000	82,700
	Zr	78,000	77,400
	Yt	68,000	70,100
	N	34,600	38,100
	C	36,000	36,700

<sup>1</sup> Braune, H.: Z. physik. Chem. 110, 147 (1924).

<sup>2</sup> Lindemann: Physik. Z. 11, 609 (1910).

auf ihre Gültigkeit untersucht. Sie stellen jedoch einen wertvollen Beitrag für die weitere Entwicklung dieser Fragen dar. Eine Proportionalität von  $Q$  und  $T_s$ , wie sie hier gefordert wird, ist in vielen Fällen aufgefunden worden (s. S. 52).

Einen weiteren Beitrag gibt J. A. M. van Liempt<sup>1</sup>, der von ganz ähnlichen Voraussetzungen ausgeht. Er gelangt zu der Gleichung:

$$(19) \quad D = \frac{\pi d^2 \nu}{6} e^{-\frac{3b^2 T_s}{T}}.$$

In die Gleichung geht der Atomabstand  $d$ , die charakteristische Atomfrequenz  $\nu$ , die Konstante  $b$ , die schon in Gleichung (14) auftritt, ein, ebenso die Schmelztemperatur  $T_s$ , da auch hier auf die Vorstellungen von Lindemann zurückgegriffen wird.

Nach einer Gleichung für die monomolekulare Reaktion von M. Polanyi und E. Wigner<sup>2</sup> würde sich eine ähnliche Form der Gleichung ergeben

$$(19a) \quad D = \frac{2\nu Q d^2}{R T} e^{-\frac{Q}{R T}}.$$

In dieser Gleichung ist die sonst temperaturunabhängige Konstante  $A$  durch ein temperaturabhängiges Glied ersetzt. Die Wirkung ist jedoch nicht ins Gewicht fallend, da der Einfluß von  $T$  in Exponenten stark überwiegt.

J. Frenkel<sup>3</sup> führt in diese Betrachtungen eine neue Vorstellung ein. Der Platzwechsel soll danach so vor sich gehen, daß ein Atom von einem Gitterplatz zunächst auf einen metastabilen Platz im Zwischengitter springt, dort eine Zeitlang verweilt, um dann auf einen freien Gitterplatz überzugehen. In seine Gleichung gehen daher zwei Ablösungsarbeiten  $Q_g$  und  $Q_z$  ein und ferner die Verweilzeiten  $\tau_g$  und  $\tau_z$  der Atome an den beiden Plätzen.

$$(20) \quad D = \frac{d^2}{6 \sqrt{g} \tau_g \tau_z} e^{-\frac{Q_g + Q_z}{2 R T}}.$$

Diese Gleichungen beruhen alle auf Spekulationen, die den Tatsachen zum Teil noch ziemlich fern zu liegen scheinen, denn sie genügen alle nicht, um die experimentellen Erfahrungen eindeutig wiederzugeben. Es erscheint in der Praxis immer noch am besten, die einfache empirische Gleichung (2)

$$(2) \quad D = e^{-\frac{Q}{R \cdot T}},$$

die am wenigsten voraussetzt, zu benutzen. Andererseits scheint die Gleichung von Frenkel noch am entwicklungsfähigsten zu sein. Wenn man

<sup>1</sup> Liempt, J. A. M. van: Z. anorg. Chem. **195**, 366 (1931).

<sup>2</sup> Polanyi, M. u. E. Wigner: Z. physik. Chem. A **139**, 439 (1928).

<sup>3</sup> Frenkel, J.: Z. Physik **35**, 652 (1926).

die Wagner-Schottkysche Fehlordnungstheorie<sup>1</sup> zu Hilfe nimmt, gelangt man zu Ansätzen ähnlicher Form. Wenn die Zahl der Atome gleich  $N$  ist, ein kleiner Teil davon  $n_z$  an metastabilen Plätzen im Zwischengitter sitzt und dafür im Gitter  $n_l$  Leerstellen offenbleiben, dann gilt nach Wagner und Schottky

$$(21) \quad n_z = N e^{-\frac{Q}{2RT}}.$$

Wenn  $n_z$  gleich  $n_l$  ist, was jedoch nicht unbedingt der Fall zu sein braucht, erhält man

$$(22) \quad n_z \cdot n_l \approx N e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Als Fehlordnungsgrad wird analog dem Dissoziationsgrad definiert

$$(23) \quad \alpha = \frac{n_z}{N}.$$

Dieser ist demnach der Berechnung leicht zugänglich. Die Zahlentafel 10 gibt eine Übersicht über die zu erwartenden Größen der Fehlordnungsgrade.

Zahlentafel 10. Fehlordnungsgrade.

$Q$	$T = 400^\circ$	$800^\circ$	$1200^\circ \text{ abs.}$
10000	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
25000	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$
40000	$1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Es erscheint immerhin möglich, daß die Weiterentwicklung der

Ansätze, die hier nur in großen Zügen skizziert sind, eine allgemeine Ableitung der Diffusionskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit bringen kann. Bei festen Salzen ist man schon etwas weiter gekommen, doch liegt dies daran, daß der Aufbau der einfach zusammengesetzten Salze schon besser übersehen werden kann, als der der Metalle.

## 8. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten.

Da sich der Wert der Diffusionskonstanten nicht aus irgendwelchen anderen Materialkonstanten ableiten läßt, so hat man versucht, aus den Beobachtungen wenigstens zu einigen Regeln zusammenzustellen. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Differenz zwischen Versuchs- und Schmelztemperatur zusammenhängt. Bei einer bestimmten Temperatur wird in dem höher schmelzenden Grundstoff die kleinere Diffusionskonstante zu erwarten sein. Setzt man voraus, daß die bei hohen Temperaturen gefundenen Temperaturabhängigkeiten noch bei Raumtemperatur gelten, so erhält man für die Selbstdiffusion folgende Werte:

Pb	$327^\circ$	$2,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$
Au	$1063^\circ$	$4 \cdot 10^{-42} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$
W	$3400^\circ$	$4,3 \cdot 10^{-59} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Siehe z. B. Z. physik. Chem. B 11, 163 (1930).

Diese Regel gilt auch qualitativ für Mischkristalle. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion liegt in der Regel so, daß der Zusatz, der die Schmelztemperatur erniedrigt mit steigender Konzentration rascher diffundiert, da der Abstand von der Soliduslinie bei steigender Konzentration und gleichbleibender Versuchstemperatur immer kleiner wird. Erhöht das Zusatzmetall die Schmelztemperatur der Legierung, so nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration ab. Es ist zu bedenken, daß die Lage zum Schmelzpunkt nur ein Faktor ist, der hier hereinspielt, so daß quantitative Beziehungen, die über eine Annäherung hinausgehen, nicht zu erwarten sind.

Beinahe mehr als die Diffusionsgeschwindigkeit läßt sich über die Ablösearbeit voraussagen. Nach W. Jost<sup>1</sup> sind Ablösearbeit und absolute Schmelztemperatur proportional. Bei der Diffusion von Kupfer, Palladium und Platin in Gold finden wir z. B.:

Cu	$T_s = 1356^\circ$	$Q/T_s = 20,2$
Pd	$= 1826^\circ$	$= 20,5$
Pt	$= 2047^\circ$	$= 19,0.$

Nach Cichocki<sup>2</sup> soll die Selbstdiffusionswärme

$$Q = \frac{V}{8\kappa}$$

sein, wenn  $V$  das Atomvolumen und  $\kappa$  der Kompressibilitätskoeffizient ist, während van Liempt<sup>3</sup>  $Q = 32 T_s$  angibt. Beide Gleichungen liefern Werte, die größenordnungsmäßig richtig sind.

Für die Diffusion eines Metalles in zwei verschiedenen Grundmetallen soll eine ähnliche Beziehung bestehen. Für die Diffusion von Kupfer in Gold und in Nickel erhalten wir folgende Zahlen:

Ni	$T_s = 1728^\circ$	$Q/T_s = 20,6$
Au	$= 1336^\circ$	$= 20,5.$

Die Regel scheint jedoch nur bei Metallen der Übergangselemente und der Kupfergruppe zu gelten. Für die Selbstdiffusion von Blei gilt  $Q/T_s = 46,7$ , und die Diffusionskonstanten der untersuchten Zusätze stehen in keinem Verhältnis zu ihren Schmelzpunkten. Ausgezeichnet ist dagegen die Übereinstimmung für die Selbstdiffusionen von Blei und von Gold. Letztere hat A. Sagrubschij<sup>4</sup> mit Hilfe künstlich indizierter radioaktiver Goldisotope gemessen.

Pb	$Q = 28000$	$T_s = 600$	$Q/T_s = 46,7$
Au	$= 62900$	$= 1337$	$= 47,0.$

<sup>1</sup> Jost, W.: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, S. 110. Leipzig 1937.

<sup>2</sup> Cichocki: J. Physique et Radium **9**, 129 (1938).

<sup>3</sup> Liempt, van: Z. Physik **96**, 534 (1935).

<sup>4</sup> Sagrubschij, A.: Phys. Z. Sowjet. **12**, 118 (1937).

Es sei auch hier die halbempirische Formel von Dushman und Langmuir<sup>1</sup> nochmals erwähnt [S. 47, Gl. (10)]. Auf die Selbstdiffusion des Bleis angewandt, gibt sie die Verhältnisse befriedigend wieder.

Immerhin ist zu bedenken, daß die Gleichung auf ziemlich große Änderung von  $A$  nur mit einer geringen Verschiebung des Wertes von  $Q$  reagiert, so daß, wegen der im allgemeinen begrenzten Möglichkeiten der Werte von  $d$  und  $Q$ ,  $A$  fast als eine Konstante angesehen werden kann. Eine exakte Entscheidung ist wegen der geringen Meßgenauigkeit zur Zeit nicht möglich.

Läßt man verschiedene Metalle in ein und demselben Grundmetall diffundieren, so gewinnt man unter Umständen gewisse Regeln über die Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle in Abhängigkeit ihrer Stellung im periodischen System. Eine Reihe von Metallen, die in Blei diffundieren (Abb. 29), haben bei 300° Diffusionskonstanten, die sich über 4 Zehnerpotenzen verteilen. Die Werte lassen sich in ein einfaches System einordnen, wenn man als Abszisse die Ordnungszahlen der Elemente aufträgt (Abb. 30). Wie man sieht, kommt die Diffusion von Zinn und Blei der Selbstdiffusion am nächsten. Dies ist eine Erfahrung, die man oft angewandt hat. In Ermangelung von Werten von Selbstdiffusionsvorgängen hat man die Diffusion chemisch nahe verwandter Metalle, wie Silber und Gold oder Molybdän und Wolfram, zur Abschätzung dieser Größe herangezogen. Dies ist theoretisch dadurch zu rechtfertigen, daß zwei Elemente, die im periodischen System übereinanderstehen und eines eine Atomnummer kleiner als 57, das andere größer als 71 hat, infolge der bei den seltenen Erden auftretenden Kontraktion des Atomvolumens sehr ähnliche Eigenschaften haben. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind Zirkon und Hafnium.

Vergleicht man die Geschwindigkeit der Diffusion von Metallen, die in einer horizontalen des periodischen Systems liegen, in Blei, so stellt man fest, daß diese mit wachsender Entfernung vom Blei größer werden. Es kann zur Erklärung dieser Tatsache der Unterschiede in der Ladung

Vergleicht man die Geschwindigkeit der Diffusion von Metallen, die in einer horizontalen des periodischen Systems liegen, in Blei, so stellt man fest, daß diese mit wachsender Entfernung vom Blei größer werden. Es kann zur Erklärung dieser Tatsache der Unterschiede in der Ladung

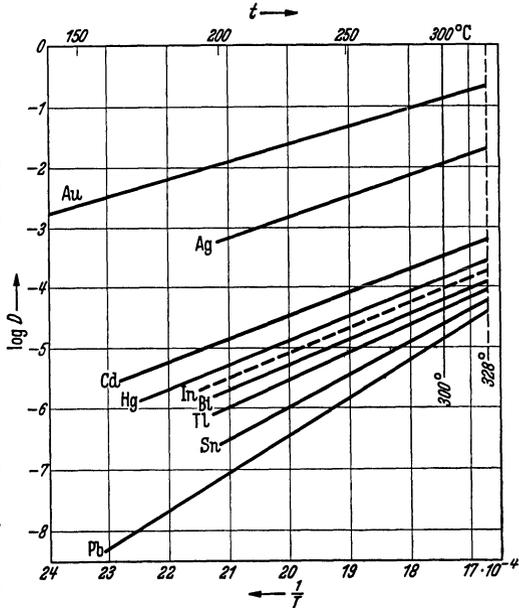


Abb. 29. Diffusion verschiedener Metalle in Blei.

<sup>1</sup> Dushman u. Langmuir: *Physic Rev.* 20, 113 (1922).

und in der Größe der Atome herangezogen werden. Unterschiede in beiden Größen müssen Störungen im Atomgitter hervorrufen. Ausschlaggebend scheint die Verschiedenheit der Ladung, d. h. die Valenzelektronenzahl, zu sein, denn

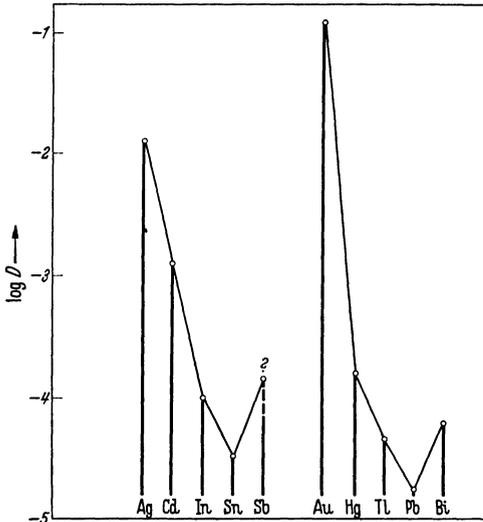


Abb. 30. Diffusion verschiedener Metalle in Blei bei 300° in Abhängigkeit von der Ordnungszahl.

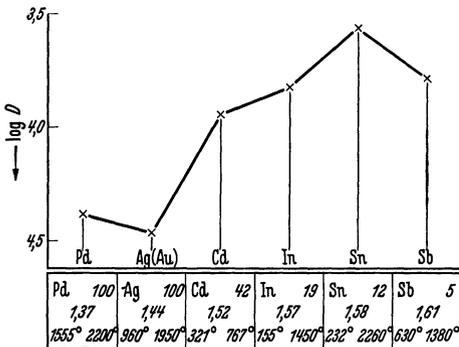


Abb. 31. Diffusion verschiedener Metalle in Silber in Abhängigkeit von der Ordnungszahl.

gewählt. Eine Konzentrationsabhängigkeit, die wie beim Gold vier Zehnerpotenzen ausmacht, hätte wohl kaum übersehen werden können.

Ähnliche systematische Untersuchungen wurden auch mit Silber als Grundmetall ausgeführt<sup>1</sup>. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 24 und 31 dargestellt. Das Gesamtbild ist ähnlich, wie vorhin beschrieben. Bei der Abhängigkeit der Diffusionskonstanten wirkt hier die Vergrößerung

Elektronenzahl, zu sein, denn auch das Wismutatom, das größer ist als das Bleiatom, wandert rascher als das Bleiatom. Ferner liegt die Diffusion des gleichwertigen, aber kleineren Zinnatoms näher bei der Selbstdiffusion als die, des in der Größe wenig verschiedenen, aber nur dreiwertigen Thalliumatoms. Immerhin wirken bei den meisten erwähnten Zusätzen beide Faktoren in der gleichen Richtung.

Eine Größe, die ebenfalls von den gleichen Werten abhängt, ist die Fähigkeit, als Mischkristall in Lösung zu gehen. Die Beziehungen sind so, daß man einer geringen Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, ein großes Diffusionsvermögen zuschreiben kann. R. Mehl vermutet auf Grund von Untersuchungen, die er an Kupfer ausführte, daß die von mir aufgestellte Beziehung eine Folge der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion sei, die bei gleicher Ausgangskonzentration und verschiedener Löslichkeit den Effekt vortäuschen könnte. Um diesem Einwand zu entgehen, haben wir die Ausgangskonzentrationen klein gegen die maximale Löslichkeit

<sup>1</sup> Seith, W. u. E. Peretti: Z. Elektrochem. 42, 570 (1936).

der Atome mit wachsender Atomnummer der Geschwindigkeitserhöhung durch Ladungsverschiedenheit deutlich entgegen. Die Grenzen der Mischkristallbildung liegen bei diesen Metallkombinationen nach der Regel von Hume-Rothery<sup>1</sup> bei einem Verhältnis der Valenzelektronenzahl zur Zahl der Atome von 1,35 bis 1,40 und betragen für Au, Cd, In, Sn, Sb: 100, 42, 19, 12, 5 At.-%. Eine geringere Löslichkeit ruft auch hier, mit Ausnahme beim Vergleich von Sn und Sb eine Vergrößerung der Diffusionskonstante hervor. In diesem letzten Falle scheint die hemmende Wirkung der Größe des Sb-Atoms die Wirkung der höheren Valenzelektronenzahl zu überschreiten. Die Ausgangslegierungen hatten durchweg eine Konzentration von 2 At.-%, die als klein angesehen werden kann und die Konzentrationsabhängigkeit ausschalten soll. Tatsächlich geht aus Versuchen von F. N. Rhines und R. F. Mehl<sup>2</sup> hervor, daß bei der Diffusion von verschiedenen Metallen in Kupfer eine merkliche Erhöhung der Beweglichkeit erst bei Konzentrationen, die mehr als ein Fünftel bis ein Viertel der Löslichkeit betragen, eintritt. Andererseits schließen die Autoren aus ihren Versuchen, daß bei genügender Verdünnung die Fremddiffusion stets auf die Größe der Selbstdiffusion absinkt. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß zwischen dem Verhalten des Bleis und des Kupfers insofern ein Unterschied besteht, als Blei ein sehr großes Atom, also ein sehr weitmaschiges Gitter, Kupfer dagegen ein sehr kleines Atom und damit ein engmaschiges Gitter hat. Auf jeden Fall können Ergebnisse an Kupfer nicht ohne weiteres als Widerlegung derjenigen, die an Blei gewonnen sind, herangezogen werden.

Man findet häufig die Meinung verbreitet, daß Stoffe, die sich gut ineinander lösen, besser diffundieren als solche mit geringer Löslichkeit. Diese Ansicht scheint zunächst dem weiter oben Gesagten zu widersprechen. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß sich unsere Aussage auf die Diffusionskonstante bezieht. Beurteilt man dagegen das Diffusionsvermögen nach der in eine Probe eindiffundierende Menge, so kann diese infolge der höheren Grenzkonzentration bei Metallen geringer Diffusionsgeschwindigkeit größer sein als bei solchen mit großer Beweglichkeit, aber sehr geringer Löslichkeit.

## 9. Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten.

Bei der Auswertung der Diffusionsversuche wurde in den allermeisten Fällen angenommen, daß die Diffusionskonstante von der Konzentration unabhängig sei, denn nur unter dieser Bedingung ist die Lösung der Fickschen Diffusionsgleichung in der in Kap. 2 beschriebenen Art

<sup>1</sup> Hume-Rothery: Phil. Trans. roy. Soc., Lond. A 233, 1 (1934).

<sup>2</sup> Rhines, F. N. u. R. F. Mehl: Amer. Inst. Met. Eng. Techn. Publ. 1938, Nr. 883.

möglich. Der Grund für das Außerachtlassen der Möglichkeit einer Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten ist darin zu suchen, daß es zunächst in erster Linie darauf ankam, ungefähre Werte der noch unbekannt Diffusionsgeschwindigkeiten festzulegen. Andererseits schienen die Fehler, die durch andere Umstände in die Messung getragen wurden, ebenso groß, so daß eine Konzentrationsabhängigkeit sich in vielen Fällen der Beobachtung entziehen mußte. In einer Reihe von Beispielen hat man auch die Diffusionskonstanten bei niedrigen Legierungskonzentrationen bestimmt, da man dort eine Abhängigkeit von der Konzentration nicht zu befürchten brauchte.

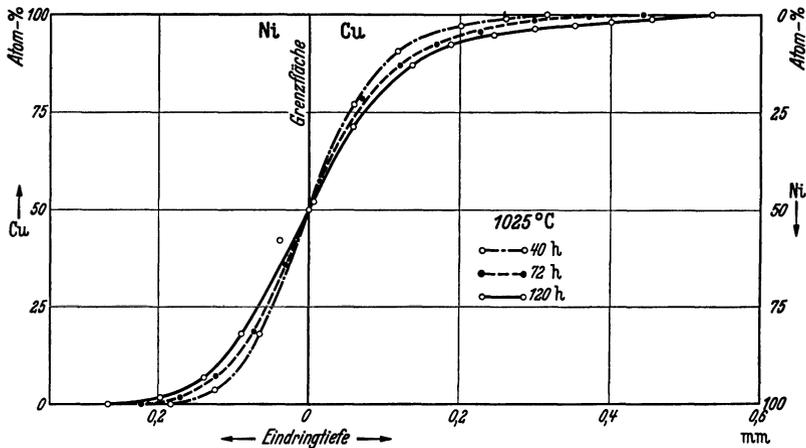


Abb. 32. Gegenseitige Diffusion von Kupfer und Nickel. (Nach Grube und Jedele.)

Die Voraussetzung für das Erkennen eines Konzentrationseffektes ist die Aufstellung einer  $x$ - $c$ -Kurve mit höchster Exaktheit, am besten bei der Diffusion von zwei reinen Metallen ineinander, die eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Ein solches Beispiel haben G. Grube und A. Jedele<sup>1</sup> in der gegenseitigen Diffusion von Kupfer und Nickel untersucht. In Abb. 32, die eine  $x$ - $c$ -Kurve für diesen Fall darstellt, erkennt man, daß die Diffusion von Nickel in Kupfer rascher erfolgt als die von Kupfer in Nickel. Es wurden die einzelnen Werte der Diffusionskonstanten bestimmt, indem man als Grenzfläche der beiden Diffusionsräume diejenige zur Diffusionsrichtung normale Ebene definierte, in der die Konzentration der beiden Partner 50% betrug. Man wertete dann Punkte beider Kurvenäste nach Gleichung (3), Kap. 2, aus. Für einen Versuch bei 1025° und 5 Tage Dauer erhielten die Verfasser Werte, die in Zahlentafel 11 zusammengestellt sind. Es zeigt sich eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Eindringtiefe, d. h. von der Konzentration. Auch die Metallpaare

<sup>1</sup> Grube, G. u. A. Jedele: Z. Elektrochem. 38, 799 (1932).

Gold-Platin, Gold-Paladium und Gold-Nickel<sup>1</sup> zeigen dieselben Erscheinungen (Abb. 33). Die Diffusionskonstanten wurden auch hier wie vorhin berechnet. Sie betragen für die Diffusion von Ni in Au bei kleinen

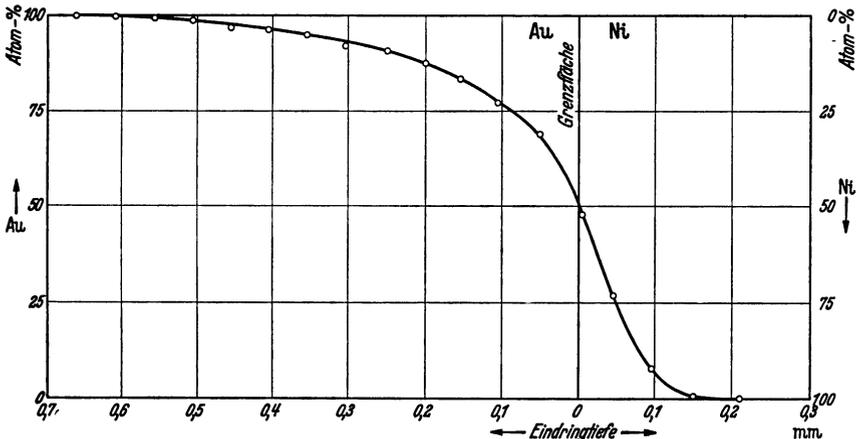


Abb. 33. Gegenseitige Diffusion von Gold und Nickel (Nach Jedele.)

Ni-Konzentrationen etwa  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ , bei 50% sind sie für beide Metalle  $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  und dann fällt die Diffusionskonstante für Gold in Nickel auf  $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  für kleine Au-Konzentrationen ab. Da jedoch die Konzentrationen an jeder Stelle der untersuchten Probe sich während des Versuches ändert, stellen die nach dieser Methode erhaltenen Werte nicht die wirklichen Diffusionskonstanten in einer Legierung der angegebenen Konzentration dar.

Um die Diffusionskonstante bei einer bestimmten Konzentration zu bestimmen, muß man eine besondere Methode der Auswertung der Diffusionsversuche wählen. Einen solchen Weg hat Matano<sup>2</sup> gezeigt. Es handelt sich darum, die zweite Ficksche Gleichung:

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

eine Lösung zu finden, welche den Versuchsanordnungen angepaßt ist. Zunächst gelten die Bedingungen für  $t=0$  ist  $c=1$  im Gebiet  $x < 0$

Zahlentafel 11. Gegenseitige Diffusion von Kupfer und Nickel.

$x$ cm	$c$ %	$D \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$
Ni in Cu		
0,005	30,6	0,97
0,010	18,7	1,3
0,015	11,3	1,5
0,020	6,9	1,8
0,025	4,5	2,2
0,030	3,5	2,7
0,035	2,7	3,3
0,040	1,9	3,7
0,045	1,1	3,8
0,050	0,4	3,5
Cu in Ni		
0,005	31,0	1,0
0,010	14,8	0,92
0,015	4,8	0,82
0,020	1,4	0,83
0,025	0,2	0,79

<sup>1</sup> Jedele, A.: Z. Elektrochem. **39**, 691 (1933).

<sup>2</sup> Matano: Japan. J. Phys. **8**, 109 (1933).

und  $c = 0$  im Gebiet  $x > 0$ . Ferner ist stets bei  $x = \pm \infty$   $\partial c / \partial x = 0$ . Dies entspricht den schon früher besprochenen und in den meisten Fällen angewandten Versuchsbedingungen. Es wird nun nach Boltzmann als neue Variable ( $\lambda$ ) die Größe  $x/\sqrt{t}$  eingeführt und dabei angenommen, daß  $x$  eine lineare Funktion von  $\sqrt{t}$  ist. Dies muß jedoch stets experimentell nachgeprüft werden. In Abb. 34 sind für verschiedene Konzentrationen die Werte von  $x$  und  $t$  gegeneinander aufgetragen. Sie liegen mit befriedigender Genauigkeit auf Geraden, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen. Die geforderte Bedingung ist demnach erfüllt.

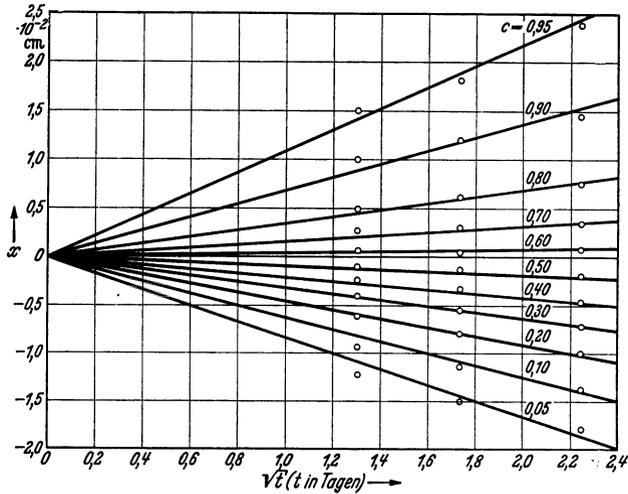


Abb. 34. Funktion  $x/\sqrt{t} = \text{konst.}$  (Matano).

Man kann nun die Gleichung (1) schreiben:

$$(2) \quad -\frac{\lambda}{2} \cdot \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \cdot \left( D \cdot \frac{dc}{d\lambda} \right).$$

Die Lösung unter den gegebenen Randbedingungen lautet dann:

$$(3) \quad D = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d\lambda}{dc} \int_0^c \lambda dc.$$

Da die Versuchszeit  $t$  längs einer  $x$ - $c$ -Kurve konstant ist, kann man schreiben

$$(4) \quad D = \frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dc} \int_c^1 x dc.$$

Mit der Bedingung:

$$(5) \quad \int_0^1 x dc = 0.$$

Die letzte Bedingung wirkt sich praktisch dahin aus, daß als Grenze der beiden Diffusionsräume nicht die Fläche angenommen wird, in der die Konzentration  $C/2$  herrscht, sondern daß diese so gelegt werden muß, daß die auf der einen Seite weggewanderte Menge des diffundierenden Stoffes gleich der auf der anderen Seite hinzugekommenen ist. In Abb. 35 müssen die Flächen  $A$  und  $B$  gleich groß sein. Zur Auswertung der Gleichung muß man sich die Werte von  $dx/dc$  und  $\int_c^1 x dc$  auf graphischem Wege verschaffen. Zur Bestimmung von  $dx/dc$  legt man an die  $x$ - $c$ -Kurve an der Stelle, die dem gewünschten Konzentrationswert

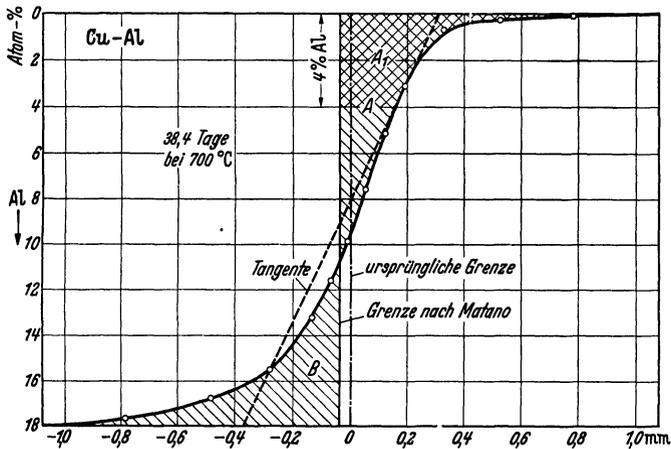


Abb. 35. Bestimmung konzentrationsabhängiger Diffusionskonstanten. (Nach Mehl.)

entspricht, eine Tangente und berechnet ihre Steigung. Um den Wert des Integrals zu erhalten, bestimmt man den Inhalt des schraffierten Stückes  $A_1$  in  $x \cdot c$ -Einheiten. Die so erhaltenen Werte werden in die Gleichung (4) eingesetzt und so die Größe der Diffusionskonstante für die Konzentration erhalten, die dem Berührungspunkt der Tangente entspricht. Bei solchen Versuchen ist zu beachten, daß die  $x$ - $c$ -Kurve sehr genau bekannt sein muß, und zwar in ihrem ganzen Verlauf, eine Bedingung, die besonders in der Nähe der Anfangskonzentration analytisch nicht einfach zu verwirklichen ist. Das Anlegen der Tangente schließt natürlich subjektive Fehler nie ganz aus.

Die Versuche von Grube und Jedele, die in Abb. 33 dargestellt sind, sind von Matano nach der beschriebenen Methode neu berechnet worden (Abb. 36). Wir erkennen, daß die beiden Methoden bei der geringen Konzentrationsabhängigkeit in den nickelreichen Legierungen übereinstimmende Werte geben, während in den kupferreichen Legierungen größere Unterschiede auftreten. Hier ist die Berechnung nach Matano

vorzuziehen. Auffallend ist, daß die Diffusionskonstante in dem Konzentrationsbereich von 0 bis 60% Kupfer nahezu konstant bleibt, um dann

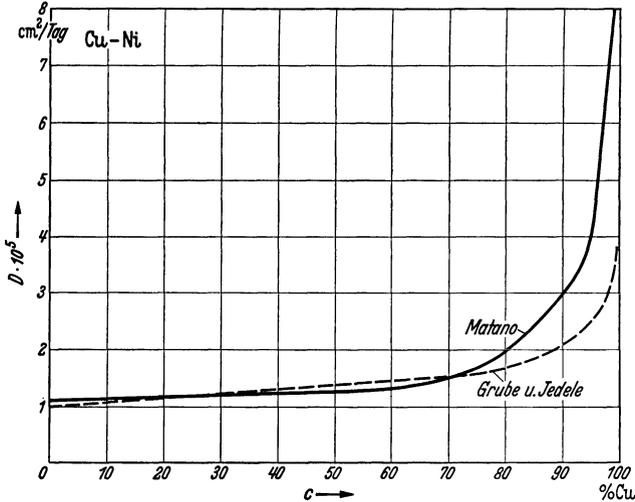


Abb. 36. Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion im System Cu-Ni nach Versuchen von Grube und Jedele mit der Auswertung nach Matano.

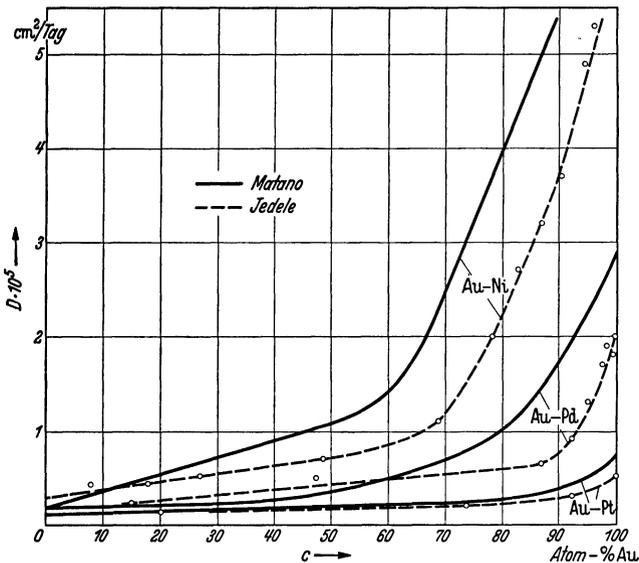


Abb. 37. Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion in den Systemen Au-Ni, Au-Pd und Au-Pt nach Versuchen von Jedele mit der Auswertung nach Matano.

rasch anzusteigen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Diffusion von Gold und Platin, Gold und Palladium, Gold und Nickel. Die von

A. Jedele untersucht und ebenfalls von Matano<sup>1</sup> ausgewertet wurden. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist bei konstanter Temperatur stets in den niedriger schmelzenden Legierungen größer als in den höher schmelzenden (Abb. 37). Es macht den Eindruck, als ob die Konzentrationsabhängigkeit in erster Linie eine Folge der Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Zusammensetzung wäre. Dafür spricht auch die Feststellung von W. Bungardt und F. Bollenrath<sup>2</sup> am System Aluminium-Magnesium, bei dem im aluminiumreichen Mischkristall die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion bei fallender Temperaturen sichtlich geringer wird. Bei 420° ist zwischen 10% und 0,1% Magnesium in Aluminium die Änderung der Diffusionskonstanten sicher kleiner als

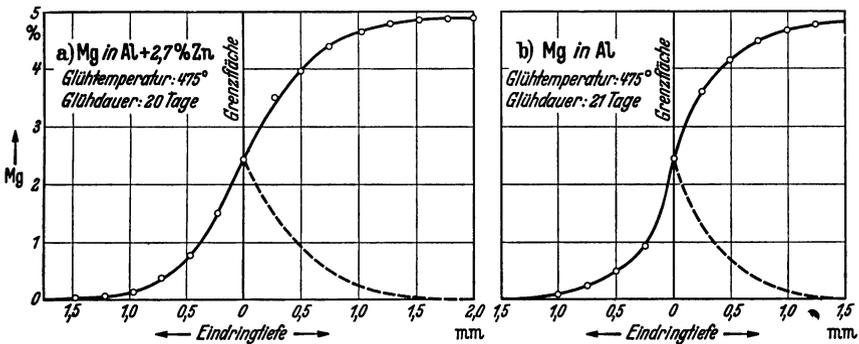


Abb. 38. Unsymmetrie der  $x$ - $c$ -Kurve bei der Diffusion von Mg in Al (Bungardt und Bollenrath).

20%, während bei 475° die deutlich sichtbare Unsymmetrie der  $c$ - $x$ -Kurve (Abb. 38) für eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit spricht.

Über die Diffusion von Aluminium, Beryllium, Kadmium, Silizium, Zinn und Zink in Kupfer berichten F. N. Rhines und R. F. Mehl<sup>3</sup>. Die Diffusionskonstanten sind alle nach der Methode von Matano berechnet und zum Teil stark von der Konzentration der Legierungen abhängig. In einzelnen Fällen, z. B. bei Aluminium und Zink, sind die erhaltenen Werte der Diffusionskonstanten bei verschiedener Versuchsdauer gut reproduzierbar (Abb. 39). Bei den Versuchen mit Silizium und Zinn gilt dies jedoch nur für die niedrigste Versuchstemperatur (700°), während bei höheren Temperaturen ganz beträchtliche Streuungen auftreten. Beim Beryllium und Kadmium werden Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit gefunden, deren Verlauf wenig wahrscheinlich aussieht. Bei allen Beispielen wird festgestellt, daß die Diffusionskonstante mit abnehmender Konzentration einem Grenzwert zustrebt. Dieser wird bei einer Verdünnung, die 1/6 bis 1/4 der Sättigungs-

<sup>1</sup> Matano: Pros. Phys. Math. Soc. Japan 15, 405 (1933).

<sup>2</sup> Bungardt, W. u. F. Bollenrath: Z. Metallkde. 30, 377 (1938).

<sup>3</sup> Rhines, F. N. u. R. F. Mehl: Amer. Inst. Met. Eng. Techn. Publ. 1938, 883.

konzentration bei der betreffenden Temperatur entspricht, stets innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit erreicht. Ebenso steigt in allen Fällen die Diffusionskonstante bei Annäherung an die Grenze des Existenzbereiches der Mischkristalle stark an. Die für die Diffusion

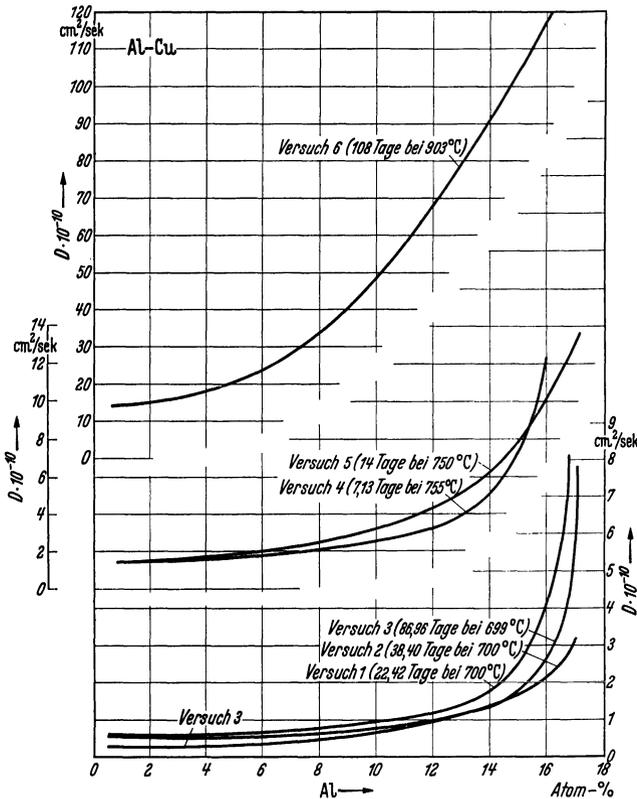


Abb. 39. Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion von Al in Cu (Rhines und Mehl).

in verdünnter fester Lösung gewonnenen Konstanten sind aus Zeichnungen von Rhines und Mehl entnommen und in Zahlentafel 12 zusammengestellt.

Die Zusammenstellung einiger Kurven der Konzentrationsabhängigkeit, die für  $800^\circ$  gelten, zeigt die Abb. 40. Aus dem Ergebnis schließen Rhines und Mehl, daß die Diffusion bei sehr großer Verdünnung gleich der Selbstdiffusion des Grundmetalls wird. Dieser Schluß steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen des Verfassers über die Diffusion verschiedener Metalle in Blei und in Silber und auch mit denen von Jedele über die Diffusion von Nickel, Palladium und Platin in Gold, die bei  $900^\circ$  sich verschiedenen Grenzwerten mit wachsender Verdünnung nähern.

Zahlentafel 12. Diffusionskonstanten einiger Metalle in Kupfer, in  $10^6 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  bei verschiedenen Konzentrationen nach Rhines und Mehl.

Silizium	1%	2%	5%	7%	9%
800°	2,1	2,7	5-7	7-13	
750°	1,9	1,9	2,9-3,3	4-6	7-14
700°	0,35	0,35	0,65	1,0	1,6

Zinn	0,5%	1%	3%	5%
800°	7-12	8-16	10.38	30 — > 70
750°	2,5-6	2,5-7	4-12	26
700°	0,6-1,0	0,6-1,0	1,3-2,2	5-10

Zink	2%	8%	16%	24%
900°	16	17-22	30-65	60-240
840°	4-7	6-9	17.32	65-75
750°	2,5-5	3,5-6	8-12	30-35

Aluminium	2%	6%	10%	16%
900°	13	22	41	100
750°	1,3	1,6	2,2-2,8	8-10
700°	0,25-4	0,35-0,5	0,6-0,9	2,0-3,5

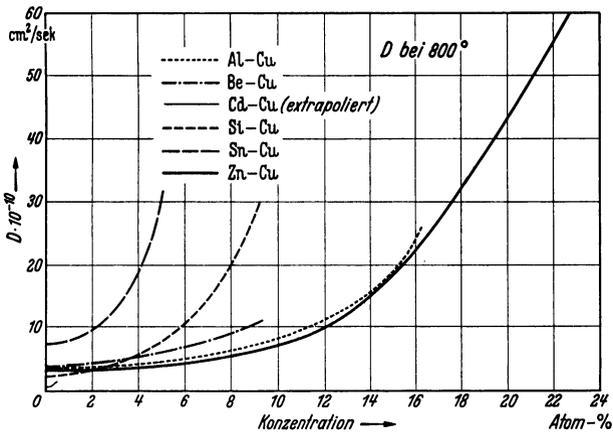


Abb. 40. Diffusionskonstanten verschiedener Metalle in Cu und ihre Abhängigkeit von der Konzentration.

Es ist jedoch auf jeden Fall wünschenswert, der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten Aufmerksamkeit zu schenken, da aus dieser Beziehung die Diffusionsgeschwindigkeit in extrem verdünnten und gesättigten Systemen extrapoliert werden kann, welche letztere für die Geschwindigkeit der Ausscheidung beim Überschreiten der Löslichkeit von Bedeutung ist.

Wenn man über den Verlauf der Diffusionskonstante mit wachsender Konzentration keine bestimmten Voraussetzungen machen will, so kann man die Diffusionsgeschwindigkeit für ein begrenztes Konzentrationsgebiet dadurch bestimmen, daß man die Diffusion zwischen Stücken vor sich gehen läßt, die sich in ihrer Konzentration nur wenig unterscheiden. Je enger man diese Konzentrationen zusammenlegt, um so exakter wird man aus mehreren Versuchen die Konzentrationsabhängigkeit erhalten, aber um so schwieriger wird auch die analytische Auswertung sich gestalten, da man gezwungen ist, geringe Konzentrationsunterschiede mit erheblicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Verfahren, das eine laufende Reihe solcher Diffusionsmessungen durchzuführen gestattet<sup>1</sup>, ist anwendbar, wenn ein leicht flüchtiger Stoff in einem schwerflüchtigen diffundiert, z. B. Zink in Kupfer. Jeder Konzentration der Legierung entspricht bei jeder Temperatur ein bestimmter Zinkdampfdruck. Die Tatsache, daß dieser Dampfdruck recht erheblich sein kann, bewirkt oft Störungen bei Diffusionsversuchen dadurch, daß ein unkontrollierbarer Materietransport über die Dampfphase stattfindet. Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man nach der Methode von Dunn<sup>2</sup> das Zink aus dem Messing in einen evakuierten Raum diffundieren läßt und es dort an einer kalten Stelle zur Abscheidung bringt. Wenn die Messingprobe die Form eines Rundstabes, einer Kugel oder eines Bleches hat, so kann man nach den früher beschriebenen Methoden die Diffusionskonstante aus den Abmessungen des Stückes und dem in einer bestimmten Zeit eingetretenen Gewichtsverlust berechnen. Dunn ließ dabei den Dampfdruck im Versuchsraum außer acht und sorgte nur dafür, daß er klein war. Dadurch war auch die Grenzkonzentration an der Oberfläche der Diffusionsprobe nicht genau bestimmt, denn diese ist vom Dampfdruck abhängig. Es stellt sich an der Oberfläche einer solchen Probe stets diejenige Legierungskonzentration ein, die mit dem Dampfdruck im umgebenden Raum im Gleichgewicht steht. Bei den Versuchen von Dunn war der Zinkdampfdruck vermutlich so klein, daß kein nennenswerter Fehler dadurch entstand, daß die Grenzkonzentration zu 0 angenommen wurde. Hält man die Stelle, an der sich das Zink abscheidet, auf einer ganz bestimmten Temperatur, so kann man dadurch den Zinkdampfdruck im Dampfraum auf definierten Werten halten und damit auch die Grenzkonzentration auf gewünschte Werte einstellen. Hierdurch wird man in die Lage versetzt, die Diffusionskonstante in verhältnismäßig engen Konzentrationsgebieten zu bestimmen.

Die von Seith und Krauss verwendete Apparatur (Abb. 41) besteht aus einem Quarzrohr, an dessen einem Ende (links) das Zink und am anderen Ende (rechts) die Diffusionsprobe untergebracht ist. Dieses evakuierte Rohr liegt in einem Ofen, der zwei getrennte Wicklungen

<sup>1</sup> Seith, W. u. W. Krauss: Z. Elektrochem. 44, 98 (1938).

<sup>2</sup> Dunn: J. chem. Soc., Lond. 1926, 2973.

hat, so daß beide Enden des Rohres auf zwei verschiedenen, bestimmten Temperaturen gehalten werden können. Das Rohr ist am Zinkende unterstützt und am anderen Ende durch einen Quarzstab verlängert, der an einem Waagebalken aufgehängt ist. Auf diese Weise kann das Gewicht der Probe dauernd verfolgt werden.

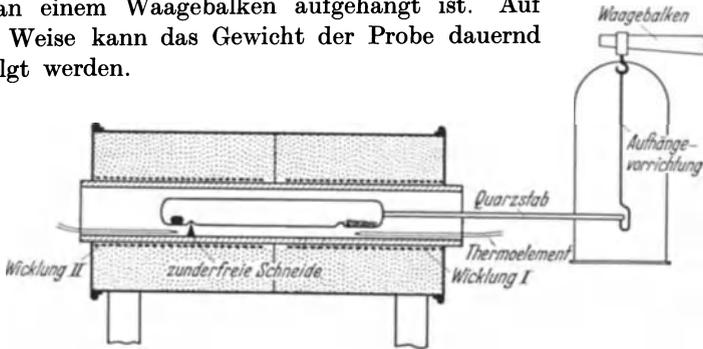


Abb. 41. Apparatur zur Bestimmung der Dk von Messing bei bestimmten Zn-Dampfdruck.

Mit Hilfe dieser Einrichtung wurde zunächst der Dampfdruck der Kupfer-Zink-Legierung zwischen 0 und 50% Zink gemessen, um so die Unterlagen für die Diffusionsmessungen zu erhalten. Eine der erhaltenen Kurven, welche die Abhängigkeit des Zinkdampfdruckes in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration im Messing bei 800° wiedergibt, ist in Abb. 42 zu sehen.

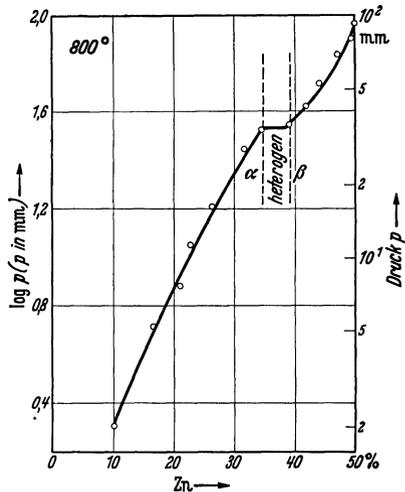


Abb. 42. Dampfdruck des Zn über Messing bei 800°.

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten des Zinks in Messing wurde die rechte Seite des Rohres mit einigen vorher ausgemessenen Kupferkugeln beschickt und ein bestimmter Zinkdampfdruck eingestellt. Nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hatte, d. h. die Kugeln eine bestimmte konstante Zinkkonzentration aufwiesen, wurde der Zinkdampfdruck um einen bestimmten kleinen Betrag herabgesetzt.

Verfolgte man nun die Gewichtsabnahme der Messingkugeln, so konnte man die Diffusionskonstante im Bereich der beiden Konzentrationen, die den eingestellten Zinkdampfdrucken entsprachen, bestimmen. Die Ergebnisse einiger Messungen sind in Zahlentafel 13 und Abb. 43 zusammengestellt.

Es ist zu beachten, daß es mit Hilfe dieser Methode nicht nur möglich ist, die Diffusion im  $\alpha$ -Mischkristallgebiet zu messen, sondern

daß auch das Gebiet der intermetallischen Verbindungen, hier das des  $\beta$ -Messings, der Untersuchung zugänglich wird. Die Methode wird zur Zeit weiter ausgebaut.

Weitere Beobachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion von Cd in Ag und Zn in Ag wurden von W. S. Bugakow

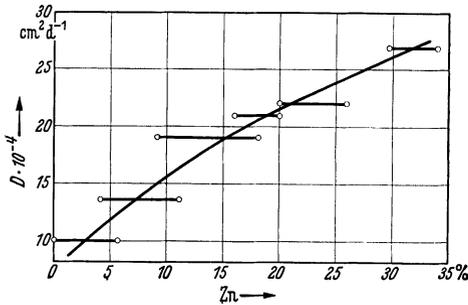


Abb. 43. Konzentrationsabhängigkeit der  $D_k$  von Zn in Messing.

Zahlentafel 13. Diffusion von Zink in Messing.

$c_{\text{Anfang}}$	$c_{\text{Ende}}$	$D \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$	
5,7	0,0	1,00	} $\alpha$ -Messing
10,7	3,9	1,35	
18,0	9,1	1,9	
20,0	16,0	2,1	
26,2	20,0	2,2	
33,8	29,6	2,7	
43,5	46,8	10,0	} $\beta$ -Messing
44,4	48,7	12,0	
49,8	44,4	12,0	
50,0	45,9	10,8	

und B. Ssirotkin ausgeführt. Sie ergaben für geringe Konzentrationen Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. Seith und E. Peretti, bei etwa 5 bis 10% erfolgt ein langsam stärker werdender Anstieg der Diffusionskonstanten mit der Konzentration.

## 10. Richtungsabhängigkeit der Diffusion im Kristallgitter.

Da wir die Diffusion im Kristallgitter als einen Platzwechsellvorgang betrachten, so ist es vorauszusehen, daß wir in anisotrop aufgebauten Kristallen auch eine Abhängigkeit der Diffusion von der kristallographischen Richtung antreffen. Im kubischen Gitter, wo die drei Achsenrichtungen gleichwertig sind, ist auch zu erwarten, daß die Diffusion in allen drei Richtungen gleich rasch erfolgt. Dies wurde von C. F. Elam<sup>1</sup> an der Diffusion von Silizium in einem Kupfereinkristall bestätigt. Läßt man Kohlenstoff in eine Eisenprobe diffundieren, so beobachtet man, daß die sichtbare Eindringtiefe unabhängig von der zufälligen Lage der Körner ist. Eine Mikrophotographie von R. F. Mehl<sup>2</sup> (Abb. 44) läßt dies deutlich erkennen. Gleichzeitig ist an diesem Bild bemerkenswert, daß, obwohl in kohlenstoffhaltiger Atmosphäre gearbeitet wurde, keine Spur einer Korngrenzendiffusion festzustellen ist. Wenn auch die Beweiskraft dieser Versuche nicht allzu groß ist, darf

<sup>1</sup> Elam, C. F.: J. Inst. Met. **43**, 217 (1930).

<sup>2</sup> Mehl, R. F.: Amer. Inst. Met. Eng. Techn. Publ. **726**, 23 (1936). — Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. **122**, 11 (1936).

man annehmen, daß in einem undeformierten kubischen Kristall die Diffusion von der Richtung unabhängig ist. Im Anschluß an die Untersuchungen über die Anisotropie der Ionenleitfähigkeit im festen Blei-

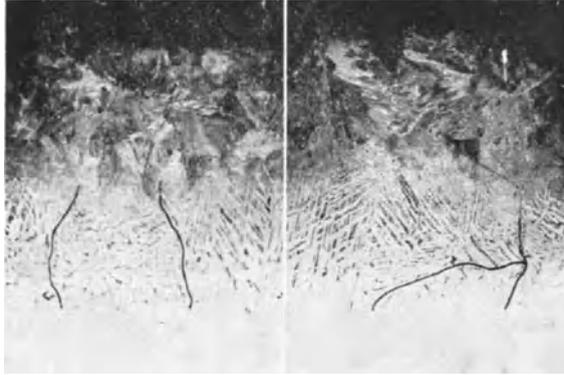


Abb. 44. Die Diffusion von C in Fe-Körnern verschiedener Orientierung. (Nach Mehl.) Diffusionsrichtung von oben nach unten.

jodid haben Seith und Keil<sup>1</sup> die Richtungsabhängigkeit der Selbstdiffusion im festen Wismut gemessen. Als Diffusionsindikator diente das radioaktive Wismutisotop ThC. Das Wismutgitter besteht aus zwei ineinandergestellten Rhomboedern, die man auch hexagonal indizieren kann (Abb. 45). Die Hauptspaltebene liegt dann senkrecht zur C-Achse und enthält nur Bi-Atome eines der Rhomboeder. Das Ergebnis der Diffusionsversuche, die nach der  $\alpha$ - und Rückstoßmethode erhalten sind, zeigt Abb. 46. Danach beträgt der Unterschied in der Diffusionskonstante, die parallel und senkrecht zur C-Achse gemessen wurden, in der Nähe des Schmelzpunktes sieben Zehnerpotenzen. Die Richtung der Spaltebene ist bei der Diffusion stark bevorzugt. Ob sich die beiden Kurven bei 200° überschneiden oder ineinander übergehen, läßt sich nicht entscheiden, da hier die Grenzen der Meßbarkeit infolge der kurzen Lebensdauer des ThC erreicht ist. Während man für die Richtung senkrecht zur Basis aus der Temperaturabhängigkeit eine Ablösearbeit von 31000 cal/mol errechnet, erhält man senkrecht zur Basis 140000 cal/mol. Dieser letzte Wert ist so hoch, daß er als reine Ablösearbeit kaum in Frage kommt. Wahrscheinlich steckt in der Temperaturabhängigkeit

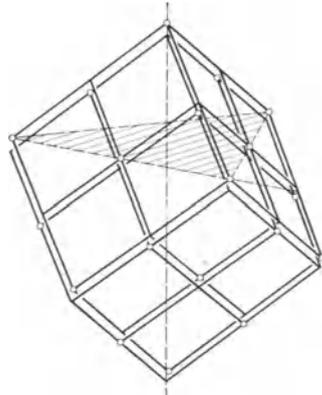


Abb. 45. Das Gitter des Wismut.

<sup>1</sup> Seith u. Keil: Z. Elektrochem. 39, 540 (1933).

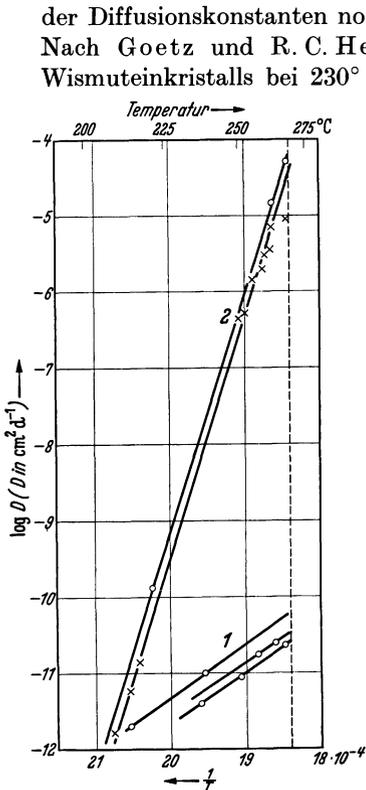


Abb. 46. Selbstdiffusion in Wismut parallel und senkrecht zur Basis.

W. Bugakow und N. Breschnewa<sup>2</sup> verfolgen die Diffusionserscheinungen, welche ein Quecksilbertropfen auf verschiedenen Flächen von Zink und Kadmiumeinkristallen hervor-

Zahlentafel 14. Anisotropie der Diffusion von Hg in Zn.

t°	$r_1/r_2$	$(r_1/r_2)^2$
50	0,70	0,49
100	0,72	0,51
150	0,75	0,56
200	0,89	0,79

rufen. Das Fortschreiten der entstehenden Amalgame erfolgt auf den Basisflächen kreisförmig, auf den dazu senkrechten Flächen dagegen ellipsenförmig. Die Achsen der Ellipsen werden ausgemessen und das Verhältnis bestimmt. Man kann die Erscheinung entweder in der Ebene der Oberfläche der Probe beobachten oder die Probe senkrecht zur Oberfläche anschleifen und das Vordringen ins Innere verfolgen. Die Anisotropie ist nicht sehr groß, sie ist temperaturabhängig. Die Anisotropie nimmt, wie die obestehende Zahlentafel zeigt, mit zunehmender Temperatur ab.

<sup>1</sup> Goetz u. R. C. Hergenrother: Physic. Rev. 38, 2075; 40, 648 (1932).

<sup>2</sup> Bugakow, W. u. N. Breschnewa: Techn. Phys. U.S.S.R. 2, 435 (1935).

der Diffusionskonstanten noch ein weiteres temperaturabhängiges Glied. Nach Goetz und R. C. Hergenrother<sup>1</sup> tritt beim Erwärmen eines Wismuteinkristalls bei 230° eine merkliche Differenz zwischen der Vergrößerung der Gitterkonstanten und dem makroskopisch gemessenen Ausdehnungskoeffizient ein, die auf beginnende Zerstörung der Sekundärstruktur zurückgeführt wird. Vielleicht ist dieses anomale Verhalten auch der Grund für den außerordentlich steilen Temperaturanstieg der Diffusionskonstanten in der Richtung parallel zur Basis. Ferner ist beachtenswert, daß die Diffusionskonstante in beiden Richtungen ziemlich stark von Kristall zu Kristall wechselt. In der Abb. 46 gehört jede ausgezogene Linie zu einem Kristall. Es wäre denkbar, daß in der Richtung der Spaltebene (Basis) die Diffusion nicht als Platzwechsellvorgang im Gitter aufzufassen ist und ein einmal abgelöstes Atom lange Wegstrecken zurücklegen kann, bevor es wieder eingebaut wird. Diese Vorstellung könnte die hohen Diffusionskoeffizienten erklären. Die Anisotropie der Diffusion ist wohl nicht allein durch die Anisotropie des Gitteraufbaues selbst, sondern auch durch die anisotrope Ausbreitung der Unvollkommenheiten des Gitters, z. B. entlang der Spaltebenen, bestimmt.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen M. A. Bolschanina und F. P. Rybalko<sup>1</sup> an sorgfältig mit definierten Flächen versehenen Zink-einkristallen, in welche Quecksilber eindiffundierte. Die Dicke der gebildeten Amalgamschicht wurde gemessen und daraus die Anisotropie der Eindringtiefe parallel und senkrecht zur Basis bestimmt. Sie betrug:

Zahlentafel 15.

$t^\circ$	20	80	150	200	250	300
$x_p/x_b$	1,59	1,61	1,47	1,42	1,37	1,30

Die Quotienten der Eindringtiefen sind von der Versuchszeit, die zwischen 1 und 24 h variiert wurde, unabhängig.

Es mag in diesem Zusammenhange noch erwähnt werden, daß eine Anisotropie der Ausbreitung des Amalgams auf einer Zinn- oder Bleioberfläche, also einem an sich isotropen Metall, durch Verformung hervorgerufen werden kann. Auf gewalzter Zinnfolie entsteht beim Aufbringen eines Quecksilbertropfens nach W. Gerlach<sup>2</sup> eine Amalgamellipse, die ein Achsenverhältnis von ungefähr 0,9 hat. Dieses Achsenverhältnis ist für Versuche, die an einer Folie ausgeführt werden, konstant und hängt vom Walzgrad ab.

Gerlach hat darauf hingewiesen, daß wir es beim Eindringen des Quecksilbers in das Zinn nicht mit einer normalen Diffusion zu tun haben, denn es findet kein vollständiger Diffusionsausgleich statt. Die Ausbreitung kommt zum Stillstand, wenn das Amalgam eine bestimmte gleichmäßige Konzentration erreicht hat. Nach F. W. Spiers<sup>3</sup> beträgt diese Konzentration 11,8% Quecksilber in Zinn bei Zimmertemperatur. Sie liegt im Homogenitätsbereich einer hexagonalen Kristallart, die von 8 bis 35 At.-% reicht. Sonderbarerweise entspricht die Konzentration 11,8 At.-% keiner Zusammensetzung, die irgendwie ausgezeichnet ist. An der Grenze zwischen dem hexagonalen Amalgam und den tetragonalen Zinnkristallen fällt die Konzentration ohne Übergang auf 0 ab. Wir haben es somit nicht mit einer echten Diffusionsanisotropie zu tun, sondern mit einer Verschiedenheit der Angreifbarkeit des tetragonalen Zinnmittlers in verschiedenen Richtungen, während die Diffusion, die innerhalb des gebildeten Amalgams zum Konzentrationsausgleich führt, nicht richtungsabhängig zu sein braucht. Inwieweit die flüssige Phase bei den geschilderten Versuchen eine Rolle spielt, ist nicht bekannt, nach dem Gesagten jedoch auch nur von untergeordneter Bedeutung. Daß es sich hierbei in erster Linie um Oberflächenvorgänge handelt, geht aus einer Untersuchung von T. Alty und A. R. Clark hervor, die an anderer Stelle ausführlich behandelt wird.

<sup>1</sup> Bolschanina, M. A. u. F. P. Rybalko: Fisitscheski Shurnal, Ser. A 7, 312 (1937).

<sup>2</sup> Gerlach, W.: Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss., Math.-physik. Kl. 1930, 223.

<sup>3</sup> Spiers, F. W.: Phil. Mag. 15, 1048 (1933).

## 11. Einfluß dritter Legierungspartner.

Der Einfluß dritter Legierungspartner auf die Diffusion eines Stoffes in einem zweiten ist schon deshalb wissenswert, um die Wirkung von stets vorhandenen Verunreinigungen abschätzen zu können. Besonders bei älteren Messungen wurde manchmal mit nicht sehr gut definierten

Ausgangsmaterialien gearbeitet, und es ist oft die Frage aufzuwerfen, wieweit solche Resultate durch Verunreinigungen vor allem des Grundstoffes beeinflußt sein können.

G. Grube und A. Jedele<sup>1</sup> haben bei der Diffusion von Kupfer in Nickel die Wirkung eines 0,5%igen Manganzusatzes zum Nickel untersucht. Die Konstante für die Diffusion von Kupfer in reinem Nickel beträgt bei 1000°  $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ , während sie in dem manganhaltigen Nickel nur  $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  erreicht. Der Einfluß eines Zusatzes von nur 0,5% bewirkt also eine Herabsetzung der Diffusionskonstanten um ein Drittel.

Ein weiteres Beispiel ist die Diffusion von Magnesium in Aluminium bei Anwesenheit von Zink, die W. Bungardt und F. Bollenrath<sup>2</sup> untersucht haben. Sie ließen Magnesium in Aluminium mit 2,7% Zink und reines Aluminium einwandern. Beide Proben enthielten außerdem etwa 0,3% Fe und 0,2% Si. In dem untersuchten Temperaturbereich

von 415° bis 540° liegt die Diffusionskonstante in dem zinkhaltigen Aluminium um die Hälfte niedriger als im reinen Material (Abb. 47).

Ein wesentlicher Einfluß dritter Legierungspartner auf die Diffusion eines Zusatzes im Grundstoff ist demnach ohne Zweifel vorhanden. Es ist aus den bisherigen spärlichen Versuchen jedoch nicht möglich, irgendwelche Beziehungen abzuleiten. Es ist sogar fraglich, ob man annehmen darf, daß der dritte Legierungspartner stets eine Verlangsamung der Diffusion bewirken muß. Einzig in dem technisch hervorragenden Beispiel der Diffusion von Kohlenstoff in Eisen liegen eine größere Zahl von systematischen Messungen vor<sup>3</sup>, die sich zwar zum großen Teil auf

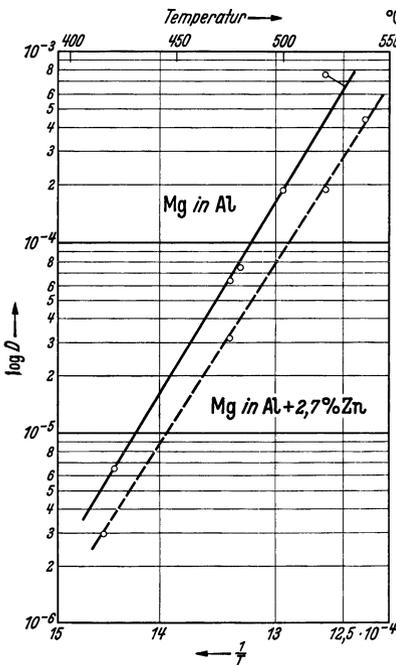


Abb. 47. Einfluß eines Zn-Zusatzes auf die  $D_k$  von Mg in Al (Bungardt und Bollenrath).

<sup>1</sup> Grube, G. u. A. Jedele: Z. Elektrochem. **38**, 799 (1932).

<sup>2</sup> Bungardt, W. u. F. Bollenrath: Z. Metallkde. **30**, 377 (1938).

<sup>3</sup> Zum Beispiel E. D. Campbell: J. Iron Steel Inst. **100**, 407 (1919). — Baukloh u. Guthmann: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 201 (1935/36). — Grimshaw, L. C.: Metals Techn. **4**, Techn. Publ. Nr. 843.

die Beobachtung der Eindringtiefe und der Einsatzhärte tiefe als technisch bedeutende Maßzahlen beschränken und nicht bis zur zahlenmäßigen Bestimmung der Diffusionskonstanten ausgewertet sind, aber trotzdem wichtige Einblicke vermitteln konnten. Die umfassendsten Ergebnisse enthält eine Abhandlung von E. Houdremont und A. Schrader<sup>1</sup>, in der auch die recht zahlreiche Literatur aufgeführt ist. Die Verfasser haben es sich zur Aufgabe gemacht, die Einwirkung aller wichtigen Legierungspartner auf die Zementation zu untersuchen und dabei zum Teil vorhandene Widersprüche aus früheren Arbeiten zu beseitigen.

Eine große Zahl von Stahlproben, die zu diesen Versuchen erschmolzen waren, erhielten neben geringen Mengen von Kohlenstoff, Silizium und Mangan stets einen weiteren Legierungspartner in größeren Mengen in abgestuften Konzentrationen. Proben aller Sorten wurden zusammen in einem Kasten eingesetzt und in einem Gemisch von 60% Holzkohle und 40% Bariumkarbonat erhitzt. Als Einsatztemperaturen waren die drei Gebiete 830 bis 850°, 900 bis 920° und 980 bis 1000° gewählt, als Einsatzzeiten 10, 30 und 60 h.

Es wurden nun folgende Größen gemessen: Erstens der Randkohlenstoffgehalt, d. h. die höchste Kohlenstoffkonzentration, die erreicht wurde. Infolge von unkontrollierbaren Vorgängen lag diese manchmal nicht in der alleräußersten Schicht. Zweitens die Eindringtiefe. Als solche wurde die Tiefe gewählt, in der der Kohlenstoffgehalt 0,3% betrug. Ferner wurde die Stelle markiert, mit der Kohlenstoffkonzentration 0,9% ist, da diese im unlegierten Stahl dem eutektoiden Gefüge entspricht. Dann wurde noch die Härte in Abhängigkeit der Einsatztiefe und die Korngröße der Proben bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen sollen am Beispiel des Aluminiums erläutert werden (Abb. 48). Für jede der drei Versuchstemperaturen werden 6 Schaubilder gezeichnet, nämlich 1 für den Randkohlenstoffgehalt, 3 für die Eindringtiefe bei den 3 Einsatzzeiten, je 1 für die Einsatzhärte tiefe und die Korngröße. Die genannten Eigenschaften sind jeweils als Ordinaten eingetragen. Der Aluminiumgehalt ist stets Abszissenwert. Der Randkohlenstoffgehalt hat vor allem als höchster erreichbarer Kohlenstoffgehalt praktische Bedeutung. Der Kohlenstoffgehalt in der alleräußersten, unendlich dünnen Schicht sollte von der Versuchsdauer unabhängig sein. Er ist gegeben durch die Grenze der Löslichkeit des Kohlenstoffs in der  $\gamma$ -Phase des Eisens, der durch die Aluminiumkonzentration und die Temperatur beeinflusst wird. Die Meßergebnisse der Bilder zeigen, wie die Löslichkeit des Kohlenstoffs im untersuchten Gebiet mit der Temperatur zu und mit wachsender Aluminiumkonzentration schwach abnimmt.

Aus den Schaubildern für die Eindringtiefe geht hervor, daß diese, wie zu erwarten, mit der Zeit und Temperatur zunimmt. Ferner sieht

<sup>1</sup> Houdremont, E. u. A. Schrader: Arch. Eisenhüttenw. 8, 445 (1935).

man, daß die Kurven-Eindringtiefe nach mikroskopischer Beobachtung und nach der chemischen Analyse nahe zusammen fallen. Die Lage der

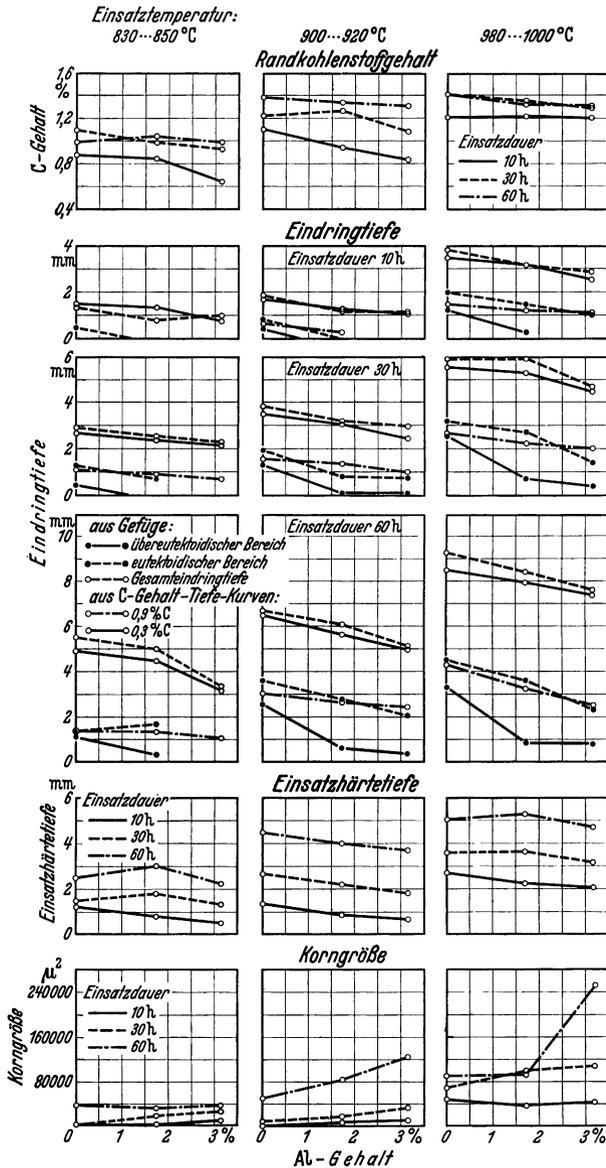


Abb. 48. Einfluß von Al auf die Diffusion von C in Fe (Houdremont und Schrader).

Konzentration 0,9% C fällt nahezu mit der Grenze des untereutektoidischen Gefüges zusammen. Die Konzentration des Kohlenstoffs im

Eutektikum wird durch den Aluminiumzusatz nicht verschoben. Die Veränderung der Einsatzhärtetiefe entspricht der Änderung der Eindringtiefe.

Als Überblick über alle Versuche kann man aussagen, daß Si, Al, Ni, Co, Cu, P und S den Randkohlenstoff herabsetzen, dagegen Cr, Mo, W, V und Ti eine Steigerung desselben bewirken. Der Randkohlenstoffgehalt wird demnach von den Elementen erhöht, die zur Sonderkarbidbildung neigen. Die Beurteilung des Einflusses von Metallen auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs kann nur geschehen, wenn man sowohl die Randkonzentration als auch die Eindringtiefe in Rechnung setzt. Die Metalle Cr, Mo, W, V und Ti, welche die Randkonzentration erhöhen und gleichzeitig die Eindringtiefe herabsetzen, bewirken sicher eine beträchtliche Verlangsamung der Diffusionsgeschwindigkeit. Ni, Co und Cu setzen die Randkonzentration und die Eindringtiefe etwas herab. Es ist möglich, daß eine geringe Erhöhung der Diffusionskonstanten eintritt. Bei Si und Al dürfte die Veränderung der Konstanten nur gering sein. Auch L. C. Grimshaw<sup>1</sup> schließt aus Versuchen, bei denen er Kohlenstoff aus verschiedenen Stählen in Elektrolyteisen diffundieren läßt, daß die Legierungsbestandteile, die keine beständigen Karbide bilden, die Kohlenstoffdiffusion beschleunigen.

Für den Techniker ist vor allem die Kurve der Einsatzhärtetiefe von Bedeutung. Diese braucht mit der Kurve der Eindringtiefe nicht direkt vergleichbar zu sein, denn die Wirkung der Härtung hängt außer vom Kohlenstoffgehalt noch von den weiteren Legierungspartnern ab. Die Einsatzhärtetiefe kann so auch bei einer Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit und damit der Eindringtiefe günstiger werden, wenn die Steigerung der Härtebarkeit den Effekt der Verlangsamung der Diffusion überkompensiert. Dies ist z. B. bei Cu, Mn, Ni, Cr und Mo der Fall. Si und Al dagegen setzen beide Eigenschaften herab. V und Ti setzen die Einsatzhärtetiefe stärker herab als der Verringerung der Eindringtiefe entspricht. Dies schreiben Houdremont und Schrader ihrer Fähigkeit, Sonderkarbide zu bilden, zu. Zur Übersicht sind die Schaubilder, die den Einfluß von Titan und Kupfer wiedergeben, in Abb. 49 und 50 beigelegt.

V. O. Homerberg<sup>2</sup> berichtet über Beeinflussung der Nitrierhärtung durch Legierungszusätze. Höchstwerte der Werte ergeben danach 2% Al und 4% Cr. Die Wirkung der Zusätze nimmt in der Reihenfolge Al, Cr, V, Mo, Mn, Si, Ni ab.

Daß auch die Anwesenheit von Kohlenstoff in Eisen nicht ohne Einfluß auf die Diffusion weiterer Legierungsbestandteile, wie Schwefel, Silizium, Sauerstoff und Stickstoff, ist, haben A. Bramley und Mitarbeiter<sup>3</sup> gezeigt. Obwohl, wie früher bemerkt, die Versuchsergebnisse

<sup>1</sup> Grimshaw, L. C.: *Metals Techn.* 4, Techn. Publ. Nr. 843.

<sup>2</sup> Homerberg, V. O.: *Iron Age* 138, 49, 61, 98 (1936).

<sup>3</sup> Bramley, A., Fr. W. Haywood, A. T. Coopers, J. Th. Watts: *Trans. Faraday Soc.* 31, 707 (1935).

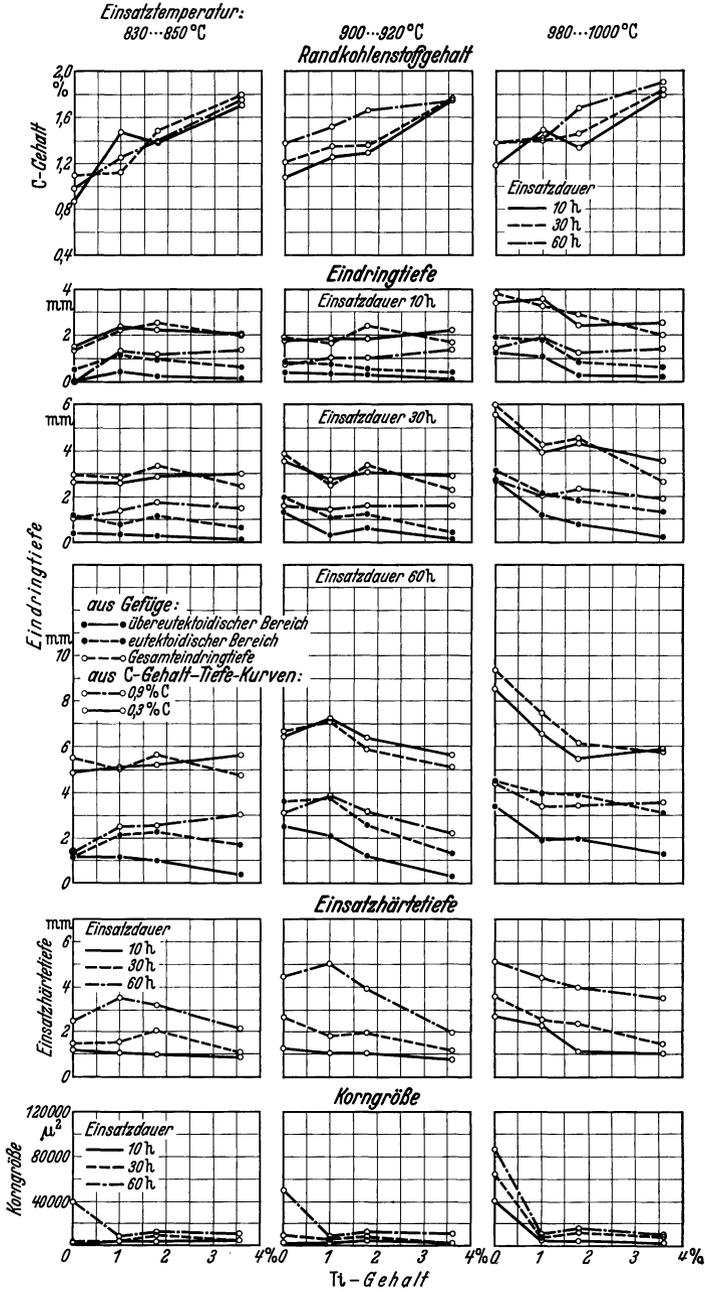


Abb. 49. Einfluß von Ti auf die Diffusion von C in Fe (Houdremont und Schrader).

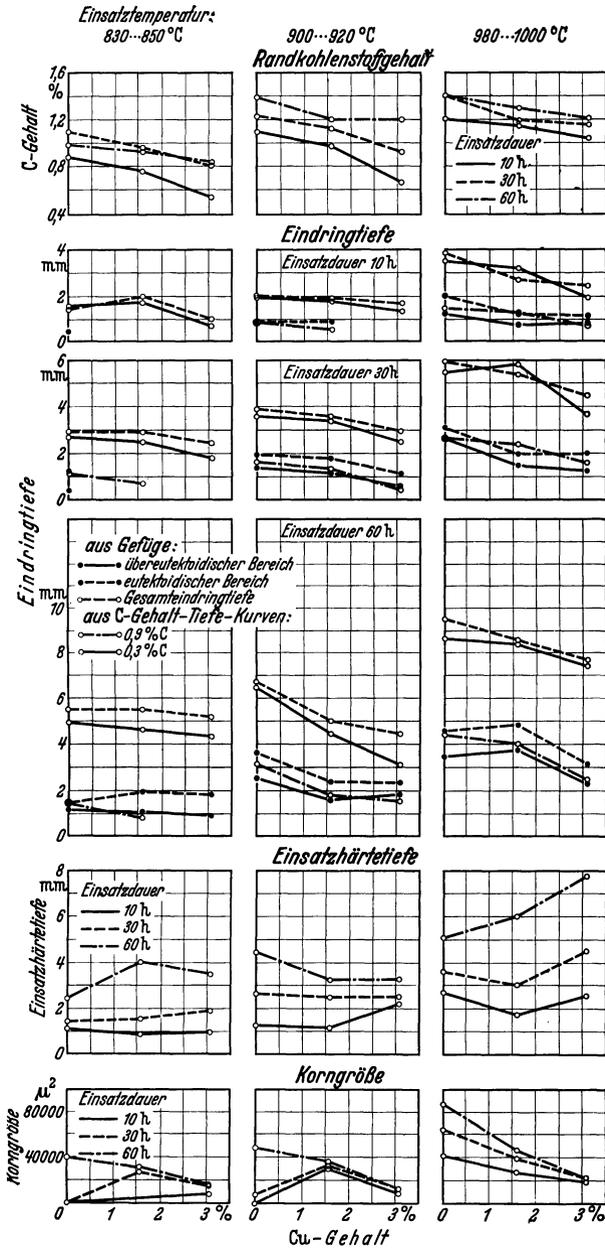


Abb. 50. Einfluß von Cu auf die Diffusion von C in Fe (Houdremont).

Bramleys eine Unsicherheit enthalten, können die Werte doch zum Vergleich der Diffusionskonstanten bei Versuchen ähnlicher Anordnung verwendet werden. Die Untersuchungen liefern wertvolles Material.

Die Anwesenheit von Kohlenstoff hemmt die Diffusion von Schwefel und Phosphor. Dagegen soll ein Kohlenstoffgehalt von 0,15% die Nitriergeschwindigkeit erhöhen. Ein Sauerstoffgehalt erschwert die Diffusion von Kohlenstoff in Eisen. Dies äußert sich z. B. darin, daß Armcoeisen, das einen beträchtlichen Sauerstoffgehalt (0,09%) aufweist, im Gegensatz zum schwedischen Holzkohleneisen sich schlecht zementieren läßt. Die Diffusionskonstante des Kohlenstoffs im Armcoeisen wird bei 1000° zu  $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  bestimmt, während vorher desoxydiertes Armcoeisen und schwedisches Eisen Werte von  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  unter gleichen Bedingungen ergeben. Dagegen wird die Nitrierfähigkeit durch einen geringen Sauerstoffgehalt erhöht, so daß sich Armcoeisen besser nitrieren läßt als schwedisches Holzkohleneisen. Man kann die Nitrierwirkung auch dadurch verbessern, daß man dem Nitriergas ( $\text{N}_2 + \text{NH}_3$ ) etwas Sauerstoff zusetzt. Der  $\text{O}_2$ -

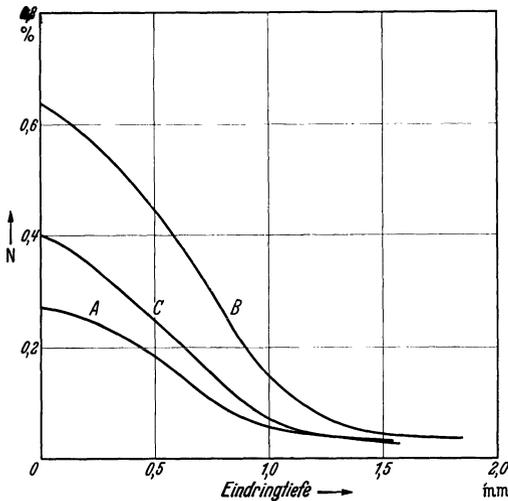


Abb. 51.  $x$ - $c$ -Kurven der Diffusion von N in Fe. (Bramley.) A Schwedisches Eisen, B Armcoeisen, C Stahl je 20 h bei 900° nitriert.

Gehalt darf natürlich nicht zu einer Zunderung führen. Das Optimum wird zu 2 Vol.-% angegeben. Es geht aus den Versuchen nicht ganz klar hervor, ob diese Wirkungen auf einer wirklichen Vergrößerung der Diffusionskonstanten oder vielmehr auf einer Erhöhung der Randkonzentration beruht. Die Diffusionskonstanten in verschiedenen Eisenproben schwanken bei 900° zwischen  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  für desoxydierte und  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  bei oxydierten Stücken, doch erscheinen diese Zahlen aus oben erwähnten Gründen nicht ganz sicher. Die Kurven der vordringenden Konzentration der Stoffe Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff zeigen größere oder kleinere Abweichungen vom idealen Verlauf bei ungestörter Diffusion (Abb. 51). Dies wird besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei Zusätzen bemerkbar. Bei der Nitrierung von sauerstoffhaltigem und der Kohlung von schwefelhaltigem und der Phosphorierung von kohlenstoffhaltigem Eisen treten sogar unter gewissen Bedingungen Maxima und Minima in den Konzentrations-Eindringtiefe-Kurven auf. Wird z. B. schwedisches Eisen

nitriert, so zeigt die Kurve für Kohlenstoff eine deutliche Abweichung vom idealen Verlauf. Bei der Nitrierung von sauerstoffhaltigem Eisen tritt eine deutliche Erhöhung der Randkonzentration auf, während bei der Kohlung von kohlenstoffhaltigem Eisen eine deutliche Senkung der Randkonzentration zu beobachten ist. Diese Abweichungen sind auf die Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlenstoff zurückzuführen. Bei der Phosphorierung von kohlenstoffhaltigem Eisen tritt eine deutliche Erhöhung der Randkonzentration auf, während bei der Kohlung von kohlenstoffhaltigem Eisen eine deutliche Senkung der Randkonzentration zu beobachten ist. Diese Abweichungen sind auf die Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlenstoff zurückzuführen.

zuerst 40 h bei 1150° mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasserstoff behandelt und darauf 10 h bei 1000° gekocht, so erhält man eine Verteilung des Schwefels und Kohlenstoffs, wie die Abb. 52 zeigt. Bei diesen wie bei weiteren Versuchen fällt das Maximum der Kohlenstoffkonzentration mit der Grenze des Vordringens des Schwefels zusammen, so daß man annehmen muß, daß der Kurvenverlauf durch eine gegenseitige Beeinflussung bestimmt wird. Bemerkenswert ist auch die Verteilung von Kohlenstoff und Phosphor, welche bei der Diffusion von Phosphor in einen Stahl mit 0,4% Kohlenstoff erhalten wird (Abb. 53). Da der Kohlenstoff zunächst gleichmäßig verteilt war, sieht es so aus, als ob vielleicht ein gewisser Teil nach außen abgewandert wäre.

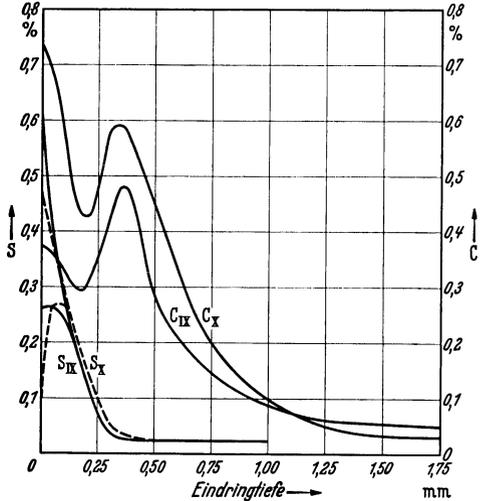


Abb. 52.  $x-c$ -Kurven von zwei Proben, die zuerst geschwefelt und anschließend gekocht wurden (Bramley).

Ein anderer Teil ist jedoch ohne Zweifel vor dem eindringenden Phosphor her in das Innere abgeschoben worden. Das Maximum des Kohlenstoffgehaltes vor der Front des eindringenden Phosphors, ebenso wie die Form der Kurven der Phosphorkonzentration sprechen dafür, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Phosphors im kohlenstofffreien Gebiet größer ist als im kohlenstoffhaltigen. Schliffbilder der Proben geben weitere Aufklärung (Abb. 54 und 55). Während in kohlenstoffarmen Eisen die Länge der Säulenkristalle die Eindringtiefe des Phosphors bezeichnen, liegt beim kohlenstoffhaltigen (Abb. 55) das schmale Band (A) so, daß seine äußere Grenze mit dem Maximum der Kohlenstoffkurve zusammenfällt.

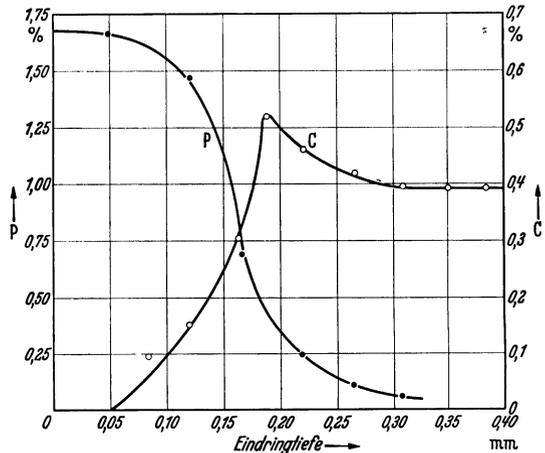


Abb. 53.  $x-c$ -Kurve einer Eisenprobe mit 0,4% C, die 80 h bei 1000° phosphorisiert wurde (Bramley).

Diese Erscheinung kann damit zusammenhängen, daß sich das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm grundsätzlich vom Eisen-Phosphor-Diagramm



Abb. 54. Säulenkristalle bei der Diffusion von P in Fe (Bramley). 100×.

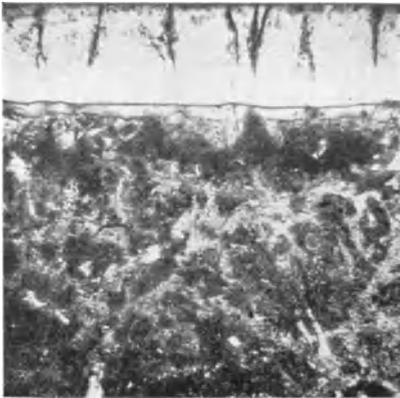


Abb. 55. Schliffbild zum Versuch von Abb. 53. 150×.

unterscheidet. Der Kohlenstoff gehört zu den Legierungspartnern des Eisens, welche das Existenzgebiet der  $\gamma$ -Phase erweitern, während der Phosphor dieses Gebiet bis auf einen schmalen Rand verengt, um den herum das  $\alpha$ - und das  $\delta$ -Gebiet sich vereinigen. Die beiden Stoffe müssen bei gleichzeitiger Anwesenheit im Eisen eine starke Beeinflussung ihrer Löslichkeiten bewirken, die zu den beobachteten Konzentrationsverteilungen führt. Bei solchen Versuchen ist

besonders darauf zu achten, daß durch die Diffusion keine neuen Phasen entstehen.

Ein Beispiel dieser Art soll noch angeführt werden. G. Grube und Mitarbeiter<sup>1</sup> erhielten bei der Untersuchung der Diffusion von Wolfram und Molybdän im Eisen Konzentrationskurven, die einen Knick aufweisen. Die Erscheinung, die stets bei etwa 4% Wolfram lag, konnte nicht als Konzentrationsabhängigkeit gedeutet werden, da sie bei Verwendung von Elektrolyteisen ausblieb (Abb. 57). Becker, Hertel und Kaster<sup>2</sup> fanden bei der

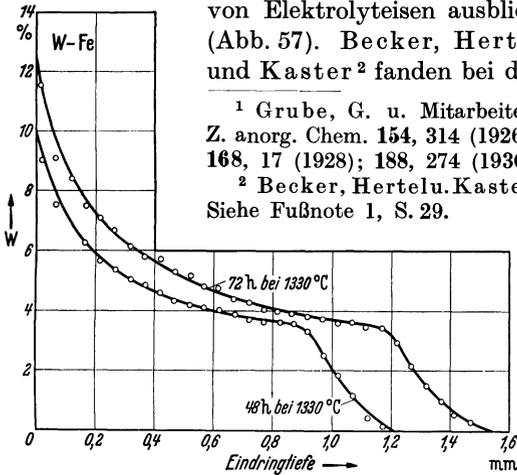


Abb. 56.  $x$ - $c$ -Kurve der Diffusion von W in Fe (Grube).

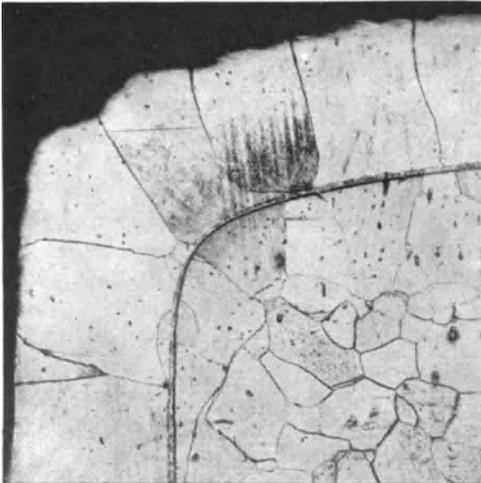


Abb. 57. Schliffbild der Diffusion von Cr in Fe mit geringem C-Gehalt (Becker Hertel und Kaster).

Abb. 58. Schrägschliff von Abb. 58 (Becker, Hertel und Kaster).



Abb. 58.

Diffusion von Chrom in Eisen Kurven vom gleichen Typus, für die eine Deutung versucht wurde. Im Schlibfbild (Abb. 57) erkennt man, daß die durch Diffusion entstandene Eisen-Chrom-Legierung vom ursprünglichen Gefüge durch eine schmale Zone getrennt ist. Durch Herstellen eines Schrägschliffes (Neigung 0,005:1) läßt sich das Gefüge dieser Schicht ebenfalls sichtbar machen (Abb. 58). Es ist im Gegensatz zu der kohlenstofffreien Eisen-Chrom-Legierung und dem ursprünglichen Eisen mit 0,05% C von lamellarer Struktur, was auf eine eutektische Zusammensetzung deuten soll. Tatsächlich zeigt eine Probe des ternären Eutektikums das gleiche Schlibfbild. Eine Klärung könnte die Verteilungskurve des Kohlenstoffs bringen, die leider nicht vorliegt. Im Prinzip haben wir hier die gleichen Bedingungen wie oben bei Kohlenstoff und Phosphor. Kohlenstoff erweitert das Existenzgebiet des  $\gamma$ -Eisens, und Chrom schnürt das Gebiet ab<sup>1</sup>. Bei 950° liegt die Grenze der homogenen Eisen-Chrom-Legierungen etwa bei 12% Chrom. Gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenstoff erweitert zwar das Gebiet etwas. Bei dauernder Zufuhr von Chrom wird jedoch die Neigung zur Bildung der  $\alpha$ - $\delta$ -Phase, die kaum Kohlenstoff löst, steigen. Dadurch schiebt das vordringende Chrom den Kohlenstoff vor sich her zu einem Konzentrationswall, aus dem er nur nach dem Inneren der Probe abdiffundieren kann. Ob es schon dabei oder erst beim Abkühlen zu der perlitischen Ausscheidung kommt, läßt sich nicht sagen. Wahrscheinlicher erscheint das letztere.

A. Cornelius<sup>2</sup> berichtet über die Diffusion von Si in Stahl. Dabei wird der Kohlenstoff ebenfalls von dem eindringenden Silizium hergeschoben. Wenn das Innere der Probe an Kohlenstoff gesättigt ist, kommt es zur Ausscheidung in Form von Perlit.

## 12. Reaktionen zwischen Metallen.

Berühren sich zwei Metalle im festen Zustand, so können beim Erhitzen an ihren Berührungsflächen Mischkristalle oder Schichten von intermetallischen Verbindungen entstehen, sofern dies auf Grund des Zustandsdiagramms ihrer binären Legierungen möglich ist. Der Diffusionsmechanismus für verschiedene Fälle ist im Prinzip durch Abb. 59 wiedergegeben. Solche bei der Diffusion entstehende Schichten sind häufig erwähnt, jedoch nur in einzelnen Fällen systematisch untersucht worden.

Tempert man z. B. Eisen und Zink in gegenseitiger Berührung einige Zeit bei 300°, so ist bereits Diffusion zu beobachten. Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktion rasch an Geschwindigkeit zu. Bei 380° konnte G. Rigg<sup>3</sup> beobachten, daß zwischen beiden Metallen zwei ab-

<sup>1</sup> Siehe Abb. 66, S. 84.    <sup>2</sup> Metallwirtsch. 17, 273 (1938).

<sup>3</sup> Rigg, G.: J. Inst. Met. 54, 183 (1934).

gegrenzte Schichten entstehen (Abb. 60). Ihrer Zusammensetzung nach kann es sich um  $\eta$  ( $\text{FeZn}_7$ ) und  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ) handeln <sup>1</sup>. Es hat sich dabei

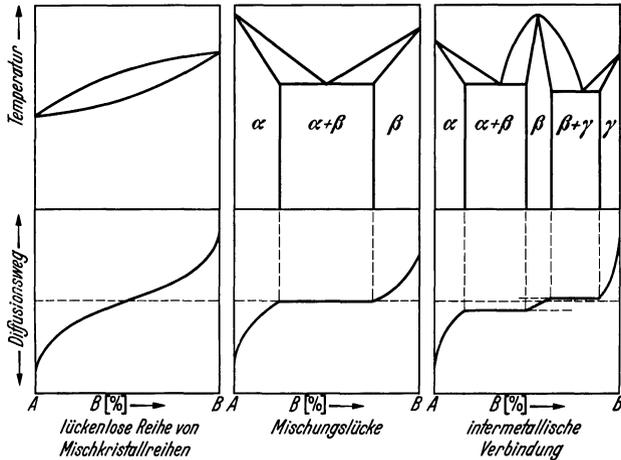


Abb. 59. Schematischer Diffusionsverlauf in binären Legierungen von verschiedenem Typus.

die auffallende Tatsache ergeben, daß die Dicke der dem Zink direkt anliegenden Schicht nahezu unabhängig von der Versuchstemperatur

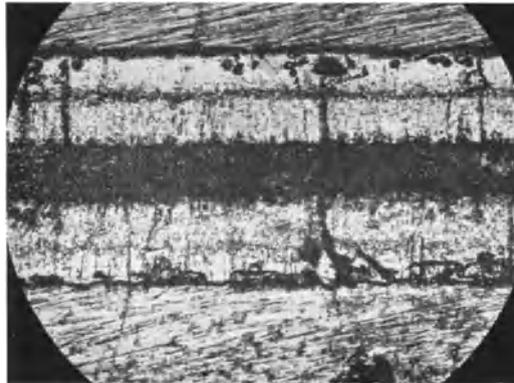


Abb. 60. Schichtenbildung beim Tempern einer Zn-Schicht zwischen zwei Fe-Platten. (Nach Rigg.)

(340° bis 388°) und der Versuchsdauer ist, während die Dicke der äußeren Schicht stark variiert.

Es werden auch nicht immer parallele Schichten erhalten. Mitunter, besonders wenn die Berührung der Stücke bei Beginn des Versuches nicht vollkommen ist, wachsen auf dem Eisen einzelne Warzen in das Zinn. Sie höhlen die Eisenfläche, auf der sie aufsitzen, etwas aus,

<sup>1</sup> Die Bezeichnung der Phasen erfolgt nach Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936.

wo durch ihre Basis leicht konvex wird (Abb. 61). Diese Erscheinung kann so ausgeprägt sein, daß die Warzen durch die aufgelegte Zinnschicht hindurchwachsen (Abb. 62). Diese Warzen scheinen nur aus einer einzigen Legierungsphase zu bestehen. Eine eindeutige Erklärung dieses

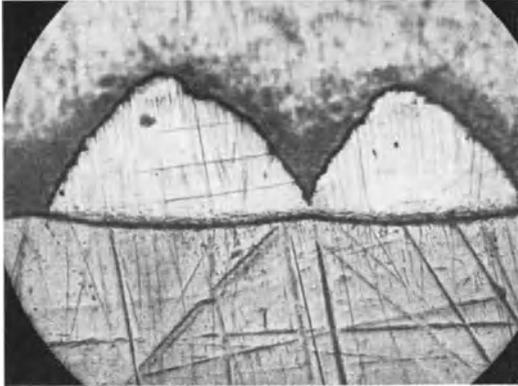


Abb. 61. Warzenbildung zwischen Fe und Zn. (Nach Rigg.)

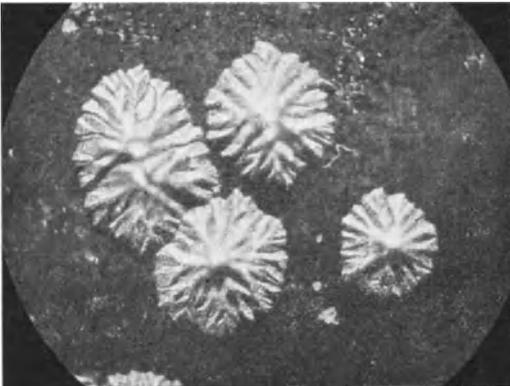


Abb. 62. Warzenbildung zwischen Fe und Zn. (Nach Rigg.)

von  $\text{FeZn}_7$ -Kristallen sich auf dem Eisen bildet. Durch die kapillaren Zwischenräume dieses Kristallhaufwerkes dringt das flüssige Zink zur Eisenoberfläche, wo die Reaktion eintritt. Das Wachstum schreitet deshalb linear mit der Zeit und sehr rasch fort. Die Schichten wachsen senkrecht aus der Grundfläche hervor, so daß Wachstumskörper mit einspringenden

Verhaltens konnte nicht gegeben werden.

Eingehend haben sich Scheil und Mitarbeiter<sup>1</sup> mit der Reaktion von Eisen und flüssigem Zink befaßt. Nach ihren Untersuchungen kann der Angriff auf zwei Arten erfolgen. Bei der ersten Art bilden sich mehrere parallele Schichten von intermetallischen Verbindungen aus. Das Eisen diffundiert durch diese Schichten nach außen, wo die Reaktion mit dem flüssigen Zink stattfindet. Die Diffusion bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Schicht wächst nach einem parabolischen Gesetz mit der Zeit<sup>2</sup>.

$$s^2 = 2 \cdot k \cdot t$$

oder

$$s = k' \sqrt{t}.$$

Der zweite Mechanismus ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Netzwerk

<sup>1</sup> Püngel, W., E. Scheil, R. Stenkhoff: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 303 (1935/36). Scheil, E.: Z. Metallkde. **27**, 76 (1935). — Scheil, E., H. Wurst: Z. Metallkde. **29**, 224 (1937).

<sup>2</sup> Tammann u. Rocha: Z. anorg. Chem. **199**, 289 (1931).

Kanten und Ecken entstehen (Abb. 63). Unter welchen Bedingungen die erste oder zweite Angriffsart erfolgt, ist noch nicht bekannt. Sie können unter Umständen an ein und demselben Stück nebeneinander auftreten (Abb. 64). Bei höheren Temperaturen wird nur die erste Art beobachtet. Wirkt der Kristallisation eine erhebliche Kraft, z. B. durch ein aufgelegtes Gewicht, entgegen, dann bildet sich zwischen Eisen und  $\delta$ -Form noch die  $\Gamma$ -Phase aus<sup>1</sup>. Ist dies eingetreten, so geht das Wachstum auch nach Aufheben der Belastung langsam vor sich. Die Reaktionsfläche befindet sich dann an der Grenze flüssig-fest. In Abb. 65 sind drei Hartzinkschichten abgebildet, die erste enthält kein  $\Gamma$ , während in den beiden anderen die  $\Gamma$ -Schichten deutlich zu erkennen sind.

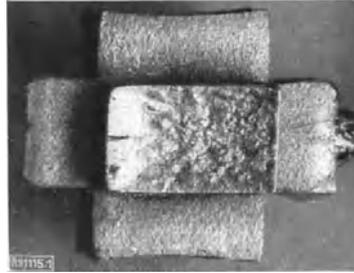


Abb. 63. Auf einen Kubus aufgewachsene Schichten. (Nach Scheil.)

Nach Beobachtung von W. Bugakow und D. Gluskin<sup>2</sup>, welche die bei der Reaktion von festem und flüssigem Zink und Eisen entstehenden Schichten durch chemische Analyse, Röntgenstrukturbestimmung und Härtemessung festlegen, wird ebenfalls das parabolische Wachstumsgesetz gefunden. Aus der Temperaturabhängigkeit des Parameters wird eine Aktivierungswärme von 17680 cal/mol für die Diffusion in der  $\varepsilon$ -Phase berechnet. Bei der Reaktion von Kupfer mit Zink sollen die Phasen  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\beta$  in der angegebenen Reihenfolge zeitlich nacheinander

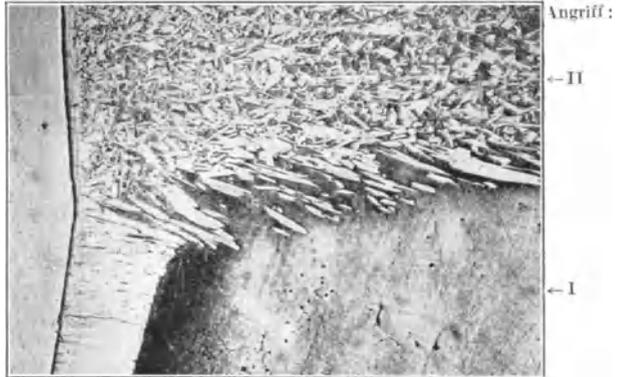


Abb. 64. Zwei verschiedene Angriffsarten bei der Reaktion von Fe und Zn. (Nach Scheil.)

bilden. Das Wachstum der  $\gamma$ -Phase entspricht einer Aktivierungswärme von 15200 cal/mol. Ferner wird der Einfluß eines Kohlenstoffgehaltes des Eisens auf die Reaktion beobachtet.

Bei höheren Temperaturen ist der Mechanismus der Diffusion von Metallen im Eisen, wie W. D. Jones<sup>3</sup> betont, von der Form des

<sup>1</sup> Schramm, J.: Z. Metallkde. **29**, 222 (1937).

<sup>2</sup> Bugakow, W. u. D. Gluskin: Z. techn. Phys. (russ.) **6**, 263 (1936); **7**, 1570 (1937).

<sup>3</sup> Jones, W. D.: J. Iron. Steel Inst. **130**, 429 (1934).

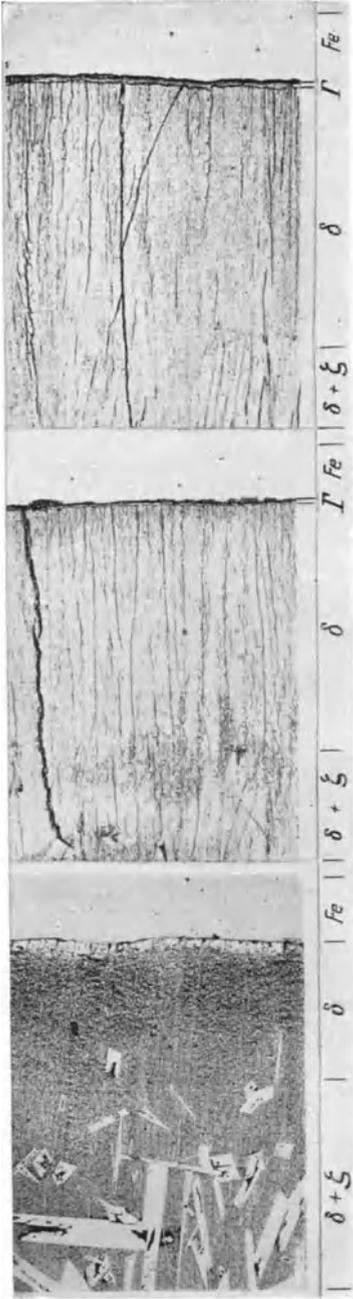


Abb. 65.

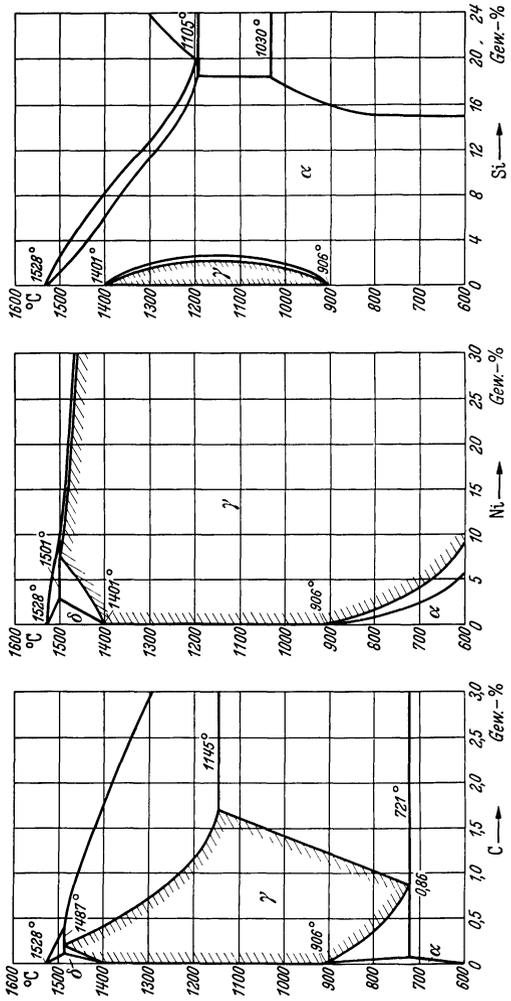
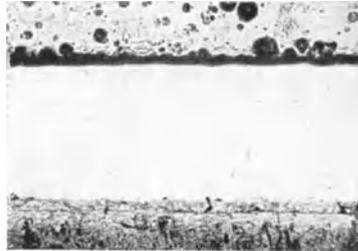


Abb. 66.  
Schichtenbildung zwischen Fe und Zn (Scheil und Wurst).

Abb. 66.  
Typen binärer Eisenlegierungen.

$\gamma$ -Zustandsfeldes im Schaubild abhängig (Abb. 66). Wird das  $\gamma$ -Feld mit wachsender Konzentration erweitert (C, Ni), so kann eine Diffusion unterhalb  $906^\circ$  und oberhalb  $1401^\circ$  bei gegebener Konzentration einen Übergang der  $\alpha$ - bzw.  $\delta$ -Phase in die  $\gamma$ -Phase herbeiführen. Das gleiche gilt bei einer Abschnürung des  $\gamma$ -Feldes (Si) zwischen  $906^\circ$  und  $1401^\circ$ . Die Diffusion verläuft in diesen Fällen nicht mehr innerhalb einer Phase.

Auch T. Kase<sup>1</sup> konnte das parabolische Wachstumsgesetz an einer Reihe von Beispielen bestätigen. Die Kurven, die die Temperaturabhängigkeit in üblicher Weise darstellen, bestehen bei den Metallpaaren Al-Fe, Sn-Fe und C-Fe aus zwei geradlinigen Ästen, die bei der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlungstemperatur des Eisens ( $906^\circ$ ) ineinander übergehen. C. F. Elam<sup>2</sup> zeigte, daß bei  $400^\circ$  Zn-Dampf in Berührung mit Kupfer alle überhaupt möglichen Phasen des Messingdiagramms bildet.



Bringt man Aluminium und Magnesium in Berührung, so entstehen beim Erwärmen mehrere Schichten (Abb. 67),

Abb. 67. Schichten zwischen Al und Mg.

die nach W. Bungardt<sup>3</sup> und W. Seith - A. Beerwald<sup>4</sup> aus Legierungen folgender Zusammensetzung bestehen: a)  $\alpha$ -AlMg-Mischkr., b)  $\beta$ - $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ , c)  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3$ , und d)  $\eta$ -MgAl-Mischkr. Die im Zustandsdiagramm von M. Kawakami<sup>5</sup> weiter auftretende  $\gamma$ -Phase wurde dabei nicht gefunden. Sie wird wahrscheinlich durch die benachbarten  $\beta$ - und  $\delta$ -Phasen aufgezehrt. Es ist dabei zu bedenken, daß das Entstehen der Schichten nicht allein vom Gleichgewicht, sondern auch von der Diffusionsgeschwindigkeit der Partner in den verschiedenen Schichten abhängt. Es ist deshalb durchaus möglich, daß eine Phase nicht oder nur in un beobachtbar dünner Schicht auftritt. Man kann ferner annehmen, daß die Bildungswärmen der Legierungen bei ihrer Entstehung eine entscheidende Rolle spielen.

Reagiert Aluminium mit Eisen, so entsteht nach L. Guillet und V. Bernard<sup>6</sup> bei  $635^\circ$  eine Schicht, die aus  $\text{FeAl}_3$  ( $\vartheta$ ) besteht. Nach Versuchen von E. D. Martin<sup>7</sup> bilden sich bei  $850^\circ$  3 Schichten folgender Zusammensetzung: 1. Al mit wenig  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ; 2.  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  und 3. die  $\delta$ -Phase. Daran schließt sich eine Zone, in welcher der Kohlenstoff, der

<sup>1</sup> Kase, T.: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. 1. Honda-Festband 670 (1936).

<sup>2</sup> Elam, C. F.: J. Inst. Met., **43**, 217 (1930).

<sup>3</sup> Bungardt, W.: Luftf.-Forschg. **14**, 204 (1937).

<sup>4</sup> Seith, W.-A. Beerwald: Z. Elektrochem. **43**, 342 (1937).

<sup>5</sup> Kawakami, M.: J. Inst. Met., Abs. **1**, 169 (1934).

<sup>6</sup> Guillet, L. u. V. Bernard: Rev. Métall. **22**, 199 (1925).

<sup>7</sup> Martin, E. D.: Rev. Métall. **22**, 139 (1925).

in FeAl-Legierungen unlöslich ist, sich anreichert. Auch G. Grube<sup>1</sup> welcher von einer Legierung mit 36,5% Fe ausgeht, erhält vermutlich wegen des Kohlenstoffgehaltes des Eisens keine gleichmäßige Diffusion. N. W. Ageew und O. I. Vher<sup>2</sup> untersuchen die Wechselwirkungen zwischen festem Eisen und flüssigem Aluminium bei 1100°. Diese lassen sich weitgehendst aus dem Zustandsdiagramm ablesen. Ist eine genügende Menge von flüssigem Aluminium vorhanden, und würde man den

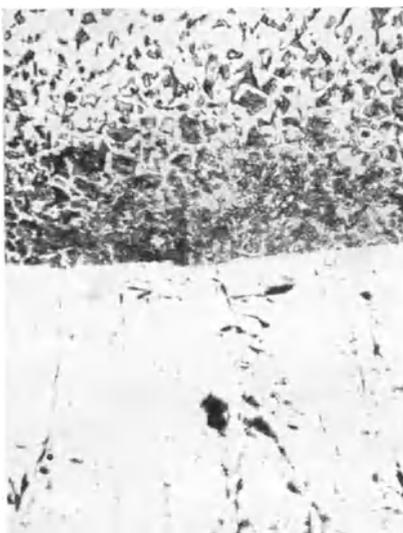


Abb. 68. Anreicherung des C in der stehengebliebenen Fe-Schicht bei der Reaktion von Fe mit flüssigem Al. (Nach Ageew und Vher.)

Versuch lange genug gehen lassen, so würde sich alles Eisen im Aluminium auflösen. Nach dem Erstarren erhielte man eine Legierung, welche die Kristallarten Al und  $Al_3Fe$  enthielte. Im Anfang der Reaktion bildet sich die  $Al_3Fe$ -Phase zwischen dem festen und dem flüssigen Metall. Die Konzentration des Eisens in der flüssigen Phase ist durch das Gleichgewicht bei 1100° zu etwa 30% gegeben. Auch bei diesen Versuchen ist die Anreicherung des Kohlenstoffs in der Randzone des stehengebliebenen Eisens auffallend (Abb. 68). Diese Tatsache läßt nach meiner Ansicht einen Schluß auf den Lösungsmechanismus zu. Würde das Eisen sich in dem flüssigen Aluminium lösen, wie etwa Kochsalz in Wasser, so würden etwa darin

vorhandene unlösliche Einschlüsse dadurch herausfallen, daß das sie umgebende Material weggelöst würde. Auf das System Eisen-Kohlenstoff übertragen, würde der Kohlenstoff seines Lösungsmittels beraubt und müßte innerhalb der flüssigen Phase ausgefällt werden. Tatsächlich scheint sich jedoch zwischen dem flüssigen Aluminium und dem festen Eisen eine Schicht aus einer intermetallischen Verbindung zu bilden, durch welche der Kohlenstoff nicht hindurch kann. Nur das Eisen wandert durch diese Schicht zur flüssigen Phase ab, wodurch diese selbst immer weiter in die Probe vordringt und den Kohlenstoff vor sich her treibt. Ich glaube nicht, daß sich diese  $\vartheta$ -Phase, wie die Verfasser annehmen, erst beim Abkühlen bildet. Bei weiteren Versuchen wurde die Menge des Aluminiums so bemessen, daß während der Versuchsdauer das Existenzgebiet der flüssigen Phase bald über-

<sup>1</sup> Grube, G.: Z. Metallkde. **19**, 438 (1927).    <sup>2</sup> Ageew, N. W. u. O. I. Vher: J. Inst. Met., **44**, 83 (1930). Siehe auch Röhrig: Z. Metallkde. **26**, 87 (1934).

schritten war. Es ließ sich dann auch die Diffusion des Aluminiums im festen Eisen beobachten. Dabei ließen sich die Phasen  $\theta$  und  $\delta$ , ferner  $\xi$ , das aus  $\delta$  beim Abkühlen abgeschieden wird, bestimmen. Die  $\varepsilon$ -Phase tritt erst über  $1100^\circ$  auf und sie fällt beim Abkühlen in  $\xi$  und  $\delta$ . Die  $\eta$ -Phase wird nicht erwähnt, scheint also nicht nachgewiesen.

Bilden zwei Metalle keine intermetallischen Verbindungen (s. Abb. 59), so stellen die maximal durch Diffusion erreichbaren Legierungskonzentrationen die Grenzen der Existenzgebiete der  $\alpha$ -Mischkristalle dar. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich noch sehr geringe Löslichkeiten von Metallen im festen Zustand bestimmen. Die Sättigungsgrenze für bleireiche Blei-Gold-Mischkristalle nach Seith und Etzold<sup>1</sup> ist in Zahlentafel 16 wiedergegeben.

Auf diese Weise gewonnene Werte stimmen befriedigend mit anderweitig bestimmten überein. Abb. 69 zeigt dies am Beispiel der festen Lösung von Silber in Blei<sup>2</sup>. Auf ähnliche Weise hat N. A. Ziegler<sup>3</sup> die Löslichkeit von Sauerstoff in festem Eisen bestimmt.

Unter gewissen Umständen kann bei der Reaktion zweier Metalle eine Formänderung der verwendeten Proben durch gerichtetes Kristallwachstum eintreten. Ein Beispiel solcher Art beschreiben G. Masing und H. Overlach<sup>4</sup>. Werden Legierungen von Antimon und Wismut gegossen, rasch abgekühlt und später wieder erwärmt, so stellen sich bei etwa  $300^\circ$  Formänderungen ein, die mit einer Vergrößerung des Volumens verbunden sind. Ein Bild zeigt allerdings, daß dabei im Inneren zahlreiche Hohlräume entstanden sind (Abb. 70). Dies wird mit der bei der Homogenisierung auftretenden Diffusion in Zusammenhang gebracht. Durch Wachstum der Primärkristalle in bestimmten Richtungen entsteht auf Kosten der zwischen ihnen gelagerten Substanz eine Erweiterung des Netzwerkes der Primärkristalle, die zur äußeren Volumenvergrößerung und inneren Hohlräumbildung führt. Das gleiche tritt nach Scheil und Wurst bei

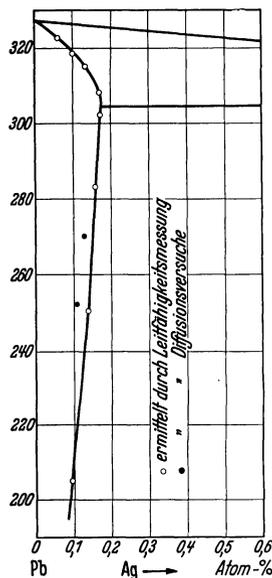


Abb. 69.  
Zustandsdiagramm bleireicher Blei-Silberlegierungen.

Zahlentafel 16.

t°	At.-% Au
170	0,03
183	0,04
200	0,08
208	0,09

<sup>1</sup> Seith, W.-H. Etzold: Z. Elektrochem. **40**, 829 (1934).

<sup>2</sup> Seith, W.-A. Keil: Z. physik. Chem. B **22**, 350 (1933).

<sup>3</sup> Ziegler, N. A.: Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **20**, 73 (1932).

<sup>4</sup> Masing, G. u. H. Overlach: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **9**, 330 (1930).

der Reaktion von festem Eisen mit flüssigem Zink unter besonderen Umständen auf. Es entsteht ein Netzwerk von Nadeln, die bei ihrem Wachstum auf Widerstände, die sich ihnen entgegenstellen, eine erhebliche Kraft ausüben, z. B. Tiegel zersprengen können. Solche Legierungen können nur bei raschem Abkühlen dicht erhalten werden. Bei langsamem Abkühlen dagegen werden sie porös.



Abb. 70.  
Hohlraumbildung bei der Diffusion von Bi-Sb. (Nach Masing und Overlach.)

Der Zusammenhang zwischen Volumenänderung durch Diffusion und umgekehrter Blochsteigerung ist von C. Haase<sup>1</sup> untersucht worden.

Entstehen bei der Diffusion Mischkristalle, so beobachtet man häufig die Bildung von Säulenkristallen in der Diffusionsrichtung (Abb. 54 u. 57).

Es ist für manche Zwecke der Zementation notwendig, die Konzentration, die in der Oberfläche der Probe entsteht, so zu begrenzen, daß z. B. nur die  $\alpha$ -Mischkristallphase auftreten kann. Gleichzeitig möchte man jedoch

dem Spender eine möglichst hohe Konzentration geben, um ein rasches Verarmen zu verhindern. Man kann dazu folgendermaßen vorgehen, wie W. Seith und H. Jag<sup>2</sup> beschreiben. Die Metalle *A* und *B* bilden

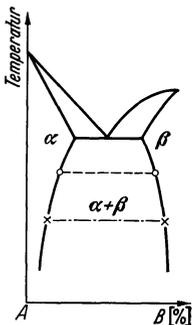


Abb. 71. Legierungsphasen mit gleichem Dampfdruck.

Mischkristalle und intermetallische Verbindungen. Das Gebiet der an *A* reichen Legierungen sei etwa durch Abb. 71 dargestellt. Die mit  $\times$  und  $\circ$  bezeichneten Legierungen sind miteinander im Reaktionsgleichgewicht. Sie können bei der betreffenden Temperatur nebeneinander existieren und haben gleichen Dampfdruck. Bettet man eine Probe aus dem reinen Metall *A* in ein Pulver der Verbindung  $\beta$ -*A* *B* ein, deren Konzentration bei der Versuchstemperatur dem linken Rand der  $\beta$ -Phase entspricht, so kann durch Diffusion auf der Oberfläche der Probe *A* höchstens diejenige Konzentration von *B* in *A* auftreten, die bei der Versuchstemperatur dem rechten Rand des  $\alpha$ -Mischkristallgebietes entspricht.

Diese Erscheinung wurde an einer Reihe von Beispielen nachgeprüft und gleichzeitig die veredelte Wirkung in bezug auf Härte und Korrosionsfestigkeit festgestellt. Abb. 72 zeigt links oben zwei Al-Proben, die unterhalb der eutektischen Temperatur in Mg-Pulver erhitzt sind.

<sup>1</sup> Haase, C.: Z. Metallkde. **24**, 258 (1932); **26**, 181 (1934).

<sup>2</sup> Seith, W. u. H. Jag: Z. Metallkde. **30**, 366 (1938).

Es ist auf sie eine Kruste aus intermetallischen Verbindungen aufgewachsen. Eine unter gleichen Bedingungen in  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ -Pulver getemperte Probe (links unten) hat Mg nur als  $\alpha$ -Mischkristall aufgenommen und

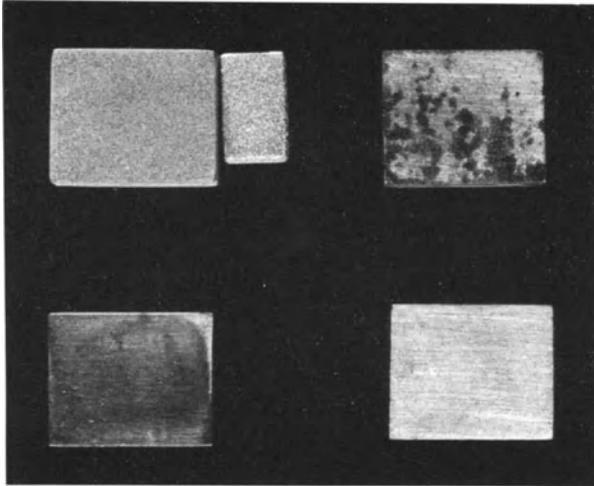


Abb. 72. Oberflächenbehandlung von Al mit Mg und Mg mit Al.

ihre Form vollkommen beibehalten. Auf der rechten Seite des Bildes ist das gleiche für Magnesiumproben in Al und  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$  wiedergegeben. Die in Abb. 73 dargestellte Behandlung von Kupfer in Silizium und  $\text{Cu}_3\text{Si}$  zeigt die Wirkung noch deutlicher. Auch reines Beryllium verändert die Kupferproben stark, während durch eine Legierung von Kupfer mit 10%

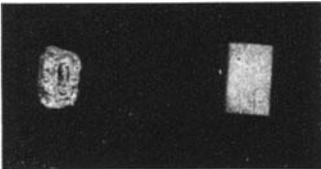


Abb. 73. Oberflächenbehandlung von Cu mit Si.

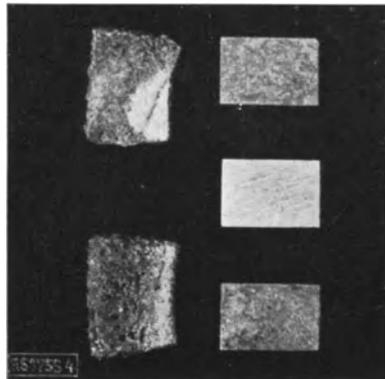


Abb. 74. Oberflächenbehandlung von Cu mit Be.

Beryllium keine Formänderung, wohl aber eine Härtesteigerung der Probe hervorgerufen wird (Abb. 74).

Es ist im übrigen nicht erforderlich, daß zur Erzeugung von oberflächlichen Legierungsschichten beide Partner als Metalle vorliegen.

Auch Reaktionen zwischen Metallen und Salzdämpfen, bei denen Legierungen entstehen, sind bekannt. Nach Becker, Hertel und Kaster reagiert Eisen und Chromchlorid nach der Gleichung

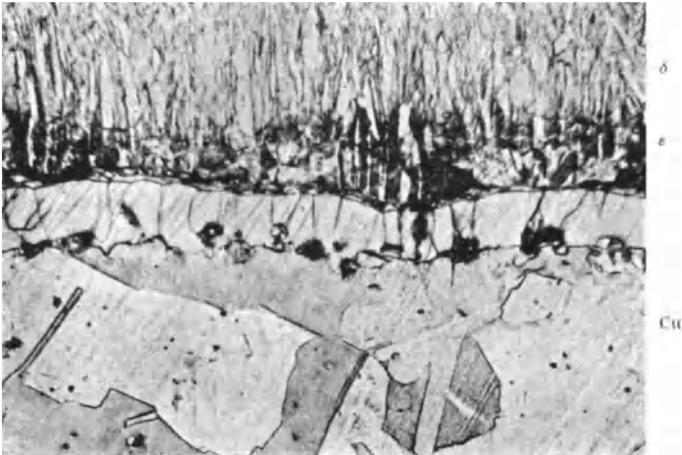
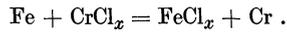


Abb. 75.



Abb. 76.

Abb. 75 u. 76. Reaktion von Cu mit  $\text{SnCl}_2$ -Dampf. (Nach Gonser und Slowter.)

Es ist dabei nicht wesentlich, ob bei der Reaktion, die bei  $950^\circ$  ausgeführt wurde, in dem  $\text{H}_2$  über  $\text{CrCl}_2$  und dann über Eisenproben geleitet wurde, für  $x$  die Zahl 2 oder 3 gesetzt werden muß. Entsprechend dem Zustandsdiagramm von Eisen mit Chrom können hier nur Misch-

kristalle entstehen. Das Verfahren ist auch zur Herstellung von Nickel-Chrom- und Kobalt-Chrom-Legierungen geeignet.

Ganz ähnlich arbeiten B. W. Gonser und E. E. Slowter<sup>1</sup>, indem sie einen H<sub>2</sub>-Strom über SnCl<sub>2</sub> und dann über Kupfer leiten. Bei 500° entstehen dabei, wie Abb. 75 zeigt, Schichten aus  $\delta$ - und  $\varepsilon$ -Bronze. Während bei niedrigen Temperaturen vornehmlich  $\eta$ -Bronze, zwischen 300° und 425°  $\varepsilon$ -Bronze und bei 400° bis 500°  $\delta$ -Bronze entsteht, können über 520° auch eutektoide Schichten beobachtet werden. Auch  $\alpha$ -Bronze kann als schmaler Saum auftreten (Abb. 76). Messing, Eisen und Zink können ebenfalls auf diese Weise mit Sn-Legierungen überzogen werden. Durch Regelung des Chlorid-Dampfdruckes müßte es möglich sein, willkürlich eine bestimmte Phase als äußerste Schicht entstehen zu lassen.

Auch die Kohlung des Eisens auf Dämpfen organischer Verbindungen oder mit CO<sub>2</sub>-CO-Gemischen soll hier erwähnt werden. Die sich dabei abspielenden Reaktionen an der Oberfläche sind von E. Doehlemann<sup>2</sup> eingehend untersucht.

### 13. Das Zundern.

Die Vorgänge der Korrosion und des Zunderns sind schon wegen ihrer technischen und wirtschaftlichen Wichtigkeit häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die Korrosionserscheinungen, welche bei der Bewitterung von Werkstoffen bei normalen Temperaturen auftreten, sind meist elektrochemischer Natur und sollen hier nicht besprochen werden. Das Zundern der Werkstoffe bei höheren Temperaturen in oxydierender Atmosphäre ist jedoch im wesentlichen durch Platzwechsel- und Diffusionsvorgänge bedingt. Sie sollen, soweit sie für den Metallfachmann von Interesse sind, kurz besprochen werden. Im einzelnen sei auf die Monographie von W. Jost und die Arbeiten von Carl Wagner und seiner Schule verwiesen.

Wenn ein Metall mit einem Gas in Berührung steht, mit dem es ein Salz oder ein Oxyd bilden kann, so kann der Druck des reagierenden Agens in der umgebenden Atmosphäre größer oder kleiner als der Gleichgewichtsdruck über der Verbindung bei der entsprechenden Temperatur sein. Nur im letzten Falle kann sich die Verbindung bilden, während im ersten Fall das Metall nicht angegriffen wird. Die Sauerstoffdrucke der Oxyde wachsen mit steigender Temperatur rasch an, so daß die Neigung zum Oxydieren bei niedriger Temperatur an sich größer sein sollte. Dem wirkt jedoch die kleine Platzwechselgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen entgegen, so daß auch an sich unedle Metalle bei niedrigen Temperaturen nur langsam angegriffen werden. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit bei normaler Temperatur nicht so gering, so wäre es mit der Beständigkeit der meisten metallischen

<sup>1</sup> Gonser, B. W. und E. E. Slowter: Techn. Publ. Intern. Tin. Res. Council. 1938, Ser. A Nr. 76.    <sup>2</sup> Doehlemann, E.: Z. Elektrochem. 42, 561 (1936).

Werkstoffe schlecht bestellt. Die allermeisten Oxyde haben bei Raumtemperatur kleine Sauerstoffdrucke, die unter  $\frac{1}{5}$  Atm. liegen. Sogar das Silber müßte noch zu den unbeständigen Metallen zählen.

Die Betrachtung über den Mechanismus des Zunderns erklären jedoch unsere günstigeren Erfahrungen. Wenn ein Metall z. B. mit einer oxydierenden Atmosphäre in Berührung kommt, so kann sich zunächst eine monomolekulare Schicht eines beständigen Oxydes bilden. Diese Schicht wird die beiden Reaktionspartner Sauerstoff und Metall zunächst trennen. Ein weiteres Wachsen der Schicht ist nur möglich, wenn eine der beiden Atomarten auf irgendeinem Weg zu der anderen Komponente gelangen kann. Ein Weg besteht darin, daß die zunächst gebildete Schicht nicht so dicht zusammenhält, daß nicht noch Sauerstoff durch Risse hindurch an die Metalloberfläche kommen kann. Es wird dann stets zwischen der bestehenden Schicht und dem Metall neues Oxyd entstehen und die Zunderschicht wächst unter Schalenbildung weiter. Diese Art der Zunderung folgt einem einfachen Gesetz. Die Dicke der Zunderschicht ist proportional der Zeit

$$(1) \quad s = k \cdot t \quad (s = \text{Schichtdicke}).$$

Für die Größe der Konstanten  $k$  ist lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit an der Metalloberfläche maßgebend, da der Sauerstoff so gut wie ungehindert an die Oberfläche gelangen kann.

Die zweite Möglichkeit des Fortschreitens der Zunderung ist die, daß die erste dünne Schicht Metall und Sauerstoff vollkommen voneinander trennt, d. h. daß die Zunderschicht festhaftet und gasdicht ist. In diesem Fall können die Reaktionspartner nur durch Diffusion durch die bereits bestehende Zunderschicht zueinander kommen. Man nahm früher an, daß der Sauerstoff durch die Zunderschicht wandern würde. Neuere Versuche von Tubandt, Reinhold und Jost<sup>1</sup>, von C. Wagner<sup>2</sup> und seinen Schülern und von K. Fischbeck<sup>3</sup> über die Diffusion, Leitfähigkeit und Stromüberführung in festen Salzen erbrachten jedoch Beweise, daß in den Oxyden die Metallionen eine ungleich größere Beweglichkeit besitzen müssen als die Sauerstoffionen, da erstere bedeutend weniger Raum und Gitter beanspruchen. Der Mechanismus der Zunderung ist nach der Bildung der ersten Schicht folgender: Ein Metallatom geht an der Grenze Metall/Zunder in den Ionenzustand über. Das Ion diffundiert durch die Zunderschicht und reagiert an der Grenze Zunder/Luft mit dem Sauerstoff. Der Verlauf der Reaktion ist ganz ähnlich wie bei der Bildung einer Schicht einer intermetallischen Verbindung zwischen zwei Metallen. Wenn die Reaktion an den Zonengrenzen rasch verlaufen, ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen in der

<sup>1</sup> Tubandt, Reinhold u. Jost: Z. anorg. Chem. **177**, 253 (1928).

<sup>2</sup> Wagner, C.: Z. physik. Chem. B **21**, 25 (1933).

<sup>3</sup> Fischbeck, K.: Z. Metallkde. **24**, 331 (1932).

Zunderschicht der zeitbestimmende Vorgang. In diesem Fall erhalten wir für die Dicke der Zunderschicht ein Gesetz, der folgenden Form:

$$(2) \quad s^2 = k' \cdot D \cdot t.$$

Bedingung für die Gültigkeit ist jedoch, daß man dafür sorgt, daß die Oberfläche des Körpers sich während des Versuches nicht vergrößert und die Gaskonzentration im Außenraum konstant bleibt. Das Gesetz leitet sich folgendermaßen ab. Die Zunahme der Schichtdicke mit der Zeit  $ds/dt$  ist gleich  $dx/dt$ , wo  $x$  die umgesetzte Menge ist.

$$(3) \quad \frac{ds}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot q \cdot D \cdot c}{x}$$

d. h. die Wachstumsgeschwindigkeit ist proportional der Fläche  $q$ , der Diffusionskonstanten  $D$  und der Konzentration des angreifenden Agens im Außenraum und umgekehrt proportional der Schichtdicke. Integriert erhält man

$$(4) \quad x^2 = 2 \cdot k \cdot q \cdot D \cdot c \cdot t.$$

Da  $x$  proportional  $s$  und  $k$ ,  $q$ ,  $D$  und  $c$  während des Versuches konstant sind, kann man auch schreiben:

$$(5) \quad s = k'' \cdot \sqrt{t}.$$

Für die beiden beschriebenen Mechanismen der Zunderung erhalten wir zwei verschiedene Gesetzmäßigkeiten für den zeitlichen Verlauf. Nach N. B. Pilling und R. E. Bedworth<sup>1</sup> wird das erste lineare Gesetz immer dann gefunden, wenn das Volumen des Oxydes, bezogen auf die gleiche Zahl von Metallatomen kleiner ist als das des Metalls. Es sind dies die Metalle, die in Zahlentafel 17 aufgeführt sind. Die beigefügte Zahl  $V_d$  ist das oben beschriebene Verhältnis der Dichten  $d_{\text{Oxyd}}/d_{\text{Metall}}$ .

Zahlentafel 17. Dichten der Oxyde.

Metall $V_d$	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Ba
	0,57	0,58	0,65	0,46	0,86	0,85	0,69	0,71

Bei einer anderen Reihe von Metallen, bei der  $V_d$  größer als 1 ist, sind Zunderschichten beobachtet, die nach dem quadratischen Gesetz wachsen<sup>2</sup>.

Zahlentafel 18. Dichten der Oxyde.

Metall $V_d$	Cu	Zn	Cd	Al	Tl	Ce	Sn	Pb
	1,71	1,44	1,19	1,38	1,11	1,24	1,31	1,40
Metall $V_d$	Sb	Cr	W	Mn	Fe	Ni	Co	Pd
	1,50	1,97	3,50	1,75	2,23	1,64	1,78	1,60

<sup>1</sup> Pilling, N. B. u. R. E. Bedworth: J. Inst. Met., Lond. **29**, 1, 529 (1923).

<sup>2</sup> Fischbeck, K.: Z. Elektrochem. **39**, 316 (1933).

So einleuchtend die Vorstellung ist, daß bei Volumvergrößerung eine dichte, und bei Volumverkleinerung eine poröse Schicht entsteht, so scheinen doch Ausnahmen von dieser Regel vorhanden zu sein. E. Scheil<sup>1</sup> weist auf ein anderes Merkmal hin, nachdem man die beiden Zundermechanismen unterscheiden kann. An der Form der gezunderten Probe kann man nach Scheil erkennen, welche der beiden Wachstumsarten vorliegt. Läßt man z. B. einen Kupferwürfel zundern, so wachsen infolge der Diffusion der Metallionen durch die dichte Zunderschicht nach außen Schichten auf, wobei, von einer Abrundung der Ecken und Kanten abgesehen, die Würfelform bestehen bleibt. Haben wir dagegen poröse Schichten, so daß die Reaktion an der Grenze Metall/Zunder einsetzt, so wachsen aus den Würfelflächen quaderförmige Schichten auf, und

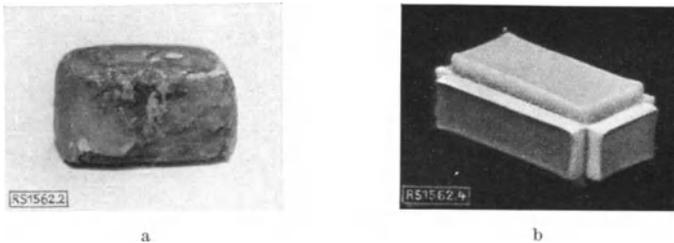


Abb. 77 a u. b. Zunderung eines Cu-Würfels und einer Widia-Probe (Scheil).

es entsteht ein Körper mit einspringenden Kanten und Ecken. Als Beispiel zeigen Abb. 76 und 77 zwei gezunderte Proben der beiden Wachstumsformen, nämlich Kupfer und Widiametall.

R. Mehl<sup>2</sup> stellt fest, daß die Zunderschichten aus Kristallen bestehen, deren Orientierung durch die Orientierung der Metallkristalle, auf denen sie aufwachsen, gegeben ist. Wächst z. B. Wüstit ( $\text{FeO}$ ) auf Eisen, so liegen die (100)-Ebenen beider Kristalle einander parallel. Die (110)-Richtung in der (100)-Ebene des Wüstits ist dabei parallel zu der (100)-Richtung der (100)-Ebene des Eisens. Die Wüstit-Elementarwürfel liegen so auf den Eisenelementarwürfeln, daß die Diagonale der Grundfläche des  $\alpha$ -Fe-Würfels mit der Kante des  $\text{FeO}$ -Würfels zusammenfällt. Es wird dies damit begründet, daß die beiden Strecken annähernd die gleichen Dimensionen haben, und somit die Eisenatome in der Berührungsfläche beider Gitter, die gleiche Lage haben. Beim Zundern von Kupfer stehen das Cu- und  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitter gleich orientiert aufeinander. Die Verschiedenheit der Gitterkonstanten führt zu Spannungen in der Grenzschicht.

<sup>1</sup> Scheil, E.: Z. Metallkde. **29**, 209 (1937).

<sup>2</sup> Mehl, R.: Nature London **34**, 1009 (1934). — Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. **125**, 531 (1937).

Kann ein Metall mehrere Oxyde bilden, so werden bei der Berührung von Metall und Sauerstoff alle diejenigen entstehen, die bei der betreffenden Temperatur stabil sind. Man kann sie aus dem Zustandsdiagramm ablesen. Aus Abb. 78 geht hervor, daß ein Eisenzunder oberhalb  $570^\circ$  folgende Schichten enthalten kann: Fe, Fe mit gelöstem  $O_2$ , FeO (Wüstit),  $Fe_3O_4$  und  $Fe_2O_3$ . Unterhalb  $570^\circ$  fehlt die Wüstitschicht. Dieser Aufbau des Zunders konnte auch experimentell im großen und ganzen bestätigt werden<sup>1</sup>. Die einzelnen Oxyde bilden Schichten von sehr verschiedener Ausdehnung, weitaus am mächtigsten ist die Wüstitschicht, während  $Fe_3O_4$  und  $Fe_2O_3$  dünner sind.

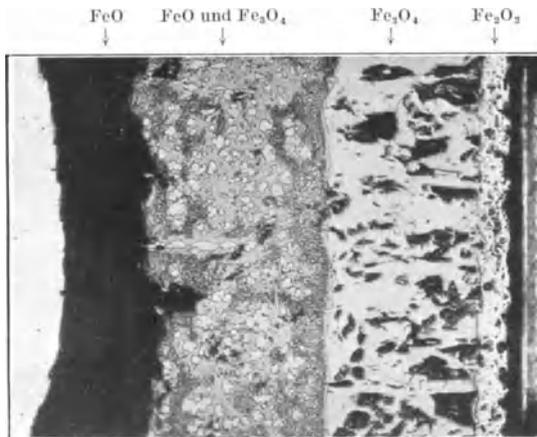


Abb. 78. Zunderschichten auf Eisen. (Nach Scheil.)

Die Gesetze der Zunderung sind nun zuerst nicht an Oxyden experimentell erprüft und erforscht, da diese wenig dicht sind und ein Eindringen des Sauerstoffs durch Sprünge und Klüfte Unregelmäßigkeiten verursachen. Die eigentliche Klärung der Verhältnisse kam von anderer Seite. Die elektrische Leitfähigkeit des  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  stand eine Zeitlang im Mittelpunkt des Interesses der Forschung über den Platzwechselmechanismus in festen Salzen. Dabei schien eine Reihe von Erscheinungen nicht miteinander in Einklang zu bringen zu sein. Eine außerordentlich große Leitfähigkeit, die als Ionenleitfähigkeit angesehen wurde, konnte durch keinen vernünftigen Platzwechselmechanismus erklärt werden. Das Ergebnis einer großen Reihe von Untersuchungen, die hier nicht näher beschrieben werden sollen, war, daß in dem  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  sich Silberionen und Elektronen leicht bewegen können, während das Schwefelionengitter praktisch feststehen bleibt. Diese Anschauung, die sich auch bei den Halogeniden von Silber und Kupfer bestätigt, konnte auch auf die Oxyde

<sup>1</sup> Bozorth, R. M.: J. amer. chem. Soc. 49, 969 (1927). — Pfeil, L. B.: J. Iron. Steel Inst. 119, 501 (1929).

übertragen werden und ist am Kupferoxydul von C. Wagner und H. Dünnwald<sup>1</sup> eingehend geprüft, so daß die Gesetzmäßigkeiten des Zunderns hier weitgehend übersehen werden können<sup>2</sup>.

Zwei Faktoren sind dabei bestimmend für die Geschwindigkeit. Erstens die Diffusionskonstante der Metallionen in der Zunderschicht, zweitens die Reaktionsgeschwindigkeiten an den Grenzflächen. Sie werden von K. Fischbeck<sup>3</sup> durch Annahme von Diffusionswiderständen und Reaktionswiderständen zur Ableitung der Zeitfunktionen benutzt. Sind die Diffusionswiderstände größer als die Reaktionswiderstände, d. h. überwiegt die Reaktionsgeschwindigkeit, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit

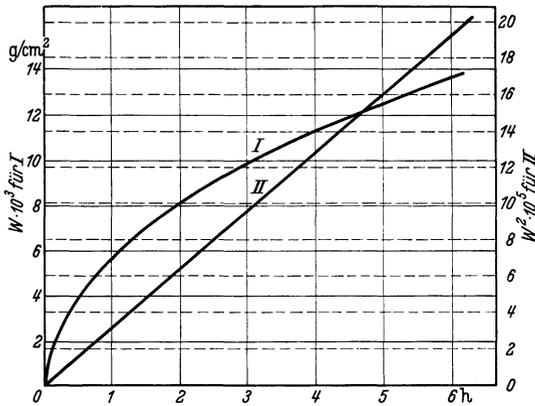


Abb. 79. Das Zeitgesetz der Zunderung.

als langsamster Vorgang zeitbestimmend und man erhält das schon frühzeitig erkannte Wachstumsgesetz [Gleichung (2)]<sup>4</sup>, das (Abb. 79) für die Zunderung von Kupfer zeigt. Die Gewichtszunahme ist gegen die Zeit aufgetragen. G. Tammann und Mitarbeiter<sup>5</sup> fanden in einigen Fällen das quadratische Gesetz bestätigt, in anderen traten jedoch Abweichungen auf. Allerdings ist nur das quadratische

Gesetz theoretisch begründbar. Abweichungen können aus mannigfachen Gründen auftreten. Zunächst natürlich, wenn die Zunder- oder Anlaufschicht porös ist, ferner wenn der Zunder zuerst in einer noch nicht vollständig stabilen Form auftritt<sup>6</sup>. Beim Anlaufen von Silber in Schwefelwasserstoff machen sich auch Verzögerungen durch die Langsamkeit der Reaktionen an den Grenzflächen bemerkbar. Auch die Unstetigkeiten der Zundergeschwindigkeiten beim  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlungspunkt des Eisens, wie sie Fischbeck beschreibt<sup>7</sup>, lassen sich nur durch Einfluß der Grenzflächen erklären. Auch die von Tammann und Köster<sup>5</sup> beschriebene Abhängigkeit der Zundergeschwindigkeit von der Orientierung

<sup>1</sup> Dünnwald, H. u. C. Wagner: Z. physik. Chem. B **22**, 212 (1933).

<sup>2</sup> Siehe C. Wagner u. U. Hammen: Z. physik. Chem. B **40**, 197 (1938). — C. Wagner: Z. physik. Chem. B **40**, 455 (1938).

<sup>3</sup> Fischbeck, K.: Metallwirtsch. **14**, 733, 753 (1935).

<sup>4</sup> Pilling, N. P. u. R. E. Bedworth: J. Int. Met., Lond. **29**, 529 (1923). — I. S. Dunn: Proc. roy. Soc. Lond. A **111**, 203, 210 (1926).

<sup>5</sup> Zum Beispiel Tammann u. Köster: Z. anorg. Chem. **123**, 196 (1922).

<sup>6</sup> Wagner, C.: Z. angew. Chem. **49**, 735 (1936).

<sup>7</sup> Fischbeck, K.: Siehe Fußnote 2, S. 93.

der Kristalle der Unterlage spricht für den Einfluß der Reaktion an der Grenzfläche Zunder/Metall.

Wenn die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist, dann muß das Temperaturgesetz der Diffusion auch für die Zunderung gelten. Das ist, wie schon frühzeitig erkannt wurde, auch der Fall. Der Logarithmus der Zundergeschwindigkeit ist proportional zu  $1/T$ . Abb. 80 zeigt einige von Dunn aufgestellte Kurven für Kupfer und Messing verschiedenen Zinkgehaltes. Bei niedrigen Temperaturen treten beim Kupfer zu hohe Werte auf, die Dunn damit erklärt, daß der Zunder zuerst nicht in seiner stabilen Form auftritt. Pilling und Bedworth suchen ähnliche Erscheinungen damit zu erklären, daß der Zunder bei niedrigen Temperaturen zur Reißbildung neigt, da er noch nicht elastisch genug ist, um die aus der Verschiedenheit der Gitterkonstanten resultierenden Spannungen aufzunehmen.

Läßt man Eisenproben in strömender Luft zundern, so hängt die Zundergeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Nach W. Baukloh und O. Reif<sup>1</sup> besteht eine optimale Strömungsgeschwindigkeit.

Soviel über die Zunderung einheitlicher Metalle! Das Zundern von Legierungen wurde von J. S. Dunn<sup>2</sup> zuerst am Messing untersucht (Abb. 80).

Dabei wurden die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie beim reinen Kupfer, Nickel und Eisen festgestellt. Bei der Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit der Zunderung von Kupfer und von Messingproben mit 95, 90 und 70% Kupfer zeigte sich, daß zwar die absoluten Werte der Zunderung abnahmen, daß aber die Steigung der Temperaturkurve stets gleich blieb. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dies keine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit ist, da der Mechanismus der Zunderung bei einer Legierung viel komplizierter als beim reinen Metall ist.

Eine ausführliche Beschreibung der Möglichkeiten finden wir bei E. Scheil und K. Kiwit<sup>3</sup>. Besteht eine Legierung aus zwei Komponenten *A* und *B*, wobei *A* in großem Überschuß vorhanden ist, so müssen wir zwei Fälle unterscheiden, je nach dem ob *B* edler oder unedler ist als *A*. Im ersten Fall wird das Grundmetall *A* zuerst oxydiert. Das

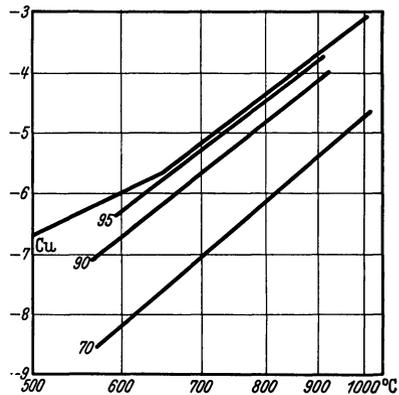


Abb. 80. Das Temperaturgesetz der Zunderung (Dunn).

<sup>1</sup> Baukloh, W. u. O. Reif: Metallwirtsch. 14, 1055 (1935).

<sup>2</sup> Dunn, J. S.: Proc. Roy. Soc., Lond. A 111, 203 (1926).

<sup>3</sup> Scheil, E. u. K. Kiwit: Arch. Eisenhüttenw. 9, 405 (1935/36). — Z. Metallkde. 29, 209 (1937).

Metall *B* bleibt in dem noch metallischen *A* zurück und wandert mit der zurückweichenden Oberfläche des Metalls nach innen. Hierdurch erfolgt an der Grenze Metall/Zunder eine Anreicherung des Metalls *B*

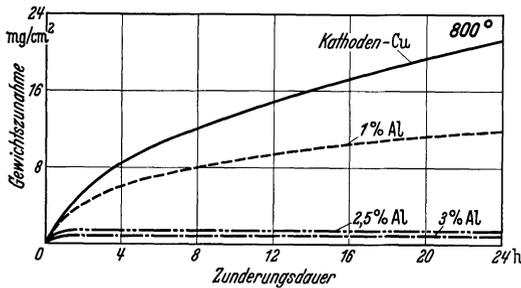


Abb. 81. Zunderschutz von Cu durch Al (Fröhlich).

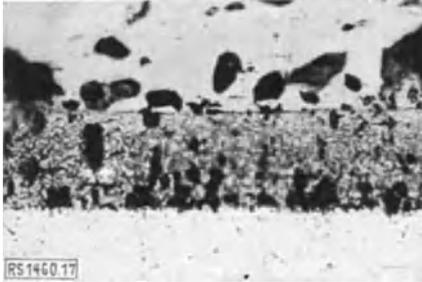


Abb. 82. Zunderschutzschicht einer Cu-Si-Legierung (Fröhlich).

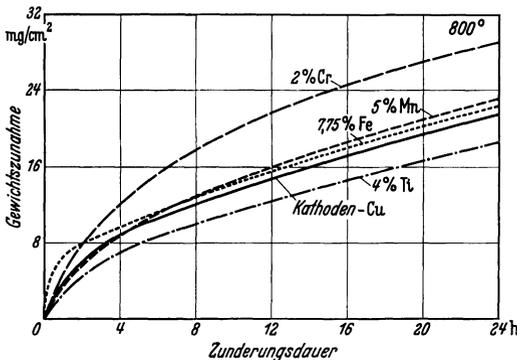


Abb. 83. Zundern verschiedener Cu-Legierungen (Fröhlich).

geschwindigkeit, so wird diese Schicht das weitere Fortschreiten der Zunderung hemmen und unter Umständen ganz verhindern. Diese Erscheinung ist von großer technischer Wichtigkeit, weil darauf die Zunderbeständigkeit mancher Werkstoffe beruht.

in der Oberfläche von *A*. Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze kann *B* auch als selbständige Kristallart an der Grenze auftreten. Dieser erste Fall tritt nach Scheil bei den Legierungen von Eisen mit Kupfer, Nickel und Kobalt auf. Im zweiten Fall wird das Metall *B* zuerst oxidiert, wodurch die Oberfläche an *B* verarmt. Dann wird das Grundmetall *A* oxidiert, bis eine zusammenhängende Zunderschicht entstanden ist. In dieser überwiegend aus Oxyden von *A* bestehenden Schicht, die nur wenig *B*-Oxyd eingeschlossen enthält, wird, wenn die Oxyde von *A* und *B* keine feste Lösung zu bilden vermögen, nur *A* nach außen diffundieren können. Es wächst dadurch außen eine Schicht von *A*-Oxyd auf. Das Oxyd von *B* reichert sich an der Grenze Metall/Zunder an, wo es durch Reduktion von *A*-Oxyd entstehen kann. Hat das Oxyd von *B* einen hohen Schmelzpunkt, bei der Versuchstemperatur also eine geringe Platzwechsel-

Die Legierungsbestandteile, die sich an der Grenzfläche Metall/Zunder anreichern und damit die Zunderung des Eisens hemmen, sind nach Scheil vor allem Aluminium, Silizium und Chrom. Auch Molybdän- und Wolframoxyde reichern sich an der Grenzfläche an, ohne jedoch zu einem brauchbaren Zunderschutz zu führen. Ein besonderer Fall liegt beim Mangan vor. Es ist dem Eisen sehr ähnlich, und die beiden Oxyde bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Irgendeine Anreicherung findet infolgedessen nicht statt.

Die Zunderungserscheinungen bei Kupferlegierungen sind von K. W. Fröhlich<sup>1</sup> untersucht worden. Die Ergebnisse entsprechen den am Eisen gemachten Erfahrungen. Aluminium und Beryllium ergeben schon in geringen Konzentrationen einen guten Zunderschutz (Abb. 81). Besonders deutlich tritt die Zwischenschicht bei Ca, Cr, Li, Mn, Si und Ti hervor (Abb. 82), ohne daß jedoch in allen Fällen eine wirksame Schutzwirkung hervorgerufen wird (Abb. 83). Die Schutzwirkung des Magnesiums und Zinks ist im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen dadurch zu erklären, daß diese Metalle rasch zur Oberfläche diffundieren und dort Schutzschichten bilden (Abb. 84). Die wesentliche Erkenntnis ist die, daß nur unedle Zusätze eine Zunderschutzschicht aufbauen können, während z. B. äußerliches Versilbern Kupfer nur sehr unvollkommen schützen kann.

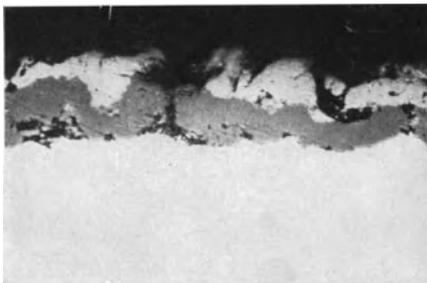


Abb. 84. Zunderschutzschicht auf Tombak (Fröhlich).

## 14. Einige technische Anwendungen.

Die wichtigste und zugleich älteste technische Anwendung eines Diffusionsvorganges im festen Zustand stellt die Zementation des Stahles dar. Sie wurde schon im Altertum, sogar in vorgeschichtlicher Zeit angewendet, allerdings waren damals die Zusammenhänge noch nicht erkannt. Das Verfahren besteht darin, daß man in weiche eiserne Werkstücke Kohlenstoff eindiffundieren läßt und so eine harte Außenschicht erhält.

Das Verfahren der Einsatzhärtung<sup>2</sup> ist außerordentlich vielseitig. Es werden dabei als Kohlenstoffgeber feste Stoffe, Flüssigkeiten und

<sup>1</sup> Fröhlich, K. W.: Z. Metallkde. 28, 368 (1936).

<sup>2</sup> Brearly-Schäfer, H.: Die Einsatzhärtung von Eisen und Stahl. Berlin 1926. — Guillet, L.: La cémentation des produits métallurgiques. Paris 1935. — Werkstoffhandbuch, Eisen und Stahl, Verein deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf 1937.

Gase verwendet. Als festes Einsatzmittel wird Kohle in Form von Holzkohle, Koks oder auch Braunkohle unter Zusatz von Karbonaten verwendet. Geschmolzene Zyanide bilden die flüssigen Einsatzmittel, auch sie sind unter Anwendung mannigfacher Zusätze im Gebrauch. Das verbreitetste gasförmige Aufkohlungsmittel ist Leuchtgas, doch verwendet man auch Öfen, in die Benzin oder Öl eingespritzt und verdampft wird.

Da die Behandlung den Zweck verfolgt, Werkstücke zu erhalten, deren Kern große Zähigkeit und deren Oberfläche große Härte besitzt, hat man besondere Stahlsorten entwickelt, die neben einer natürlichen

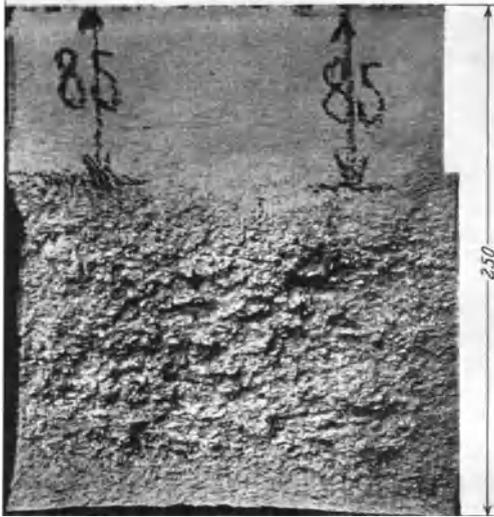


Abb. 85. Bruchzone einer Panzerplatte (Ehrensberger).

Zähigkeit die Eigenschaft haben, bei der Einsatzhärtung besonders günstige Resultate zu liefern. Das Hauptmerkmal der Einsatzstähle ist ihr niedriger Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,25%. Als weitere Legierungselemente werden Cr, Mn, Ni, Mo einzeln oder Cr und Ni oder Cr und Mo miteinander zugesetzt. Es ist bemerkenswert, daß die Zusatzelemente die Diffusion des Kohlenstoffs zum Teil etwas behindern. Dies wirkt sich jedoch nicht nachteilig aus, da die Verminderung der Kohlenstoffdiffusion

durch die bessere Härte überkompensiert wird. Übrigens ist der Randkohlenstoffgehalt bei karbidbildenden Zusätzen oft erhöht.

Die Methode eignet sich in gleicher Weise für die Härtung kleiner Massengüter, für die meist ein unlegierter Stahl verwendet wird, wie für größere Stücke, welche zweckmäßigerweise aus legierten Einsatzstählen gefertigt werden. Die Diffusion des Kohlenstoffs in die Oberflächenschicht und die Härtung durch Abschrecken werden je nach den Umständen in einem oder mehreren Arbeitsgängen durchgeführt.

Die Anwendung der Einsatzhärtung bei der Herstellung von Panzerplatten nach dem Verfahren von Krupp hat eine gewisse Berühmtheit erlangt, da darauf die Überlegenheit des Panzerschutzes der deutschen Kriegsschiffe im Weltkriege begründet war. Das Verfahren wurde nach der Abrüstung von Ehrensberger<sup>1</sup> veröffentlicht. Verwendet wurde

<sup>1</sup> Ehrensberger: Stahl u. Eisen 42, 1229, 1276, 1320 (1922).

ein Stahl mit 0,35% C; 3,75 bis 4,0% Ni und 1,75 bis 2,0% Cr. Die Zementierung, die mit Leuchtgas bei 950° durchgeführt wurde, nahm, da ziemliche Eindringungstiefen erzielt werden mußten, beträchtliche Zeit in Anspruch. Für eine 10 cm dicke Platte rechnete man mit 9½ Tagen, für eine 40 cm dicke 15½ Tagen Diffusionszeit. Zur Erzielung eines sehnigen Gefüges wurden die Platten nur auf der Vorderseite erhitzt und auf der Rückseite durch Abbrausen mit Wasser gekühlt. Die Platten bogen sich bei der Behandlung etwas durch. Dies mußte bei der Formgebung berücksichtigt werden, damit die Platten am Ende der Behandlung die gewünschte Form hatten. Die größte auf diese Weise

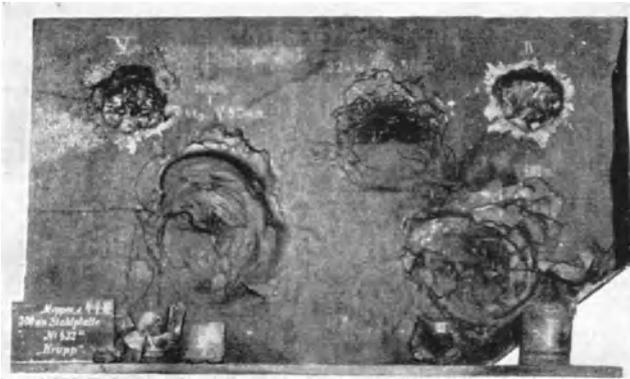


Abb. 86. Beschußprobe einer Panzerplatte (Ehrensberger).

gehärtete Platte hatte eine Länge von 6,7 m und eine Breite von 3,1 m. Die Abb. 85 und 86 zeigen eine Bruch- und eine Beschußprobe einer solchen Platte.

Außer dem Aufkohlen wird auch das Nitrieren von Stählen zur Härtung verwendet. Die Nitrierung führt im Gegensatz zur Kohlung direkt zu einer Härtung, ohne daß dazu irgendeine Nachbehandlung notwendig wäre. Der Erfinder dieses Verfahrens ist Fry<sup>1</sup>, der es 1921 bei Krupp in Essen entwickelte. Die Nitrierung geschieht meist durch mehrstündiges Erhitzen in ammoniakhaltiger Atmosphäre auf 500° bis 520°. Molekularer Stickstoff selbst wird vom Eisen nicht aufgenommen.

Weitere Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Stahl sind das Kalorisieren<sup>2</sup> und das Sherardisieren. Ersteres besteht darin, daß die Werkstücke in Aluminiumpulver erhitzt werden. Ein Zusatz von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verhindert das Zusammenschmelzen des geschmolzenen Pulvers und NH<sub>4</sub>Cl vermittelt nach seinem Verdampfen den Kontakt. Vielfach werden auch die Werkstücke nach dem Schoopschen Verfahren mit Al gespritzt

<sup>1</sup> Fry: Stahl u. Eisen 1922 II 1656; Krupp. Mh. 4, 137 (1923). DRP. 76 108, 18 c.

<sup>2</sup> DRP. 285 245; 286 939. EP. 337 562.

oder in flüssiges Al getaucht und danach erhitzt. Die dabei entstehende Oberflächenschicht erhöht die Hitzebeständigkeit des Materials. An Stelle von Aluminiumpulver kann auch ein solches aus Ferroaluminium verwendet werden<sup>1</sup>. Es hat dies den Vorteil des höheren Schmelzpunktes. Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beschleunigt die Zementation. Bei der zweiten Methode wird Zinkpulver als Einsatzmittel benutzt, das Verfahren hat seinen Namen nach dem Erfinder Sherard. Es wird meist bei kleinen Werkstücken, wie Schrauben und Nägeln angewandt. Auch die Diffusion von Beryllium im Eisen soll nach I. Laissus<sup>2</sup> den Werkstücken große Härte, Zunder- und Säurebeständigkeit verleihen.

Eisen-Chrom-Legierungen können auf der Oberfläche von eisernen Werkstücken auf mehrere Arten erzielt werden. Nach einem DRP.<sup>3</sup> wird erst eine dünne Vernicklung elektrolytisch erzeugt und dann ebenso eine Chromschicht niedergeschlagen. Die Proben werden dann mehrere Stunden in Wasserstoff auf 1100 bis 1300° erhitzt, wobei sich eine korrosions- und zunderbeständige Legierung auf der Oberfläche bildet. Lauenstein und Ulmer<sup>4</sup> berichten über eine Methode, bei der Eisenstücke in Chrom oder Ferrochrom mit Natriumchlorid erhitzt werden. Es bildet sich Chromchlorid, das als Überträger dient und zur Bildung einer oberflächlichen Chrom-Eisen-Schicht führt, ähnlich wie bei den früher zitierten Versuchen von Becker, Hertel und Kaster<sup>5</sup>. Diese Behandlung kann gemeinsam mit einer Glühbehandlung zur Schmiedbarmachung angewandt werden. Will man vermeiden, daß das ganze Werkstück erhitzt wird, so kann man eine Methode anwenden, die für die Härtung der Innenflächen von Motorenzylindern vorgeschlagen ist<sup>6</sup>. Der Zylinder wird zu diesem Zweck innerlich verchromt. Dann wird eine Hochfrequenzspule eingeführt, die nur die inwendigen Schichten so erhitzt, daß Legierungsbildung stattfindet. Das Verfahren der gasförmigen Überträger läßt sich auch beim Silizieren anwenden<sup>7</sup>, indem über Siliziumkarbid oder Ferrosilizium ein Chlorstrom geleitet wird und dieser dann über das zu veredelnde Werkstück streicht. Ebenso läßt sich Eisen nach E. D. Martin<sup>8</sup> mit dampfförmigen  $\text{AlCl}_3$  alitieren.

Eisen kann mit Silizium<sup>9</sup> säurefest gemacht werden. Ferner können Eisen und Nickel mit Molybdän veredelt werden. Man benutzt dazu

<sup>1</sup> Cournot, J. und G. Mecher: C. R. **200**, 125 (1935).

<sup>2</sup> Laissus, I.: Bull. Ass. techn. Fond. Liège. **11**, 132 (1937) Rev. Métall. **35**, 27 (1938).

<sup>3</sup> DRP. 563882.

<sup>4</sup> Lauenstein u. Ulmer: Amer.P. 2046638.

<sup>5</sup> Becker, Hertel u. Kaster: Z. physik. Chem. **177**, 213 (1936).

<sup>6</sup> Brit.P. 399141.

<sup>7</sup> Amer.P. 2109485.

<sup>8</sup> Martin, E. D.: Thèses, Faculté des Scs. de Nancy 17. 11. 1924.

<sup>9</sup> FP. 758736, I.G.Farben.

entweder Ferromolybdänpulver<sup>1</sup> oder eine Paste mit kolloidaler Molybdänsäure<sup>2</sup>, die im Ofen reduziert wird. Dieses Verfahren läßt sich für Drähte und Bänder fortlaufend gestalten. Auch Kupfer<sup>3</sup> und Legierungen aus Aluminium und Silizium<sup>4</sup> werden als Einsatzmittel angewendet<sup>5</sup>.

Nach einem Vorschlag von B. W. Gonser und E. E. Slowter<sup>6</sup> können Kupfer und Kupferlegierungen, sowie Eisen und Zink durch Überleiten eines SnCl<sub>2</sub>-haltigen H<sub>2</sub>-Stromes verzinnt werden. Es wird dabei angenommen, daß Zinn als reines Metall auf der Oberfläche der Probe abgeschieden wird und durch Reaktion und Diffusion eine Reihe von Schichten gebildet werden. Das Verfahren soll sich besonders eignen, um sehr dünne Überzüge auf Proben mit unregelmäßigen Oberflächen oder im Inneren von Rohren zu erzeugen. Die Überzüge aus Cu<sub>4</sub>Sn z. B. sind dazu noch hart und glänzend und können als Metallspiegel verwendet werden.

Auch in der Edelmetallindustrie findet die Diffusion Anwendung. So kann man Goldwaren nach dem Verfahren von G. Beck<sup>7</sup> durch Oberflächenbehandlung mit Cu, Sn, Zn, Ag, Cd und Ni verschiedene Farbtöne geben und so dem Geschmack der Käufer auch noch nach Fertigstellen des Schmuckstückes weitgehend Rechnung tragen. Platingegenstände z. B. Zahnprothesen können mit Silizium gehärtet werden<sup>8</sup>. Silber versuchte man durch Eindiffundieren von Indium anlaufbeständig zu machen<sup>9</sup>. E. Raub<sup>10</sup> konnte dagegen feststellen, daß geringe Zusätze keinen Einfluß haben. Höhere Indiumgehalte der Oberfläche führen zum Mattwerden des Metalls.

Will man der Oberfläche von Blechen andere Eigenschaften als den Kern verleihen, so wendet man in vielen Fällen die Plattierung an. Zu diesem Zweck wird auf dem Block, aus dem das Blech gewalzt wird, eine geeignete Schicht aufgewalzt und mit dem Block weiter verarbeitet. Bei solchem plattiertem Material spielt nun die Diffusion in zweierlei Hinsicht eine bedeutende Rolle. Erstens soll zwischen dem Kernmaterial und der Schutzschicht eine hafteste Bindung eintreten. Man kann

<sup>1</sup> Prokoschkin, D. A.: Metallurgist (russ.) **12**, 69 (1937).

<sup>2</sup> DRP. 416852.

<sup>3</sup> EP. 458854. Leverick.

<sup>4</sup> AP. 2097024 Enders.

<sup>5</sup> Eine Zusammenfassung einer Reihe von Oberflächenveredlungsverfahren für Nichteisenmetalle findet sich in dem zitierten Buch von L. Guillet und bei K. Nischk Oberflächentechn. **11**, 79 (1934).

<sup>6</sup> Gonser, B. W. u. E. E. Slowter: Techn. Publ. Intern. Tin Res. Council Ser. A Nr 76. 1938.

<sup>7</sup> Beck, G.: DRP. 528885; 545589; 556315; 563615; auch AP. 1104842.

<sup>8</sup> DRP. 586622.

<sup>9</sup> EP. 359014; AP. 1779801.

<sup>10</sup> Raub, E.: Z. Metallkde. **30**, 149 (1938). — Mitt. Forsch.-Inst. Probieramt Edelmet. Schwáb.-Gmünd. **12**, 55 (1938).

z. B. Eisen mit Aluminium plattieren<sup>1</sup>. Wenn man es daraufhin mehrere Stunden auf 600 bis 900° erhitzt erhält man eine außerordentlich zunderbeständige Oberflächenschicht. Auf dieselbe Weise kann man Kupfer mit Aluminium plattieren und darauf oberflächlich Aluminiumbronze erzeugen<sup>2</sup>. Sehr häufig möchte man das Kernmaterial durch die Oberfläche vor der Atmosphäre schützen und strebt dann zwar eine innige Verbindung der Schichten an, doch darf die Diffusion der Bestandteile des Kerns nicht so stark sein, daß sie durch die plattierte Schicht an die Oberfläche gelangen. So werden z. B. Duraluminbleche mit korrosionsfesten Aluminiumlegierungen plattiert. Hierbei muß man Sorge tragen, daß das Kupfer während der Wärmebehandlung nicht an die Oberfläche diffundieren kann, da dadurch die Korrosionsfestigkeit sehr nachteilig beeinflußt wird. Man sieht daraus, daß man beim Arbeiten bei plattiertem Material die Diffusionsvorgänge der beteiligten Metalle genau kennen muß<sup>3</sup>.

Auch das Homogenisierungsglühen ist ein Vorgang, der von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig ist. Bei Kenntnis der Diffusionskonstanten und der Korngröße läßt sich für eine bestimmte Temperatur die zur Homogenisierung nötige Zeitdauer aus den Diffusionsgesetzen leicht annähernd berechnen. Die zum Auflösen von Ausscheidungen zulässige Höchsttemperatur ist die eutektische Temperatur. Dies stellt manchmal eine unangenehme Beschränkung dar. Sowie jedoch die ausgeschiedene Phase verschwunden ist, kann man mit der Temperatur zum Erreichen gleichmäßiger Konzentrationsverteilung allmählich bis in die Nähe der Soliduskurve bei der entsprechenden Legierungskonzentration heraufgehen und dadurch die Glühzeit abkürzen<sup>4</sup>.

Während bisher nur davon die Rede war, die Oberfläche eines Stoffes durch Eindiffundierenlassen eines zweiten zu verbessern, kann auch der Fall eintreten, daß man wünscht einen Legierungsbestandteil aus der Oberfläche zu entfernen. Genau so wie man ein Eisenstück aufkohlen kann, so kann man ihm durch Erhitzen in einem kohlenstoffbindenden Gas Kohlenstoff aus der Oberfläche entziehen. Man nennt diesen Vorgang Entkohlung. Der Nitrierstickstoff entweicht beim Erhitzen unter Bildung von molekularem Stickstoff. Nach Patenten der I.G. Farben<sup>5</sup> kann man Al-Mg-Legierungen mit mehr als 3% Mg korrosionsbeständiger machen, indem man sie in mäßig oxydierender Atmosphäre erhitzt. Hierbei wird das Mg aus der Oberfläche der Legierung durch Diffusion und Oxydation entfernt.

<sup>1</sup> Gooshkow, I. E. u. I. A. Zenter: J. Inst. Met. **2**, 104 (1935). Referat.

<sup>2</sup> DRP. 149720.

<sup>3</sup> Burkhardt, A. u. G. Sachs: Metallwirtsch. **14**, 1 (1935). — Brenner: Z. Metallkde **28**, 276 (1936). — Charpy, G. u. S. Bonnerot: C. R. **153**, 671 (1911); **156**, 394 (1913).

<sup>4</sup> FP. 796727.

<sup>5</sup> FP. 823177; IP. 351876.

Von Interesse sind auch Versuche zur Herstellung von Metallmembranen von Kultascheff und Santalow<sup>1</sup> und von H. J. Read und M. Kilpatrick<sup>2</sup>. Die ersten beiden Autoren gehen von Cu-Zn-Legierungen, die letzten beiden von Ag-Zn-Legierungen aus. Erhitzt man dünne Folien daraus im Vakuum, so diffundiert das Zink heraus und verdampft. Es bleiben Membranen zurück mit einer Porenweite von etwa  $10^{-4}$  cm.

Eine Technik, die ebenfalls auf Platzwechslerscheinungen im festen Zustand beruht, ist das Sintern von Pulvern. Man wendet das Verfahren an um Werkstücke bestimmter Form aus hochschmelzenden Metallen ohne Schmelzen herzustellen (Fe, Ni, W, Mo) oder um Legierungen aus Metallen zu gewinnen, die in geschmolzenem Zustand nicht ineinander löslich sind, wie z. B. Cu-Pb-Legierungen für Lagerschalen<sup>3</sup>.

## 15. Verschiedene Platzwechslerscheinungen.

Die exponentielle Form des Temperaturgesetzes der Platzwechselvorgänge bringt es mit sich, daß sie bei Einhaltung bestimmter Beobachtungsmethoden, bei einer ziemlich scharf abgegrenzten Temperatur in die Erscheinung treten. G. Tammann hat nach verschiedenen Methoden diese „Temperatur des beginnenden Platzwechsels“ zu bestimmen versucht. G. Tammann und Q. Mansuri<sup>4</sup> lassen z. B. in einem Gefäß, in dem sich ein Metallpulver befindet, einen Rührer laufen, und stellen die treibende Kraft so ein, daß sie eben genügt, um den Rührer in Bewegung zu halten. Steigert man die Temperatur des Pulvers, so bleibt bei einer gut reproduzierbaren Temperatur der Rührer stehen. Eine zweite Methode von Tammann und W. Salge<sup>5</sup> besteht darin, daß man zwei polierte Metallplatten so geneigt aufeinanderlegt, daß die obere eben noch von der unteren abgleitet. Bei einer bestimmten Temperatur hört die Gleitfähigkeit auf. Es rührt dies daher, daß polierte Oberflächen beim Erreichen einer bestimmten Temperatur rauh werden, was man unter dem Mikroskop am Auftreten kleiner Hügelchen und mit bloßem Auge am Mattwerden erkennen kann. Die so bestimmten „Temperaturen des beginnenden Platzwechsels“ liegen nicht allzuweit voneinander bei etwa 0,3 bis 0,4 der absoluten Schmelztemperatur.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führt eine Betrachtung der Rekristallisationstemperaturen. A. A. Botschwar<sup>6</sup> hat die absoluten Temperaturen des beginnenden Kornwachstums für verschiedene Metalle

<sup>1</sup> Kultascheff u. Santalow: Z. anorg. Chem. **223**, 177 (1935).

<sup>2</sup> Read, H. J. u. M. Kilpatrick: Trans. electrochem. Soc. **74** Reprint 17 (1938).

<sup>3</sup> Zusammenfassende Literatur. Skaupi: Metallkeramik. Berlin 1930. — Fetz, E.: Metals & Alloys **8**, 25 (1937). — Honich, H. E.: Chem. Z. **62**, 829 (1938).

<sup>4</sup> Tammann, G. u. Q. Mansuri: Z. anorg. Chem. **126**, 119 (1923).

<sup>5</sup> Tammann, G. u. W. Salge: Z. Metallkde. **19**, 187 (1927).

<sup>6</sup> Botschwar, A. A.: Z. anorg. Chem. **157**, 319 (1926); **176**, 46 (1928).

zusammengestellt und diese durch die absoluten Schmelztemperaturen dividiert. Wie die Zahlentafel 19 zeigt, liegen diese Quotienten alle bei etwa 0,4.

Nach theoretischen Betrachtungen van Liempts ist die Ablösearbeit in erster Annäherung gleich  $80 T_R$  oder  $32 T_S$ . Er erhält für Pb 22000 cal/Mol, für Au 38000 cal/Mol und für W 112000 cal/Mol, die nur als rohe Annäherungen gelten können.

Zahlentafel 19.

Metall	$T_R$	$T_S$	$T_R/T_S$
Au	473	1336	0,35
Ag	473	1234	0,38
Cu	473—503	1357	0,35—0,37
Fe	623—723	1803	0,35—0,40
Ni	803—933	1724	0,46—0,54
W	1473	3630	0,40
Ta	1273	3123	0,41
Mo	1173	2773	0,42
Al	423—513	932	0,45—0,55
Zn	~280—348	692	0,40—0,50
Sn	~270—298	505	0,53—0,59
Cd	~280	594	0,49
Pb	~270	600	0,45
Pt	723	2037	0,35
Mg	423	923	0,45

Auch die Plastizität der Metalle ist mit dem Platzwechselvermögen der Atome in Zusammenhang gebracht worden. Die Verhältnisse liegen jedoch nicht einfach, da bei der Betrachtung der Fließvorgänge immer eine gleichzeitige Verfestigung stört. Ferner spielen hier nicht Platzwechsel im Sinne der Diffusion sondern Gleitungen die ausschlaggebende Rolle. Immerhin konnte R. Becker<sup>1</sup>

die aus dem Zusammenhang von Platzwechselvermögen und Plastizität zu fordernde große Temperaturabhängigkeit der letzteren an Wolframeinkristallen wahrscheinlich machen. Dushman<sup>2</sup> stellt die von P. Ludwik<sup>3</sup> gemessene Abhängigkeit der Kugeldruckhärte einiger Metalle von der Temperatur dar, indem er den log der Härtezahl gegen  $1/T$  abträgt und erhält Kurven, die bei hohen Temperaturen einen linearen Verlauf erkennen lassen. Aus den Steigungen wurde die pro g-Atom aufzuwendende Energie berechnet. Diese ist bei Ni 13800, Sn 11000, Cu 10000, Al 5000 und bei Pb 4300 cal/g-Atom. Ein Zusammenhang mit der Ablösearbeit bei der Selbstdiffusion scheint nicht zu bestehen, außer daß die Werte ebenfalls größer als die Schmelzwärme und kleiner als die Verdampfungswärmen sind und mit fallender Schmelztemperatur abnehmen.

Das Ausfließen von Metallen wie Blei und Zinn aus engen Öffnungen wurde von N. Werigin, I. Lewkojeff und G. Tammann<sup>4</sup> untersucht und dabei eine lineare Abhängigkeit des log der Ausflußgeschwindigkeit von  $1/T$  erhalten (Abb. 87). Es errechnet sich aus der Zeichnung eine Energie, die etwa der Hälfte der Ablösearbeit bei der Selbstdiffusion entspricht.

<sup>1</sup> Becker, R.: Physik. Z. **26**, 919 (1925).

<sup>2</sup> Dushman: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **29**, Part. 2, 7 (1929).

<sup>3</sup> Ludwik, P.: Z. VDI **59**, 657 (1915). — Z. physik. Chem. **91**, 232 (1916).

<sup>4</sup> Werigin, N., I. Lewkojeff u. G. Tammann: Ann. Physik. [4] **10**, 647 (1903).

Die Kornwachstumsgeschwindigkeit ist eine Erscheinung, die sich ähnlich darstellen läßt. Abb. 88 zeigt die Korngröße eines 50% ausgewalzten Messings mit 68% Cu in logarithmischem Maßstab gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur der Temperatur aufgetragen. Die Steigung der Geraden entspricht einer Aktivierungswärme von 28400 cal/g-Atom<sup>1</sup>

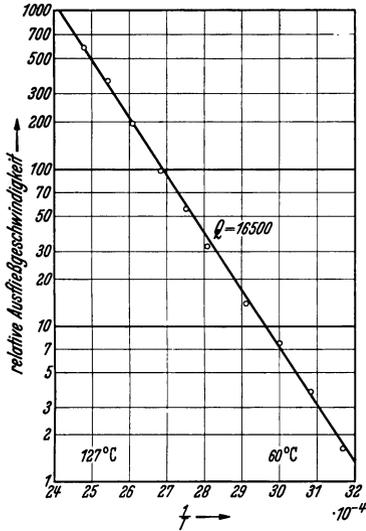


Abb. 87. Ausflußgeschwindigkeit von Blei. (Nach Dushman.)

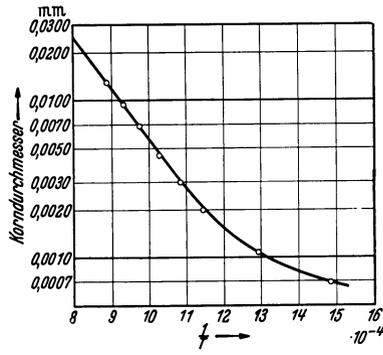


Abb. 88. Kornwachstumsgeschwindigkeit in gewalztem Messing. (Nach Dushman.)

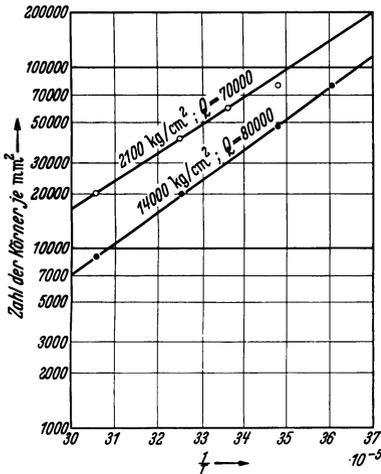


Abb. 89. Kornwachstum von W-Sinterproben, die unter verschiedenem Druck hergestellt sind. (Nach Dushman.)

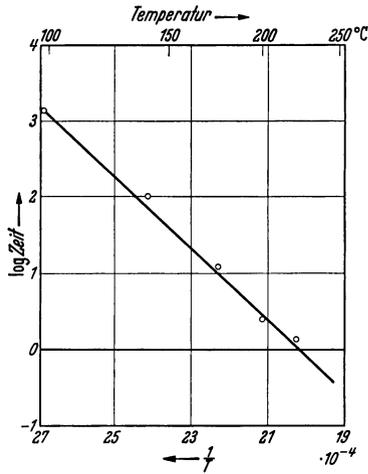


Abb. 90. Ausscheidung in einer Al-Ag-Legierung (Selz und Hone).

Nach Z. Jeffries<sup>2</sup> liegt die auf die gleiche Weise ermittelte Aktivierungswärme, die aus der Beobachtung des Sinterns von Wolframpulver erhalten

<sup>1</sup> Basset u. Davis: Zit. bei Dushman, siehe Fußnote 2, S. 106.

<sup>2</sup> Jeffries, Z.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 60, 588 (1919).

wird mit 80000 cal/g-Atom nahe bei der Ablösearbeit von Kohle oder Thorium in Wolfram (Abb. 89),

Die gleichen Gesetzmäßigkeiten sind bei Aushärtungsvorgängen gefunden worden. Seltz und Hone<sup>1</sup> verfolgten die Ausscheidung der  $\gamma$ -Phase in Al-Ag-Legierungen mit 38% Al durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Bei verschiedenen Anlaßtemperaturen veränderte sich das Leitvermögen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Ihr log gegen  $1/T$  aufgetragen gibt ein Bild wie Abb. 90. Die berechnete Aktivierungswärme ist von ähnlicher Größe wie bei Diffusionsvorgängen in solchen Systemen. Auch die Zeit, die bei verschiedenen Temperaturen nötig ist, damit eine härtbare Aluminiumlegierung (Lautal) ihre maximale Härte erreicht, läßt sich nach C. H. M. Jenkins und E. H. Bucknall<sup>2</sup> auf eine Aktivierungswärme von 12500 zurückführen.

## 16. Rekristallisation.

Die Frage, ob die Rekristallisation eine gleichzeitig vor sich gehende Diffusion beschleunigt, wird wohl allgemein zu bejahen sein. In dem zur Rekristallisation fähigen Metallstück ist nämlich die kinetische Energie der Atome im Durchschnitt höher, so daß man auch annehmen muß, daß eine größere Zahl von Atomen den zum Platzwechsel nötigen Energiebetrag besitzt. Der experimentelle Nachweis ist allerdings nicht ganz leicht zu erbringen.

Bei der Diffusion von Molybdän in Wolfram stellte von Arkel<sup>3</sup> eine Erhöhung der Diffusionskonstanten im verformten Kristall fest.

V. G. Mooradian und J. T. Norton<sup>4</sup> stellen sich Proben her, die aus mehreren sehr dünnen Schichten zweier Metalle bestehen, die durch abwechselnde elektrolytische Abscheidungen erhalten werden. Es wurden die Metallpaare Kupfer-Nickel, Kupfer-Gold, Silber-Gold und Nickel-Kobalt verwendet. Als Indikator für die bei der Erwärmung dieser Proben vor sich gehenden Veränderungen benutzen die Forscher die Röntgenstrukturanalyse, indem sie direkt nach der Herstellung und dann nach jeweils 24stündigem Erhitzen auf 150, 200, 300, 400 und 500° eine Aufnahme der Probe machen. Aus der Aufnahme der unveränderten Probe (Abb. 91) kann man der Breite der Linien wegen schließen, daß entweder ein deformiertes Kristallgitter oder sehr kleine Kristallkörner vorliegen. Da für letzteren Befund keine weiteren Anzeichen vorhanden sind, halten Mooradian und Norton den ersten für gegeben. Beim Erhitzen auf 150 und 200° werden sowohl die Gold- als

<sup>1</sup> Seltz u. Hone: Rev. trimestr. Can. **19**, 396 (1933); **20**, 376 (1934).

<sup>2</sup> Jenkins, C. H. M. u. E. H. Bucknall: J. Inst. Met. **1935**, 285.

<sup>3</sup> Arkel, van: Metallwirtsch. **7**, 656 (1928).

<sup>4</sup> Mooradian, V. G. u. J. T. Norton: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Met. Div. **117**, 89 (1935).

auch die Kupferlinien schärfer. Es tritt eine Ordnung des Gittergefüges ein. Erst bei  $300^\circ$  machen sich wesentliche Veränderungen in der Lage und dem Aussehen der Goldlinien bemerkbar. Während die Kupferlinien noch völlig unverändert bleiben, nähern sich die Goldlinien denen des Kupfers und werden verschwommen. Der Grund hierfür ist in dem Beginn der Diffusion des Kupfers in Gold zu suchen. Hierdurch wird die Gitterkonstante des entstehenden Gold-Kupfer-Mischkristalls kleiner. Die infolge des Konzentrationsgefälles ungleichmäßige Verteilung verursacht die Unschärfe der Linien. Bei  $400^\circ$  beginnt auch die Diffusion

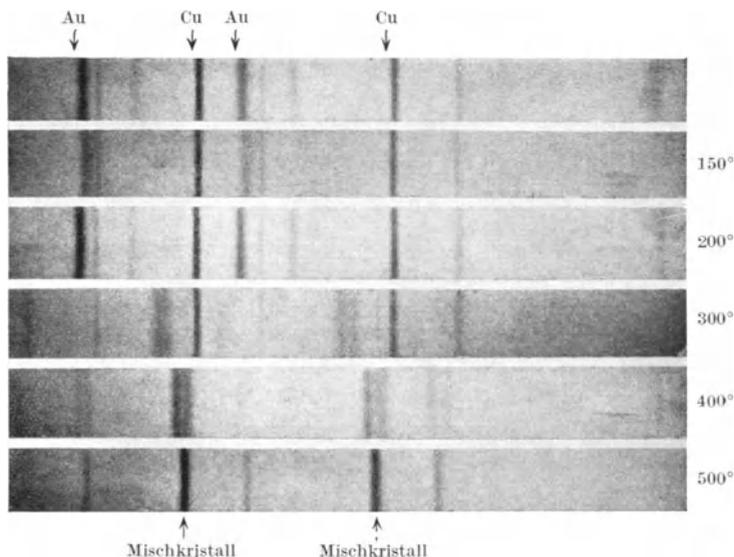


Abb. 91. Gegenseitige Diffusion von Au und Cu an Röntgen-Strukturaufnahmen beobachtet (Mooradian und Norton).

im Kupfer, und die Kupferlinien werden ebenfalls unscharf und wandern den Goldlinien entgegen, bis bei  $500^\circ$  ein vollkommen einheitlicher Mischkristall entstanden ist. Ganz ähnlich sind auch die Ergebnisse bei den übrigen untersuchten Metallpaaren. Mooradian und Norton schließen aus diesen Ergebnissen, daß die Rekristallisation die Diffusion nicht beschleunigt, sondern daß vor dem Beginn der Diffusion die Rekristallisation bereits beendet ist. Dies ist vielleicht insofern nicht ganz richtig, als nur gezeigt wurde, daß die Diffusion nicht so stark beschleunigt wird, um mit dieser Methode nachgewiesen werden zu können.

Der Verfasser hat zusammen mit A. Keil<sup>1</sup> bereits Versuche in der gleichen Richtung nach einer anderen Methode vorgenommen. Es war schon früher festgestellt, daß die Selbstdiffusion in Blei davon unabhängig ist, ob man sie in einem Einkristall oder in einem mechanisch bearbeiteten

<sup>1</sup> Seith, W. u. A. Keil: Z. physik. Chem. B **22**, 350 (1933).

Vielkristall bestimmt. Als Grund hierfür wurde angenommen, daß das Blei schon bei Zimmertemperatur rekristallisiert, daß also eine Störung des Gitters durch Bearbeitung sofort wieder aufgehoben wird. Es war auch bekannt, daß die Rekristallisationstemperatur des Bleis durch geringe Zusätze anderer Metalle wesentlich heraufgesetzt werden kann<sup>1</sup>. Bleiprobe, die 0,08 At.-% Silber oder 0,03 At.-% Gold enthielten, zeigten nun tatsächlich einen erheblichen Unterschied in der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit, je nachdem, ob sie frisch bearbeitet oder

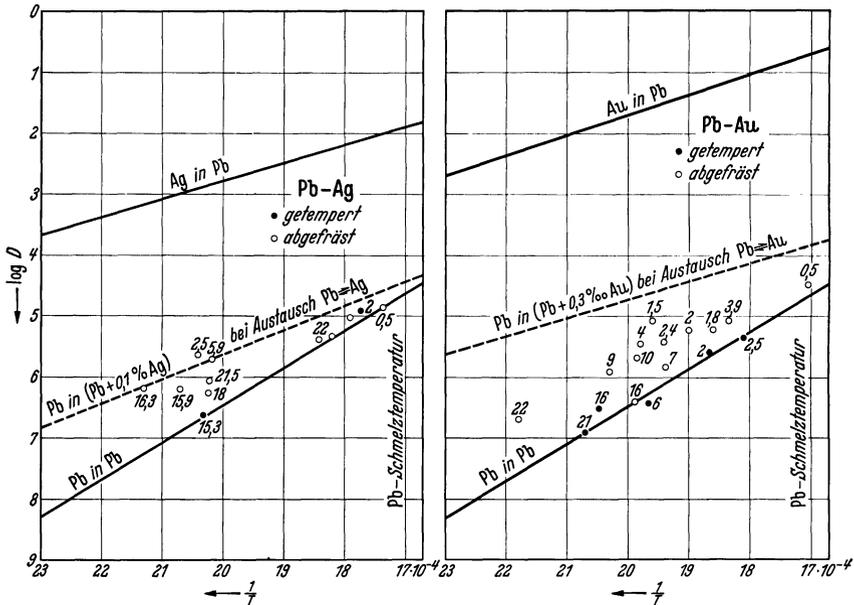


Abb. 92. Selbstdiffusion des Bleis in getemperten und verformten Pb-Ag- und Pb-Au-Legierungen. (Die Zahlen neben den Punkten geben die Versuchszeit in Stunden.)

getempert zur Untersuchung gelangten. Besonders bei Anwendung kurzer Versuchszeiten trat der Unterschied stark hervor (Abb. 92), ein Zeichen dafür, daß der Rekristallisationsvorgang sehr rasch beendet war. Die Diffusionsgeschwindigkeit war während der Rekristallisation sicher um das 10fache beschleunigt.

Auch die Ausscheidungshärtung, die mit Platzwechsellerscheinungen verbunden ist, wird durch Verformung und Rekristallisationsvorgänge stark beeinflusst. Eine Beschleunigung der Karbid-, Nitrid- und Phosphid-ausscheidung ist von W. Köster<sup>2</sup> und von J. L. Bruns<sup>3</sup> beobachtet.

<sup>1</sup> Garre, B., A. Müller: Z. anorg. Chem. **190**, 120 (1930).

<sup>2</sup> Köster, W.: Arch. Eisenhüttenw. **3**, 52 (1929/30); **4**, 609 (1930/31).

<sup>3</sup> Bruns, J. L.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Met. Div. **117**, 99 (1935) Disk.

R. M. Brick<sup>1</sup> findet, daß die Ausscheidung in einer um 85% heruntergewalzten Al-Mg-Legierung beim Erwärmen tausendmal rascher als

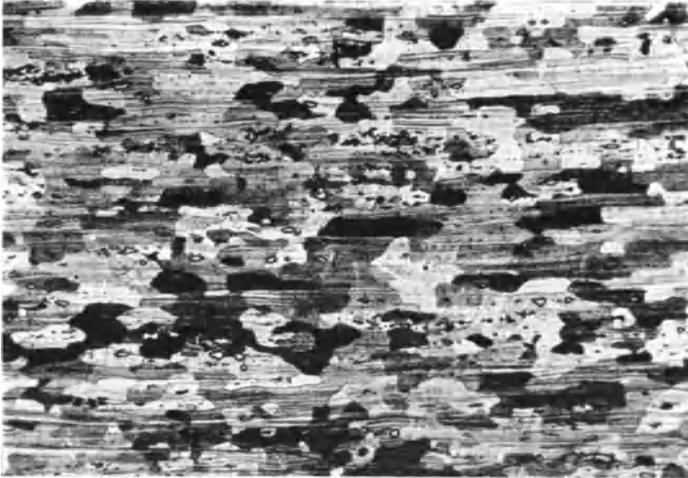


Abb. 93.

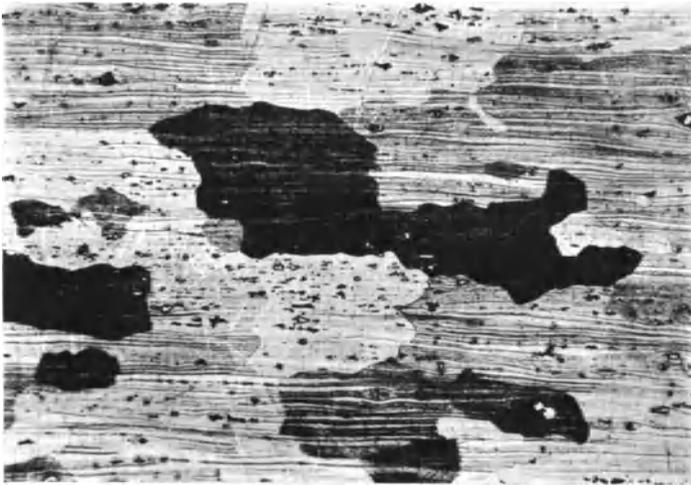


Abb. 94.

Abb. 93 und 94. Rekristallisation von Aluminiumblechen mit Seigerungsstellen (Bollenrath und Bungardt).

normal vor sich geht und daß dabei die Ausscheidung vor der Rekristallisation einsetzt. Auch die Aushärtung von Duralumin kann nach Bruns

<sup>1</sup> Brick, R. M.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Met. Div. 117, 100 (1935) Disk.

und nach E. Söhnchen<sup>1</sup> durch Kaltverformung auf das mehrfache beschleunigt werden.

Nach den Vorstellungen von U. Dehlinger<sup>2</sup> vollzieht sich bei der Rekristallisation der Übergang vom alten zum neuen Gitter nicht über einen regellosen Platzwechsel. Die Atome der äußersten Kristallflächen ordnen sich vielmehr durch eine Art Gleitung um, ohne dabei größere Wegstrecken zurückzulegen. Wenn auch die Atome im Moment der Umordnung eine erhöhte Beweglichkeit haben werden, so währt dieser Zustand doch nur kurze Zeit, so daß unter Umständen bei der Rekristallisation ein Konzentrationsausgleich über größere Strecken nicht stattfindet. Die Abb. 93 und 94 von Bollenrath und Bungardt<sup>3</sup> zeigen ein gewalztes Duraluminblech mit Seigerungszeilen. Es wechseln dort Streifen von etwas höherer und niedriger Konzentration miteinander ab. Nach dem Tempern zeigt sich, daß diese Seigerungszeilen bei der Rekristallisation nicht verschwinden, die Konzentrationsschwankungen also auch in den neuentstandenen großen Kristallen bestehen bleiben.

## 17. Theorie der Ausscheidung.

Ein Zusammenhang der Vorgänge der Ausscheidung mit denen der Diffusion ist offensichtlich. Allerdings hat es den Anschein, als ob man bei der Ausscheidung mit einem komplizierteren Ablauf rechnen müßte, als bei der Diffusion. Eine Messung der Platzwechselgeschwindigkeit bei Ausscheidungsvorgängen ist jedoch experimentell nicht leicht ausführbar. Es liegt dies an den Eigenheiten der Ausscheidungsvorgänge, auf die vor allem U. Dehlinger<sup>4</sup> hingewiesen hat. Ich möchte die Grundtatsachen kurz wiedergeben. Einzelheiten und theoretische Ableitungen können aus U. Dehlingers Monographie entnommen werden.

Grenzen zwei Legierungsproben gleicher Art und verschiedener Konzentration aneinander, so wissen wir, daß im Lauf der Zeit ein Konzentrationsausgleich über die Berührungsflächen stattfindet. Dies ist der Vorgang, den wir bei Diffusionsmessungen untersuchen. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Ausscheidung aus einem übersättigten Mischkristall. Es bilden sich hier Kristalle einer neuen Phase bestimmter Zusammensetzung. Während diese entstehen, nimmt die Konzentration des Mischkristalls ab, bis beide Phasen im Gleichgewicht sind. Das Wesentliche ist nun, daß die Phasengrenzflächen erst gebildet werden

<sup>1</sup> Söhnchen, E.: Metallwirtsch. **14**, 205 (1935).

<sup>2</sup> Dehlinger, U.: Metallwirtsch. **12**, 48 (1933).

<sup>3</sup> Persönliche Mitteilung. Die Abb. 93 und 94 wurden mir vom Institut für Werkstoff-Forschung der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt freundlichst zur Verfügung gestellt.

<sup>4</sup> Dehlinger, U.: Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Leipzig 1938. Siehe auch Z. Metallkde. **29**, 401 (1937). — Z. phys. chem. Unterr. **50**, 134 (1937).

müssen. Wo diese liegen, steht zunächst gar nicht fest. Es müssen zum Eintreten einer Ausscheidung erst Kristallisationskeime gebildet werden. Dies kompliziert den ganzen Vorgang wesentlich, da gerade der Vorgang der Keimbildung noch wenig geklärt ist.

Bei der Untersuchung der Ausscheidungshärtung fand man zwei voneinander verschiedene Arten, die sich besonders beim Duralumin leicht unterscheiden lassen, da die eine schon bei Zimmertemperatur, die andere erst über  $100^{\circ}\text{C}$  eintritt. Man nannte sie dementsprechend Kaltaushärtung und Warmaushärtung. Obwohl in anderen Systemen, wie man später feststellte, die entsprechenden Temperaturen höher liegen können, behielt man auch dort diese Namen bei. Der experimentelle Befund dieser Ausscheidungsarten ist der, daß ein frisch abgeschreckter, übersättigter Aluminium-Kupfer-Mischkristall beim Liegen bei Raumtemperatur eine Steigerung seiner Härte beobachten läßt. Beim Erwärmen geht diese zunächst zurück, um dann erneut anzusteigen. Der Vorgang der Kaltaushärtung führt zu keiner Veränderung des Aufbaus der Mischkristalle, die sich unter dem Mikroskop oder im Röntgenbild erkennen lassen. Nur die Warmaushärtung zeigt bei beiden Untersuchungsarten die Merkmale einer wirklichen Ausscheidung. Der Befund wird von U. Dehlinger durch eine Erweiterung der Vorstellung über den Diffusionsverlauf erklärt. Das zweite Ficksche Gesetz sagt aus, daß der Materietransport bei der Diffusion stets von einer Stelle höherer Konzentration zu einer geringeren Konzentration vor sich geht. Ohne auf die Ableitung näher einzugehen, schreiben wir die Gleichung an, die von Dehlinger an ihre Stelle gesetzt wird:

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial c} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

in welcher  $a$  die Aktivität der gelösten Atome bedeutet. Die Aktivität ist zu berechnen als der Quotient des Dampfdruckes der betrachteten Komponente über der Legierung durch ihren Dampfdruck über der reinen Komponente bei der Versuchstemperatur. Der Ausdruck:

$$(2) \quad D \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial c} = D'$$

wird als effektive Diffusionskonstante bezeichnet. Sie kann nicht nur positive Werte annehmen, sondern mit  $\partial a/\partial c$  auch 0 oder negativ werden. Wenn  $D' = 0$  wird, so heißt dies, daß örtlich auftretende Konzentrationsdifferenzen unverändert bestehen bleiben. Ist  $D'$  negativ, so wird die Diffusion eine bestehende Konzentrationsdifferenz noch vergrößern. Es wird weiter abgeleitet, daß im Zustandsschaubild einer Legierung (Abb. 95) die Linie, welche die Bereiche mit positiver und negativer Diffusionskonstante trennt innerhalb der Grenzlinie des Entmischungsgebietes verläuft. Im oberen Bild ist dies durch die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität deutlich gemacht. Kühlt man einen

Mischkristall etwa längs einer der eingezeichneten senkrechten Linien ab, so wird beim Überschreiten der Löslichkeitslinie der Diffusionskoeffizient sich nicht wesentlich ändern. Er wird langsam kleiner und erreicht beim Schnittpunkt mit der gestrichelten Linie den Wert 0, um dann negativ zu werden. Bringt man einen Mischkristall durch Abschrecken in das durch die gestrichelte Linie eingeschlossene Gebiet, so tritt Kalt-aushärtung ein, dadurch, daß an Stellen, an denen eine zufällige Anhäufung von gelösten Atomen besteht, infolge der negativen Diffusions-

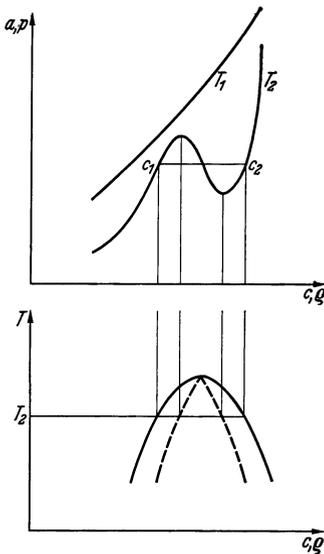


Abb. 95. Aktivitätsänderung beim Überschreiten einer Phasengrenze (Dehlinger).

konstanten diese Anhäufung noch verstärkt wird, ohne jedoch zunächst zur Ausscheidung einer neuen Phase zu führen. Erwärmt man den Kristall wieder über die gestrichelte Linie, so wird die Diffusionskonstante positiv, die Konzentrationsunterschiede gleichen sich aus, und die Härte nimmt ab. Theorie und Experiment sind miteinander im Einklang.

Diese Betrachtungen gelten jedoch nur für einen einphasigen Zustand. Hat sich eine zweite Phase, wenn auch nur als Keim, ausgebildet, so gelten die Betrachtungen nicht mehr, da an der Phasengrenzfläche ein Konzentrationssprung auftritt. Diese sichtbare Ausscheidung bewirkt die Warmaushärtung. Sie kann nur rückgängig gemacht werden, wenn man die Probe bis über die Grenzlinie des Zweiphasengebietes erwärmt. Die Keime, an denen die Ausscheidung stattfindet, bilden sich bevorzugt an Korngrenzen aus. Es ist interessant, daß bei der Warmaushärtung

zweierlei Mechanismen der Ausscheidung auftreten können, die sich durch mikroskopische, röntgenographische und magnetische Untersuchungen verfolgen lassen. Besonders die letzten beiden Methoden zeigen die Unterschiede in anschaulicher Weise. Bei der einen Art, der sog. mikroskopisch-homogenen Warmaushärtung, verschieben sich die Röntgenlinien<sup>1</sup> und auch der Curiepunkt<sup>2</sup> stetig von ihrer Lage beim übersättigten Mischkristall bis zu ihrer Lage bei dem Mischkristall, der nach der Ausscheidung stabil ist. Bei der mikroskopisch inhomogenen Warmaushärtung treten neben den Röntgenlinien und dem Curiepunkt des Anfangszustandes schon während der Ausscheidung auch gleich diejenigen des Endzustandes auf, um zuletzt allein übrig zu bleiben. Im ersten Falle geht die zuerst hochdisperse Ausscheidung so gleichmäßig vor sich, daß praktisch der ganze Mischkristall seine Konzentration gleichmäßig verändert. Im

<sup>1</sup> Graf, L.: Z. Metallkde. 30, 59 (1938).

<sup>2</sup> Gerlach, W.: Z. Metallkde. 28, 80, 183 (1936); 29, 124 (1937).

zweiten Fall dagegen treten sofort Zonen vollständiger Ausscheidung auf, die sich über den ganzen Kristall ausbreiten, während gleichzeitig die übersättigte Phase verschwindet (Abb. 96—99). Das Röntgenbild der

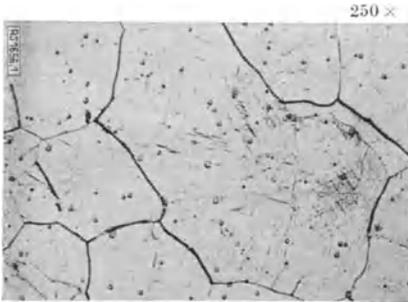


Abb. 96.

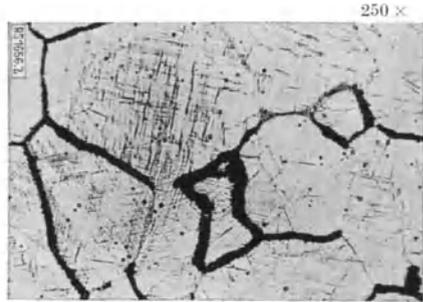


Abb. 97.

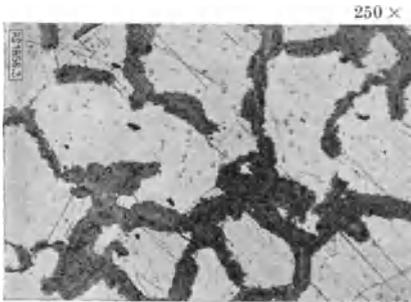


Abb. 98.

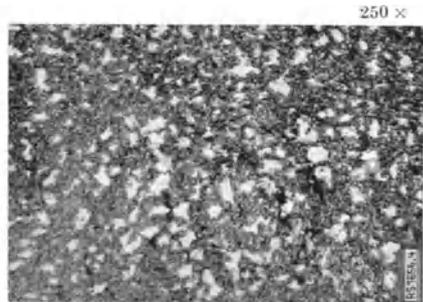


Abb. 99.

Abb. 96—99. Mikroskopisch inhomogene Ausscheidung (Graf).

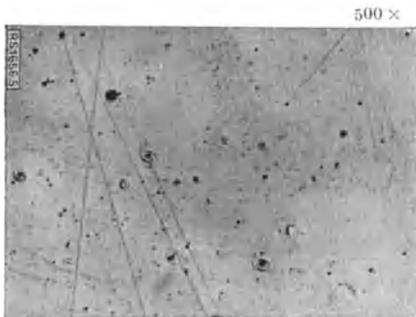


Abb. 100.

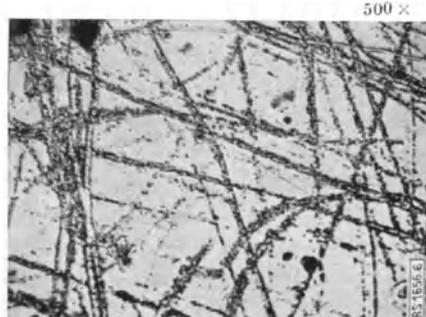


Abb. 101.

Abb. 100 und 101. Ausscheidung an deformierten Stellen (Graf).

ausgeschiedenen Phase tritt erst auf, wenn sich diese von hochdisperser Verteilung zu mikroskopisch sichtbaren Kristallen zusammenlagert.

An Kupfer-Silber-Legierungen ist die homogene Ausscheidungsart stets bei Einkristallen und gegossenem Material beobachtet worden,

an verformtem Material dagegen die heterogene<sup>1</sup>. Im verformten Kristall kann die Ausscheidung stark beschleunigt sein<sup>2</sup>. Abb. 100 zeigt eine Ni-Be-Legierung (2,5%) übersättigt und abgeschreckt. Abb. 101 stellt ein Bild der gleichen Probe dar nach Anlassen bei 450° (5 min). Sie ist nur neu geätzt. Die Striche sind Ausscheidungen längs der beim früheren Schleifen eingetretenen Verformungen im Untergrund der wegpolierten

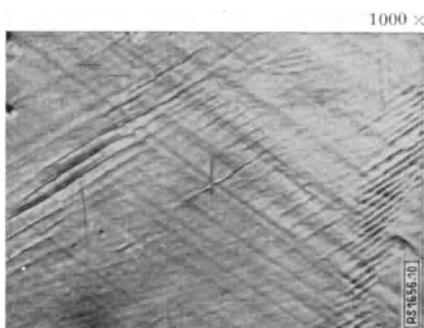


Abb. 102. Ausscheidung an Gleitebenen (Graf).

Schleifrisse. Auch die homogene Ausscheidung erfolgt nach Graf an leicht verformten Ni-Be-Einkristallen bevorzugt an den Gleitebenen (Abb. 102). Er nennt diesen Ausscheidungsverlauf uneinheitlich-homogen. Wir sahen schon aus diesen kurzen Ausführungen, daß die Ausscheidungsvorgänge sehr viel verwickelter sind, als die Diffusion im homogenen Mischkristall. Es wird deshalb nicht einfach sein, die Dif-

fusionsgeschwindigkeit, die den Materietransport bei den Ausscheidungsvorgängen regelt, zahlenmäßig zu erfassen. Es läßt sich jedoch vermuten, daß diese mit der Größenordnung der normalen Diffusionsgeschwindigkeit übereinstimmt.

## 18. Oberflächendiffusion.

Diffusionsvorgänge an Oberflächen fester Stoffe sind zuerst von M. Volmer und Mitarbeitern<sup>3</sup> untersucht worden. Obwohl die Versuche zum Teil nicht an Metallen ausgeführt sind und ihre Ergebnisse daher nicht ohne weiteres auf diese übertragen werden können, dürften doch bei Metallen ähnliche Erscheinungen angenommen werden.

Auf Glasplättchen wurde z. B. ein dünner Überzug von Benzophenon erzeugt, der jedoch nicht bis zum Rande des Plättchens reichte. An diesem freien Rand entlang tropfte Quecksilber. Obwohl die Quecksilbertropfen den Benzophenonüberzug nicht berührten, wurde solches von dem Quecksilber weg befördert. Es war dies nur dadurch möglich, daß das Benzophenon an der freien Glasfläche entlang diffundierte. Ein zweiter Versuch benutzte eine Benzophenonnadel. In der Nähe ihrer Spitze tropfte Quecksilber und beleckte die Nadel, ohne jedoch die Spitze selbst zu berühren. Trotzdem wird die Nadel von der Spitze

<sup>1</sup> Wiest, P.: Z. Physik **74**, 225 (1932). — Wiest, P. u. U. Dehlinger: Z. Metallkde. **26**, 150 (1934). — Ageew, Hansen u. Sachs: Z. Physik **66**, 350 (1933).

<sup>2</sup> Graf: Siehe Fußnote 1, S. 114 u. H. Bumm: Z. Metallkde, **29**, 30 (1937).

<sup>3</sup> Volmer, M. u. Mitarbeiter: Z. physik. Chem. **115**, 239 (1925); **119**, 46 (1926). — Z. Physik. **7**, 1, 13 (1921).

an abgebaut, indem die Molekeln, die jeweils die Spitze bilden, auf der Oberfläche dahin wandern, wo der Quecksilbertropfen den Kristall berührt.

Quecksilber kristallisiert aus dem Dampf in Form hexagonaler Plättchen, die mit einer Kante an der Gefäßwand anliegen, so daß die Basisflächen frei in den Raum hinauswachsen. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle läßt sich nun aus der aus dem Dampfraum auf die Kristallfläche auftreffenden Anzahl der Quecksilberatome berechnen. Dabei ergibt sich, daß die Hg-Kristalle parallel zur C-Achse nur mit einem Zehntel der Geschwindigkeit wachsen, die sich aus der Zahl der auf die Fläche auffallenden Atome errechnen, senkrecht zur C-Achse dagegen mit einer Geschwindigkeit, die tausendmal so groß ist als aus der Rechnung hervorgeht. Dies ist nicht anders zu erklären, als daß fast alle auf die großen Basisflächen auftreffenden Atome dort nicht eingebaut werden, sondern entlang der Basisflächen nach den Prismenflächen wandern.

Bringt man auf die Oberfläche einer Zinnfolie einen Quecksilbertropfen, so breitet sich die Amalgamierung nach den Seiten hin mit viel größerer Geschwindigkeit aus, als in die Tiefe. Die Erscheinung wurde von Gerlach und Schweitzer<sup>1</sup>, von F. W. Spiers<sup>2</sup> und von Alty und Clark<sup>3</sup> untersucht. Der Vorgang, bei dem eine rasche Oberflächendiffusion und eine langsame Volumendiffusion sich überlagern, ist stark von der Walzrichtung abhängig. Auf gewalzten Folien schreitet die Amalgamierung als Ellipse fort, deren größere Achse mit der Walzrichtung zusammenfällt.

Die Diffusion von Thorium in Wolfram wird von P. Clausing<sup>4</sup> als Korngrenzendiffusion angesprochen. Dieses Beispiel ist von besonderer Wichtigkeit, da man den Glühlampendrähten, die aus Wolfram bestehen, eine kleine Menge Thoriumoxyd zusetzt. Ein Wolframdraht, der 1,7% Thoriumoxyd enthält, emittiert beim Glühen keine Th-Ionen, wenn er mit einer einkristallinen Wolframschicht überzogen ist, wohl aber, wenn der Überzug vielkristallin ist. Der Thoriumzusatz dient dazu, die Rekristallisation des Drahtes zu verhindern. Bei der Emission von Thoriumionen wird dieses in der Oberfläche langsam verbraucht und muß aus dem Innern durch Diffusion nachgeliefert werden. W. Geiss und J. A. van Liempt<sup>5</sup> stellten fest, daß das Thoriumoxyd in den Wolframdrähten bei 2400° reduziert wird. Thorium und Wolfram sollen jedoch keine Mischkristalle bilden. Dies kann jedoch nicht streng zutreffen, da auch eine geringe Volumdiffusion nachgewiesen werden kann. Ähnliche

<sup>1</sup> Gerlach u. Schweitzer: Ber. München, Math. Nat. Abt. 1930, 223.

<sup>2</sup> Spiers, F. W.: Phil. Mag. 15, 1048 (1933).

<sup>3</sup> Alty u. Clark: Trans. Faraday Soc. 31, 648 (1935).

<sup>4</sup> Clausing, P.: Physica, Haag 7, 193 (1927).

<sup>5</sup> Geiss, W. u. J. A. van Liempt: Z. anorg. Chem. 168, 107 (1928).

Erfahrungen machte J. A. M. van Liempt<sup>1</sup> am System Wolfram-Kohle. Ein Wolframeinkristall und ein Kristallit wurden in Kohlepulver bis 1900° erhitzt. Dabei zeigte nur der Kristallit Spuren einer erfolgten Diffusion. Dieses konnte auch Zwicker<sup>2</sup> bestätigen. A. E. von Arkel<sup>3</sup> berechnet die Diffusionskonstante von Mo in W im Einkristall zu  $< 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  und im Polikristall zu  $> 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ . Aus Untersuchungen von A. Becker<sup>4</sup>, W. H. Brattain und A. Becker<sup>5</sup> und von P. Lukirsky, A. Sosina, S. Wekschinsky und T. Zarewa<sup>6</sup>, R. C. L. Bosworth<sup>7</sup> und L. B. Taylor und J. Langmuir<sup>8</sup> ist bekannt, daß die Atome von Natrium, Barium, Cäsium und Thorium auf der Oberfläche von Wolframdrähten rasch zu diffundieren vermögen. Es wird dies dadurch nachgewiesen, daß man die eine Seite eines Drahtes solche Atome adsorbieren läßt und dann ihre Ausbreitung über die

zuerst freie Seite des Drahtes auf Grund von Emissionsvorgängen verfolgt. Taylor und Langmuir bestimmten auf diese Weise die Diffusion von Cäsium in der ersten ( $D_1$ ) und in der zweiten ( $D_2$ ) Lage einer Adsorptionsschicht auf Wolfram. Die Ergebnisse waren nebenstehende.

Zahlentafel 20.

$T^\circ$	$D_1, \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	$D_2, \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
300	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$0,34 \cdot 10^{-3}$
400	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$
500	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
600	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
700	$8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Die Temperaturabhängigkeit und die Ablösearbeit ist aus der folgenden Gleichung zu ersehen:

$$D_1 = 0,2 \exp - 14000/RT$$

$$D_2 = 0,0164 \exp - 2300/RT.$$

Für die Diffusion von Thorium auf Wolfram wurde von Brattain und Becker<sup>5</sup> bei 1382° eine Diffusionskonstante von  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  gefunden. Die Diffusionskonstante ist allerdings nach Langmuir stark von der Belegungsichte der Schichten abhängig.

Fonda, Young und Walker<sup>9</sup> bestimmten die Diffusionskonstanten von Thorium aus Wolframdrähten von verschiedener Korngröße, wie Zahlentafel 21 zeigt.

<sup>1</sup> Liempt, J. A. M. van: Metallwirtsch. 7, 558 (1928). — Z. Metallkde 16, 317 (1924).

<sup>2</sup> Zwicker: Physica, Haag 7, 189 (1927).

<sup>3</sup> Arkel, A. E. van: Metallwirtsch. 7, 656 (1928).

<sup>4</sup> Becker, A.: Trans. electrochem. Soc. 55, 153 (1929).

<sup>5</sup> Brattain, W. H. u. A. Becker: Phys. Rev. 43, 428 (1933).

<sup>6</sup> Lukirsky, P., A. Sosina, S. Wekschinsky u. T. Zarewa: Z. Physik 71, 306 (1931).

<sup>7</sup> Bosworth, R. C. L.: Proc. roy. Soc., Lond. A 150, 58 (1935).

<sup>8</sup> Taylor, L. B. u. J. Langmuir: Phys. Rev. 40, 463 (1932); 44, 423 (1933).

<sup>9</sup> Fonda, Young u. Walker: Physics 4, 1 (1933).

Zahlentafel 21.

Korngröße $\mu$	2400°	2300°	2200°	2000° abs.
5,3	$3,19 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	
7,3	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$2,18 \cdot 10^{-10}$	
3000	$1,13 \cdot 10^{-11}$			$2,26 \cdot 10^{-13}$

Wertet man diese Versuche in der üblichen Weise aus, so erhält man die Gleichungen

$$D_1 = 0,554 \exp - 90400/RT$$

$$D_2 = 0,488 \exp - 94100/RT \quad \text{und}$$

$$D_3 = 0,00358 \exp - 93400/RT.$$

Die Gleichungen und die Darstellung Abb. 103 erwecken den Anschein, als wäre die Konstante  $A$  der Gleichung von der Korngröße abhängig.

Wie Langmuir<sup>1</sup> zeigt, kommt man jedoch zu einheitlichen Resultaten, wenn man in die Berechnung der Diffusionskonstanten an Stelle der Radien der Drähte die Radien der einzelnen Körner einsetzt. Man nimmt damit an, daß die Diffusion im Inneren der einzelnen Körner langsam vor sich geht und damit der zeitbestimmende Vorgang wird, während dann eine rasche Korngrenzendiffusion die Thoriumatome der Oberfläche führt. Der Effekt der Vergrößerung der Diffusionskonstanten im vielkristallinen Material ist auf die Vergrößerung der inneren Oberfläche zurückzuführen, die bisher unberücksichtigt geblieben war. Man erhält nun eine Diffusionskonstante von  $1,10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  bei 2400° abs. als Wert für die reine Volumendiffusion. Setzt man diesen in die Gleichung von Dushman und Langmuir ein, so erhält man für die Ablösearbeit 120000 cal/mol, ferner:

$$D = 1,0 \exp - 120000/RT \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$D = 86540 \exp - 120000/RT \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}.$$

Versucht man die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion aus den Werten von Brattain und Becker zu berechnen, so würde man eine Ablösearbeit von 111000 cal/mol erhalten, was viel zu hoch erscheint. Da die Oberflächendiffusion stark von der Belegungsichte abhängt, reduziert Langmuir die Werte von Brattain und Becker auf die Belegung 0 und erhält so für eine Temperatur von 1655° abs.

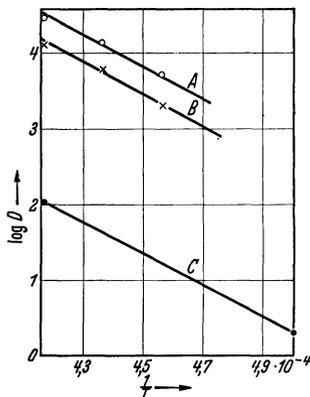


Abb. 103. Diffusion von Thorium in Wolfram verschiedener Korngröße nach Fonda, Young und Walker.

<sup>1</sup> Langmuir: Z. angew. Chem. 46, 719 (1933).

eine Diffusionskonstante von  $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Setzt man diesen Wert ein, so erhält man für die Oberflächendiffusion

$$D = 0,47 \exp - 66400/RT.$$

Aus Emissionsversuchen kann man auch die Temperaturabhängigkeit der Korngrenzendiffusion ermitteln und daraus die Ablösearbeit für diesen Vorgang erhalten. Es gilt dann für die Korngrenzendiffusion die Gleichung:

$$D = 0,47 \exp - 90000/RT.$$

Es gelingt also in diesem Falle, alle drei möglichen Arten der Diffusion, im Inneren der Kristalle, entlang den Korngrenzen, und entlang der freien äußeren Oberfläche zu bestimmen. Mechanismus und Diffusionskurven sind in Abb. 104 und 105 dargestellt. Man hat sich die Diffusion

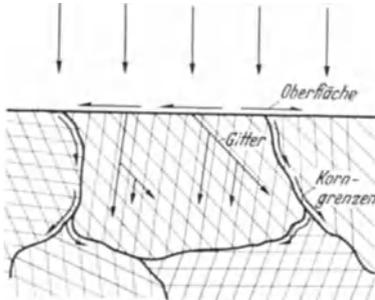


Abb. 104. Wege der Diffusion an der Oberfläche, in den Korngrenzen und im Gitter (Mehi).

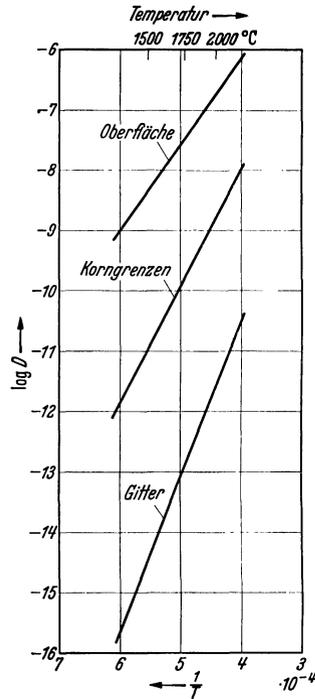


Abb. 105. Diffusion von Thorium in Wolfram an der Oberfläche, an den Korngrenzen und im Gitter (Langmuir).

von Thorium aus einem thoriumhaltigen Wolframdraht so vorzustellen, daß zunächst die Th-Atome aus dem Inneren der Kristallkörner nach den Korngrenzen diffundieren mit einer Diffusionsgeschwindigkeit, die infolge der hohen Ablösearbeit sehr gering ist. In den Korngrenzen erfolgt die Diffusion rascher und führt die Atome an die Oberfläche des Drahtes. Sie können dort bei sehr hohen Temperaturen direkt verdampfen, oder bei niedrigeren Temperaturen entlang der Oberfläche diffundieren. Der früher gefundene Unterschied zwischen der Diffusion im Einkristall und im Vielkristall beruht darauf, daß im Vielkristall Thorium oder Thoriumoxyd sich in zusammenhängendem Netzwerk zwischen den Kristallen anhäuft und entlang der Korngrenze rasch nach außen gelangen kann. Wird nun der Kristallit gesintert, so werden

diese zusammenhängenden Bezirke getrennt, und selbst wenn nicht alles Th in fester Lösung vorliegt, kann es nur noch durch langsame Volumendiffusion nach außen gelangen.

Die Diffusion radioaktiver Stoffe auf der Oberfläche ihrer Unterlagen ist ebenfalls verschiedentlich untersucht worden. Für die Versuche über die Selbstdiffusion von Blei war es von Wichtigkeit zu wissen, ob die auf der Unterlage kondensierten radioaktiven Stoffe, die nicht einmal eine monoatomare Schicht ausmachten, nicht etwa durch Oberflächendiffusion nach Flächen abwanderten, die bei der weiteren Untersuchung nicht berücksichtigt wurden. Nach Versuchen von W. Seith und A. H. W. Aten<sup>1</sup> tritt dies bei den verwendeten Temperaturen nicht ein. Schlägt man jedoch ThB auf einer Platin-oberfläche nieder, die teilweise abgedeckt ist, und erhitzt auf Temperaturen über 550°, so läßt sich die Oberflächendiffusion dadurch verfolgen, daß man das Platinblech auf ein photographisches Papier legt. Die Stellen, an denen sich radioaktive Substanz befindet, werden dann geschwärzt. Es ist bemerkens-

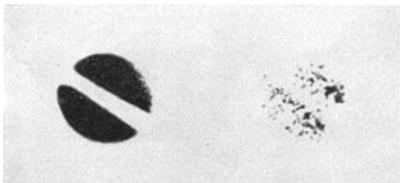


Abb. 106. Diffusion von ThB auf Platin.

wert, daß sich das ThB an einzelnen Stellen anhäuft (Abb. 106), die über die ganze Oberfläche verteilt sind. Ähnliche Aggregationen auf Oberflächen beschreibt T. Chamié<sup>2</sup> bei radioaktiven Stoffen, die sich aus Lösungen abscheiden. H. Jedrzejowski<sup>3</sup> zeigt, daß sich das Polonium, das zunächst einen begrenzten Teil einer Platinunterlage bedeckte, sich bei etwa 900° über die ganze Fläche mit einer Diffusionskonstante von  $2,1 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  ausbreitet. Die Ergebnisse, die sich scheinbar widersprechen, sind vielleicht dadurch bedingt, daß die vorhandene Menge des radioaktiven Stoffes einmal zur Bildung einer einatomigen Schicht ausreicht und das andere Mal nicht. Ähnliche Verhältnisse müssen natürlich auch bei nichtradioaktiven Stoffen vorliegen, nur lassen sie sich dort nicht so einfach sichtbar machen.

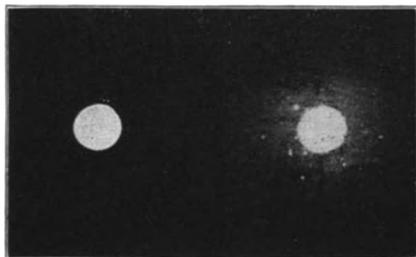


Abb. 107. Diffusion von Polonium auf Silber (Schwarz).

<sup>1</sup> Seith, W. u. A. H. W. Aten: Z. physik. Chem. B **10**, 296 (1930).

<sup>2</sup> Chamié, T.: J. Physique et Radium **10**, 44 (1929).

<sup>3</sup> Jedrzejowski, H.: C. R. **194**, 1340 (1932).

Weitere Versuche in dieser Richtung hat K. Schwarz<sup>1</sup> unternommen. Er schlug Polonium auf Silber nieder, das sich bei Temperaturen von ungefähr 480° rasch ausbreitet und zum Teil aggregiert. Besonders schön ist dies in Abb. 107 zu erkennen. Auf einer Silberfolie von  $\frac{1}{10}$  mm Dicke ist ein runder scharf begrenzter Poloniumfleck. Nach dem Erwärmen erkennt man die Ausbreitung des Poloniums um mehrere Millimeter innerhalb von 4 Tagen. Auf der Rückseite der Folie ist dagegen

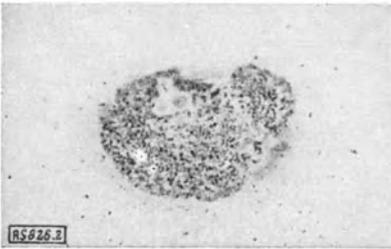


Abb. 108.

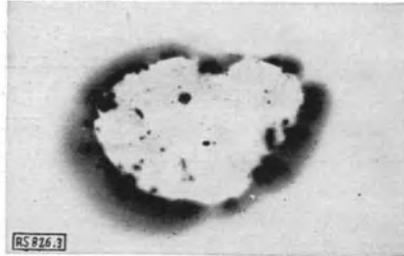


Abb. 109.

Abb. 108 und 109. Verteilung und Diffusion von ThB in Kadmiun<sup>2</sup>.

kein Polonium nachzuweisen. Die Volumendiffusion konnte also in der gleichen Zeit die Strecke von  $\frac{1}{10}$  mm nicht überwinden. Daß auch der ursprüngliche Fleck nach dem Erwärmen noch scharf begrenzt erscheint,

legt die Vermutung nahe, daß auch eine geringe Diffusion in das Innere stattgefunden hat. Dort sind die beteiligten Atome fest gebunden, so daß sie nicht mehr an der Oberflächendiffusion teilnehmen können.

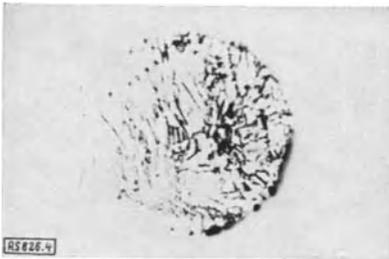


Abb. 110. Korngrenzendiffusion von ThB in Wismut<sup>2</sup>.

Auch die Korngrenzendiffusion läßt sich mit Hilfe radioaktiver Stoffe nachweisen. Blei ist z. B. in Kadmiun in festem Zustand nicht löslich. Schmilzt man wie Seith und Keil<sup>2</sup> Kadmiun unter Wasser-

stoff mit dem Bleisotop ThB zusammen und schreckt ab, so erhält man ein feinkristallines Gefüge, in dessen Korngrenze ThB eingelagert ist. Tempert man nun das Kadmiun mehrere Stunden bei 250°, so wandert das ThB nach der Oberfläche des Stückes und in die Lunker. (Abb. 108 u. 109).

Die Diffusion des Wismutisotopen ThC in Wismut wurde zur Messung der Selbstdiffusion des Wismut herangezogen. Es verteilt sich in Wismut homogen. Kondensiert man dagegen das Bleisotop ThB auf einer

<sup>1</sup> Schwarz, K.: Z. physik. Chem. A **168**, 241 (1934).

<sup>2</sup> Seith u. Keil: Z. Metallkde. **26**, 68 (1934).

Wismutoberfläche, so diffundiert dieses beim Erwärmen entlang der Risse und Korngrenzen in das Innere. Abb. 110 zeigt das Photogramm eines solchen Wismutstückes, in das Thorium B senkrecht zur Bildebene eingewandert ist.

Obwohl die Diffusion längs der Korngrenzen in einer Reihe von Fällen nachgewiesen und gemessen wurde, hat man ihren Einfluß auf die Diffusionsvorgänge häufig sehr überschätzt. Wenn die Geschwindigkeit auch eine recht beträchtliche sein kann, so werden doch die Materialmengen, die auf diese Weise befördert werden, stets nur gering sein. R. F. Mehl<sup>1</sup> bringt eine Reihe von Beispielen und Bildern, welche zeigen, daß die Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff in Eisen (Abb. 111) nicht die Korngrenzen bevorzugt. Bei der Diffusion von Zink in Kupfer werden die Korngrenzen nicht bevorzugt. Dagegen tritt Zink, das man aus dem Messing herausdiffundieren läßt, besonders stark entlang einer Korngrenze aus (Abb. 112). Wie ist dieser Unterschied zu verstehen? Das Zink führt gar keine wirkliche Korngrenzendiffusion



Abb. 111. Verteilung von in Fe diffundiertem Stickstoff in der Nähe einer Korngrenze (Mehl).

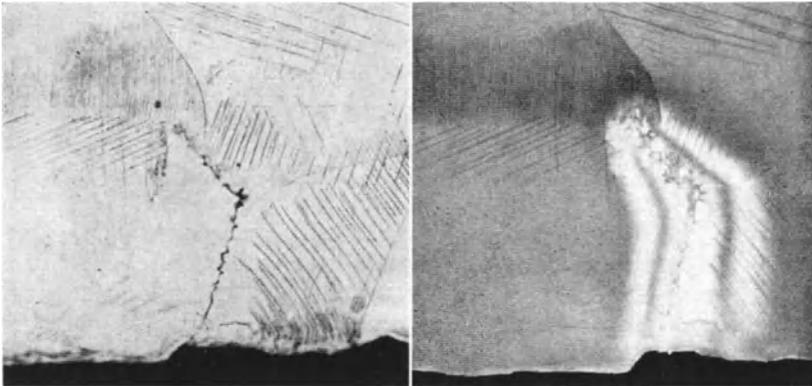


Abb. 112. Diffusion von Zink aus Messing an einer Korngrenze (Mehl).

aus, sondern der Zinkdampf benutzt die Korngrenze zum Entweichen. Da durch das Herausdiffundieren von Zink das Volumen des Messings

<sup>1</sup> Mehl, R. F.: Siehe Fußnote 2, S. 66.

kleiner wird, öffnet sich die Korngrenze zum Spalt und begünstigt dadurch das Austreten des Zinkdampfes. Will umgekehrt Zinkdampf an einer Korngrenze in das Innere der Probe eindringen, so werden die Zinkatome schon am Eingang von den Wänden unter Bildung von Messing abgefangen. Die Volumvergrößerung der Mischkristalle schließt die Korngrenzen ganz dicht, so daß kein Zinkdampf mehr eindringen kann. Die Unterschiede der Diffusionskonstanten von Zn in Messing, die W. Bugakow und F. Rybalko<sup>1</sup> für verschiedene Korngrößen finden, werden sich wohl hierdurch erklären lassen.

Ob die Korngrenzendiffusion die Messung der Diffusion stören kann, muß von Fall zu Fall abgeschätzt werden. Auf jeden Fall sind starke Abhängigkeit der Gesamtdiffusion von der Korngröße, wie wir sie bei der Diffusion von Thorium und Wolfram antreffen, außerordentlich selten. Die meisten Diffusionsversuche werden zudem an grobkristallinen Proben ausgeführt. Eine ausgeprägte Korngrenzendiffusion hoher Geschwindigkeit muß sich bei der Analyse der Diffusionsproben dadurch bemerkbar machen, daß die geringen Konzentrationen unverhältnismäßig weit vorge drungen sind. Berechnet man die Diffusionskonstante aus den Werten mittlerer Konzentration, so ist ein großer Fehler wohl meist ausgeschlossen.

E. W. Plank<sup>2</sup> beschreibt einen Versuch, der als Vorlesungsversuch die Diffusion im festen Zustand zeigen soll. In eine Schale, die Quecksilber enthält, wird ein Bleistab eingetaucht, der wie ein Heber gebogen ist. Unter das längere Ende stellt man eine Schale. Das Quecksilber gelangt in einigen Tagen von der oberen Schale in die untere. Bei diesem Versuch handelt es sich jedoch tatsächlich um eine Oberflächendiffusion, denn der Bleistab bleibt in seinem Inneren frei von Quecksilber. Der Versuch ist immerhin sehr interessant, schon weil er den Zusammenhang der oberflächlich absorbierten Schicht und ferner die Beeinflussung dieser Schicht durch die Schwerkraft zeigt, die wir sonst bei Diffusionserscheinungen im festen Zustand außer acht lassen können.

Meßbar sind solche Vorgänge, wie T. Alty und A. R. Clark<sup>3</sup> zeigen, bei dem Metallpaar Zinn-Quecksilber leicht. Es wurde dazu ein kleiner Zinnzylinder mit seiner Basis in Quecksilber eingetaucht. Man kann dann das Fortschreiten der sich bildenden Amalgamphase auf der Zinnoberfläche verfolgen. Die zurückgelegte Wegstrecke ist dabei der Wurzel der Zeit proportional, so daß die Größe  $x^2/t$  als Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit gelten kann. Dieses Wurzelgesetz gilt nach H. Prügel<sup>4</sup> nur so lange noch flüssiges Hg vorhanden ist. In dieser Zeit ist die Gültigkeit des Gesetzes auch für große Flächen nachweisbar, wenn man durch Eintauchen einen Endes eines Streifens einer Zinnfolie für ständige Nachlieferung von Hg sorgt. Alty und Clark zeigen, daß die Diffusions-

<sup>1</sup> Bugakow, W. u. Rybalko, F.: *Techn. Phys. USSR* **2**, 617 (1935).

<sup>2</sup> Plank, E. W.: *J. chem. Education* **9**, 317 (1932).

<sup>3</sup> Alty, T. u. A. R. Clark: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 648 (1935).

<sup>4</sup> Prügel, H.: *Z. Metallkde.* **30**, 25 (1938).

geschwindigkeit stark von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängt. Auf einer lediglich abgedrehten Oberfläche ist sie am geringsten, schon schneller auf einer mit feinstem Schmirgel geschliffenen und am raschesten auf einer mit Hochglanz polierten Fläche. Die Geschwindigkeiten verhalten sich etwa wie 1,0 : 2,8 : 7,0. Abb. 113 läßt die Abhängigkeit deutlich erkennen. Da die Maßzahl  $x^2/t$  der Diffusionskonstanten proportional ist, läßt sich aus Werten, die bei verschiedener Temperatur gewonnen sind, die Aktivierungswärme berechnen. Sie beträgt auf abgedrehten Oberflächen  $+2^\circ$  und  $+90^\circ$  1920 cal/mol. Sie ist demnach wie zu erwarten klein, aber doch vergleichbar mit anderen an festen Stoffen gewonnenen Ablösearbeiten. Das Silber hat z. B. im  $\alpha$ -AgS eine Ablösearbeit von 2250 cal/mol. Daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf polierten Oberflächen so hoch ist, ist darauf zurückzuführen, daß solche Oberflächen eine außerordentlich feinkörnige Struktur haben, die im frischen nicht rekristallisierten Zustand ein sehr stark deformiertes Kristallgitter aufweisen, daß sie von W. Cochrane<sup>1</sup> als quasiflüssig angesehen werden. Auch

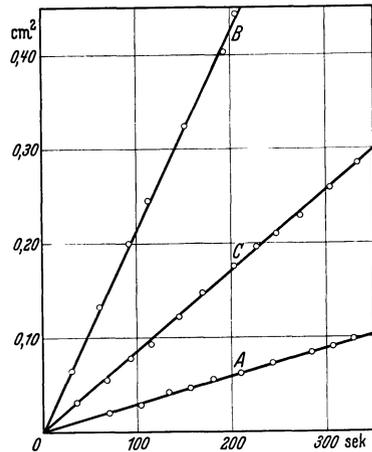


Abb. 113. Diffusion von Hg auf Zinn (Alt und Clark). A Oberfläche gedreht, B Oberfläche geschmirgelt, C Oberfläche poliert.

auf der Oberfläche eines Amalgams mit 8 Atom-% Zinn läßt sich die Oberflächendiffusion in gleicher Weise verfolgen. Ihre Geschwindigkeit ist auch hier größenordnungsmäßig gleich. Sie hat jedoch sonderbarerweise einen negativen Temperaturkoeffizienten. Läßt man die Oberflächendiffusion von Hg auf Sn nicht an Luft, sondern in anderen Medien, wie Wasser oder flüssigem Paraffin verlaufen, so verändern sich die Geschwindigkeiten um ein geringes. Über die Richtungsabhängigkeit solcher Erscheinungen wurde in einem andern Kapitel berichtet.

## 19. „Elektrolyse“ von Metall-Legierungen.

Die Leitung des elektrischen Stromes kann ganz allgemein auf zweierlei Arten erfolgen. Bei der ersten sind die Träger der Elektrizität Elektronen, bei der zweiten Ionen. Es wird nun allgemein vorausgesetzt, daß in Metallen nur eine Elektronenleitfähigkeit besteht. Es wurden jedoch schon frühzeitig Beobachtungen gemacht, die mit dieser Vorstellung nicht in Einklang zu bringen sind. Schon 1861 bemerkte Gerardin<sup>2</sup>, daß Lötzinn, durch das im flüssigen Zustand Strom

<sup>1</sup> Cochrane, W.: Proc. roy. Soc., Lond. A **166**, 228 (1938).

<sup>2</sup> Gerardin: Compt. Rend. **53**, 727 (1861).

durchgegangen war, am positiven Pol spröde und brüchig, am negativen Pol dagegen weich und hämmerbar war. Ferner kannte man die Erscheinung, daß eine eutektische Legierung von Kalium und Natrium, die bei Zimmertemperatur flüssig ist, bei Stromdurchgang an beiden Elektroden fest wird. Diese und andere Beispiele sprechen dafür, daß auch in Legierungen ein Materietransport durch den elektrischen Strom hervorgerufen werden

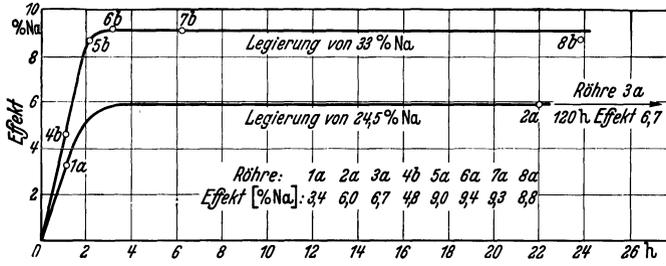


Abb. 114. Zeitlicher Verlauf der Elektrolyse von Amalgamen (Kremann).

kann. Nachdem noch mehrere Veröffentlichungen mit verschiedenen Ansichten über die Möglichkeiten einer solchen Erscheinung bekannt geworden waren, hat sich R. Kremann dieses Wissenszweiges angenommen und eine große Reihe von Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in einer Schrift „Elektrolyse geschmolzener Legierungen“<sup>1</sup> zusammengefaßt sind. Wir wollen uns deshalb darauf beschränken, hier nur das Wesentliche herauszustellen.

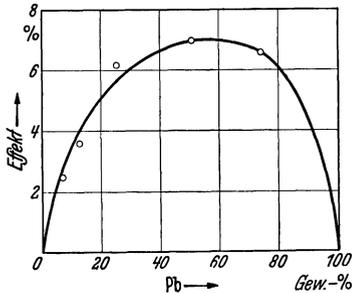


Abb. 115. Überführungseffekt und Konzentration von Bleiamalgamen (Kremann).

Die Versuche gingen meist so vor sich, daß die Legierungen in ein Rohr aus Glas oder Schamottemörtel von 10–30 cm Länge und 1 bis 1,5 mm Durchmesser gegeben und mehrere Stunden einem Strom von etwa 6 A ausgesetzt werden. Es ist dabei wichtig, daß die Stromdichte groß ist

(600 A/cm<sup>2</sup>), damit der Effekt der Konzentrationsverschiebung nicht durch die Diffusion wieder aufgehoben wird. Die Überführungseffekte werden in Prozenten ausgedrückt, um die sich die Konzentrationen an den beiden Enden der Kapillare unterscheiden. Mit wachsender Stromdichte und Zeit steigt die Konzentrationsdifferenz zunächst an, um dann einen Grenzwert zu erreichen. Die Zeitfunktion hat nach etwa 3–4 Stunden ihren Endwert erreicht (Abb. 114). Für die Abhängigkeit von der Stromdichte kann ein bestimmter Endwert oft nicht angegeben werden, da dieser von der Art der legierten Metalle abhängt und in

<sup>1</sup> Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart: Ferdinand Encke 1926, dort auch Schrifttumsverzeichnis; ferner K. Schwarz: Z. phys. Chem. A 154, 245 (1931); 156, 227 (1931).

manchen Fällen bei der verwendeten Versuchsanordnung nicht erreicht werden konnte. In einer Zahlentafel werden die wichtigsten Versuchsdaten angegeben. Zahlentafel 22 enthält die Versuche, bei denen die optimale Stromdichte erreicht wurde oder wenigstens nahezu erreicht wurde, so daß noch eine Extrapolation möglich erschien.

Interessant ist der Verlauf der Abhängigkeit des Elektrolyseeffektes von der Konzentration der Legierung, der, wie Abb. 115 zeigt, ein Maximum durchlaufen kann, das jedoch nicht symmetrisch zu liegen braucht.

Zahlentafel 22.

Legierungspaar	Das zur Kathode wandernde Metall	Ursprüngliche Legierung	Temp.°	Amp./mm <sup>2</sup>	Maximaler Effekt %
Sb-Zn	Zn	53—61 % Sb	620	7,6	75
Bi-Pb	Pb	42 % Pb	240	10	42
Na-Hg	Na	32 % Na	240	16	13
Pb-Sn	Sn	37 % Pb	350	16	11
Bi-Sn	Sn	25 % Bi	300	8	29
Bi-Sn	Sn	50 % Bi	300	8	20
Bi-Sn	Sn	75 % Bi	300	8	15
Hg-Cd	Cd	50 % Cd	300	8	40
Sn-Zn	Zn	50 At.-% Sn	400	16	12
Sn-Al	Al	58 At.-% Sn	800	14	7,5
K-Na	K	70 % K	100	10	35
Pb-Hg	Pb	50 % Hg	205	10	9
Sn-Hg	Sn	48 % Hg	230	16	8,5
Hg-Bi	Hg	50 % Hg	240	12	37
Sb-Sn	Sn	50 % Sn	680	10	45
Al-Ag	Al	42,5 % Ag	900	10	12,2

Als Beispiel ist in Abb. 115 Bleiamalgam gewählt. Nicht in allen Fällen liegen jedoch die Verhältnisse so übersichtlich. Bei Natriumamalgam z. B. wurde beobachtet, daß sich die Wanderungsrichtungen beim Übergang von verdünnten zu konzentrierten Legierungen sogar umkehrte.

In neuerer Zeit hat im Anschluß an die weiter unten noch näher zu besprechenden theoretischen Betrachtungen K. Schwarz<sup>1</sup> weitere Überführungsmessungen ausgeführt, und zwar erstens durch Bestimmung der überführten Mengen, und zweitens auf einem indirekten Wege über Potentialmessungen an Amalgamen. Schwarz berechnet aus der Spannung einer Kette: Pt/Amalgam/Hg/Pt die Überführungszahl bei kleinen Konzentrationen nach:

$$n = \frac{E \cdot F}{R \cdot T}$$

Da die EMK einer solchen Diffusionskette sehr klein ist, wurden zur Messung meist zehn Einzelemente hintereinandergeschaltet. Die Ergebnisse der Messungen zeigt Zahlentafel 23.

<sup>1</sup> Schwarz, K.: Z. Elektrochem. **39**, 550 (1933). — Z. phys. Chem. A **154**, 245 (1931).

Eine Gegenüberstellung der bis jetzt experimentell bestimmten Überführungszahl mit den berechneten Werten gibt die Zahlentafel 24.

Einen interessanten Versuch führte K. Schwarz<sup>1</sup> aus, indem er die elektrolytische Überführung von Metallen in Amalgamen als Grundlage

Zahlentafel 23.

Amalgam	Molbruch $x$	EMK $x \cdot 10^3$ V	$n \cdot 10^7$	Richtung
Li	0,01035	-2,0	7,8	Kathode
Na	0,0181	+4,1	-16,0	Anode
Na	0,00860	1,58	-6,2	„
K	0,00883	6,2	-24,1	„
Cs	0,00515	10,5	-41,0	„

Zahlentafel 24.

Amalgam	Wertigkeit	$n/x_{\text{er.}}$	$n/x_{\text{gef.}}$
Li	1	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Na	1	$-7,7 \cdot 10^{-5}$	$-7,8 \cdot 10^{-5}$
K	1	$-3,1 \cdot 10^{-4}$	$-2,3 \cdot 10^{-4}$
Cs	1	$-5,3 \cdot 10^{-4}$	$-7,9 \cdot 10^{-4}$
Au	2	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Tl	1	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Zn	2	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
Cd	2	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Sn	2	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Pb	1	$5 \cdot 10^{-5}$	$< \cdot 10^{-5}$
Bi	0	$-4,8 \cdot 10^{-4}$	$-5,2 \cdot 10^{-4}$

für ein Analyseverfahren verwendet. In eine Kapillare, die mit Hg gefüllt ist, läßt man unter Wirkung des Stromes aus einem Amalgam die darin gelösten Metalle einwandern. Die Zusatzmetalle werden nach ihrer Beweglichkeit nacheinander eine Stelle erreichen, an der eine Leitfähigkeitsmessung erfolgt. Die Zeit, die bis dahin verstreicht, dient zur qualitativen, der Leitfähigkeitssprung zur quantitativen Auswertung des Versuches.

In festen Metalllegierungen erscheint eine „Elektrolyse“ auf den ersten Blick sehr wenig Wahrscheinlichkeit auf Realisierbarkeit zu haben. Dies schien auch durch ältere Versuche bestätigt. So ließ Rieke<sup>2</sup> durch die Berührungsfläche eines Cu- und eines Al-Stückes etwa 1000 Ah gehen, ohne einen Effekt nachweisen zu können. Wir können heute sagen, daß diese Versuche ebenso wie solche von I. Kinsky<sup>3</sup>, der Blättchen aus Cu und Zn oder Cu und Ag aufeinanderlegte, und einige 1000 Ah hindurchgehen ließ, zum Scheitern verurteilt waren, weil die Temperatur (Raumtemperatur) zu niedrig und die Stromdichte viel zu gering gewählt waren. Andererseits berichtet Giovanna Mayr<sup>4</sup> über Elektrolyseeffekte in Messing und anderen festen Legierungen, die nach den angegebenen Daten nach unseren heutigen Erfahrungen kaum reell sein können. Auch Kremann<sup>5</sup> führte

<sup>1</sup> Schwarz, K.: Z. Elektrochem. **44**, 648 (1938).

<sup>2</sup> Rieke: Physik. Z. **2**, 639 (1901).

<sup>3</sup> Kinsky, I.: Z. Elektrochem. **14**, 406 (1908).

<sup>4</sup> Mayr, Giovanna: Rend. del Inst. Lombardo II. **55**, 567 (1922); **57**, 381 (1924).

<sup>5</sup> Kremann: Mh. f. Chem. **44**, 383, 401 (1923).

solche Versuche aus, wobei die Temperatur auf 300° erhöht wurde. Für die verwendeten Zn-Sb-Legierungen war jedoch die durchgeschickte Strommenge zu niedrig, um einen meßbaren Effekt zu erzielen.

Ein Erfolg konnte hier nur erreicht werden, als man sich an Hand von Überschlagsrechnungen überzeugte, welch extreme Versuchsbedingungen man dazu einhalten mußte. Es waren wenigstens annähernd gültige Theorien für den elektrolytischen Materietransport in Legierungen notwendig. Solche wurden von C. Wagner<sup>1</sup> und von K. Schwarz<sup>2</sup> gegeben. Sie sollen hier kurz skizziert werden.

Die Beweglichkeit, d. h. die stationäre Geschwindigkeit, die ein Ion unter der Einwirkung der Kraft von 1 dyn erreicht, kann aus der Diffusionsgeschwindigkeit berechnet werden. Es ist:

$$B = D \cdot \frac{N}{RT} \quad (N = \text{Loschmidtsche Zahl}).$$

Hieraus ist die Wanderungsgeschwindigkeit, d. h. die stationäre Geschwindigkeit im Felde von 1 V pro cm mit Hilfe der Wertigkeit  $z$  und der Elementarladung  $e$  abzuleiten:

$$U = \frac{z \cdot e \cdot B}{300} = \frac{z \cdot e \cdot N}{300 \cdot RT} \cdot D.$$

Der Faktor 300 dient zur Umrechnung der absoluten elektrostatischen Einheiten in die technischen. Aus den beiden Werten  $U_1$  und  $U_2$ , die nun für die beiden Partner, das Lösungsmittel (1) und den gelösten Stoff (2) eingesetzt werden, erhält man eine Gleichung, die die Überführungszahl  $n$  ganz allgemein mit der Konzentrationsverschiebung verbindet. Nach einigen Umformungen, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{n_2}{x_2} &= \frac{96500}{\kappa} \cdot (U_2 - U_1) \frac{c_2}{x_2} \\ &= \frac{96500}{300} \cdot \frac{z_2 \cdot D_2 - z_1 \cdot D_1}{\kappa} \cdot \frac{N \cdot e}{R \cdot T} \cdot \frac{d_1}{A_1} \end{aligned}$$

$x_2$  ist der Molbruch,  $d_1$  die Selbstdiffusionskonstante des Lösungsmittels,  $\kappa$  die spezifische Leitfähigkeit,  $d_1$  und  $A_1$  Dichte und Atomgewicht.

K. Schwarz nimmt dagegen an, daß die Bewegung der Ionenarten nicht unabhängig voneinander erfolgt. Befinden sich die Ionen in einem elektrischen Felde, so werden sie alle nach der Kathode hingezogen. So wie sich nun die Körper im Gravitationsfeld der Erde, das alle anzieht, nach der Dichte ordnen und leichte von schweren umgeben, infolge des Auftriebes in der Richtung, die dem Feld entgegenläuft, nach oben streben, so werden im elektrischen Felde die Ionen mit niedriger positiver Ladungsdichte von denen mit hoher positiver Ladungsdichte von der Kathode weggedrängt. Sie wandern also zur Anode. Kleine Ionen mit

<sup>1</sup> Wagner, C.: Z. physik. Chem. B 15, 347 (1932); A 164, 231 (1933).

<sup>2</sup> Schwarz, K.: Z. physik. Chem. A 164, 223 (1933).

hoher Ladungsdichte sammeln sich also an der Kathode, große Ionen mit kleiner Ladungsdichte an der Anode. Betrachten wir eine Lösung des Stoffes 1 in einem Stoff 2, so erhält man nach K. Schwarz folgende Gleichung für die Wanderungsgeschwindigkeit:

$$U_2 = \frac{v_2(\varrho_2 - \varrho_1) B_2}{300},$$

wo  $U$  die Wanderungsgeschwindigkeit im Felde von 1 V/cm,  $V$  das Volumen,  $B$  die Beweglichkeit ist. Die Indizes beziehen sich auf die Stoffe 1 und 2.

$$\varrho = \frac{z \cdot e}{v}.$$

Die Ladungsdichte  $\varrho$  ist definiert als Wertigkeit mal Elementarladung durch Volumen. Man erhält weiter:

$$U_2 = \frac{v_2(\varrho_2 - \varrho_1) N}{300 R T} \cdot D_2.$$

Für die Überführungszahl wird weiter abgeleitet:

$$\frac{n_2}{x_2} = \frac{96500}{300} \cdot \frac{N D_2 d_1}{R T \kappa A_1} (\varrho_2 - \varrho_1) v_2.$$

$n_2$  = Überführungszahl;  $d$  = Dichte;  $D$  = Diffusionskonstante;  $\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit;  $A$  = Atomgewicht.

Es besteht demnach ein gewisser Unterschied in den beiden Endformeln, die sich nicht nur auf die zu erwartende Größe der Überführungszahl, sondern auch auf den Richtungssinn der Wanderung auswirken. Nach der Wagnerschen Formulierung ist für die Wanderungsrichtung die Größe:  $(z_2 D_2 - z_1 D_1)$ , also die Differenz der Produkte von Ladung und Diffusionskonstante ausschlaggebend, während Schwarz die Differenz der Ladungsdichten:  $(\varrho_2 - \varrho_1)$  hierfür verantwortlich macht.

Nach der Ansicht von C. Wagner wird seine Gleichung vornehmlich für feste Legierungen Geltung haben, während die Ableitung von K. Schwarz die Verhältnisse in flüssigen Legierungen wiedergibt. In der Tat erhält Schwarz für ein Kadmiumamalgam unter Zugrundelegen der entsprechenden Werte nach seiner Formel eine Überführungszahl des Kadmiums von  $6,2 \cdot 10^{-4}$ , während das Experiment  $6,4 \cdot 10^{-4}$  ergibt. Für ein Zinkamalgam sind die entsprechenden Zahlen  $9,2 \cdot 10^{-4}$  und  $7,7 \cdot 10^{-4}$ . Ferner findet K. Schwarz<sup>1</sup> die Diffusionskonstante des Silbers aus Überführungsmessungen<sup>2</sup> unter der Annahme der Zweiwertigkeit des Ag-Ions zu  $1,01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , während seine direkten Diffusionsversuche  $1,11 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  liefern. Ebenso wie das Ag-Ion wurde auch das Au-Ion in Amalgamen als zweiwertig gefunden<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Schwarz, K.: Wien. Ber. IIb 145, 603 (1936).

<sup>2</sup> Mh. f. Chem. 66, 218 (1935).

<sup>3</sup> Z. Elektrochem. 39, 550 (1933).

Für feste Legierungen soll unter Voraussetzung des Platzwechselmechanismus, wie ihn C. Wagner darstellt, die Richtung der Überführung nur von der Differenz der Ladung abhängen.

Die experimentelle Forschung auf diesem Gebiet erhielt ihren ersten Anstoß dadurch, daß Coehn und Specht<sup>1</sup> beobachteten, daß Wasserstoff, der in Palladium gelöst ist, im elektrischen Felde wandert. Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge haben sie einen Palladiumdraht, der in konstanten Entfernungen (1,85 mm) Knicke von 90° aufwies, so aufgehängt, wie Abb. 116 zeigt. Diese Anordnung wurde zunächst bis zur Linie *d—d* in Schwefelsäure getaucht und elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, der ins Innere des Drahtes diffundierte. Die Diffusion in der Längsrichtung des Drahtes konnte nun von Zacke zu Zacke verfolgt werden, indem mit Hilfe eines Mikroverfahrens das Potential jeder einzelnen Zacke gegen eine Normalelektrode gemessen wurde, da dieses Potential in direkter Beziehung zur Konzentration des Wasserstoffs im Palladium an der betreffenden Stelle steht. Solche Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, wobei teilweise gleichzeitig ein elektrischer Strom durch den Draht geschickt wurde.

Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 25 zusammengestellt. Es ist *t* die Temperatur, *E* die angelegte Spannung, *Z* die Zeit, die der Wasserstoff benötigt, um eine Zacke = 1,85 mm weit zuwandern, und *U* die Wanderungsgeschwindigkeit in  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1}$ . Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Temperatur zeigt auch Abb. 117.

Der Wasserstoff bewegt sich im Palladium mit erheblicher Geschwindigkeit zur Kathode. Zum Vergleich mag angeführt werden, daß die leicht beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit des  $\text{MnO}_4$ -Ions in wäßriger Lösung bei 18°  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1}$  beträgt. Das Wasserstoffatom besitzt eine positive Ladung, d. h. es hat ein Elektron verloren und ist im Palladium als Proton gelöst. Es verhält sich somit wie die Metallatome, die ebenfalls Elektronen an das Elektronengas abgeben. Die Ergebnisse wurden später von B. Duhm<sup>2</sup> bestätigt.

Unabhängig voneinander haben W. Jost und W. Seith mit ihren Mitarbeitern das Problem der Elektrolyse von Metallionen fast gleichzeitig in Angriff genommen. W. Jost und R. Linke<sup>3</sup> wendeten sich

Zahlentafel 25.

<i>t</i> °	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>U</i> · 10 <sup>5</sup>
72	0,32	5,9	2,72
60	0,25	8,69	2,41
51	0,197	14,7	1,77
49	0,245	10,7	1,96
33	0,238	20,6	1,04
20	0,186	36	0,76
10	0,057	228	0,395

<sup>1</sup> Coehn u. Specht: Z. Physik 62, 1 (1930).

<sup>2</sup> Duhm, B.: Z. Physik 94, 434; 95, 801 (1935).

<sup>3</sup> Jost, W.: Z. angew. Chem. 45, 544 (1932). — Jost, W. u. R. Linke: Z. physik. Chem. B 29, 127 (1935).

dem System Gold-Palladium zu. Drähte mit einem Palladiumgehalt von 18,1%, die einen Durchmesser von 0,05 mm hatten, wurden 2 Monate lang mit 1,2 A Gleichstrom belastet. Wegen des kleinen Querschnittes ergibt dies die ungeheuer große Stromdichte von 60000 A/cm<sup>2</sup>. Die Drähte wurden hierdurch in der Mitte des eingespannten Stückes auf 1000° erhitzt. Als Elektroden mußten die Zonen gelten, in denen der Draht durch Ableitung der Wärme nach der Einspannovorrichtung hin kalt blieb. Diese Stelle war zwar nicht genau definiert und konnte auch während des Versuches etwas schwanken. Es war jedoch gut möglich, die Konzentrationsverschiebungen wie früher beschrieben, durch Ausmessen der Röntgenlinien zu bestimmen, wenn eine Überführung von 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-9</sup> Mol. Palladium stattgefunden hat. Bei

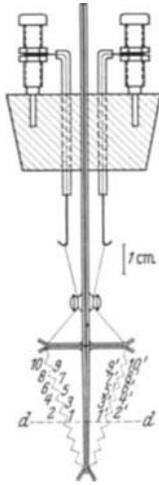


Abb. 116. Anordnung zur Bestimmung der Diffusion von Wasserstoff in Palladium nach Coehn und Specht

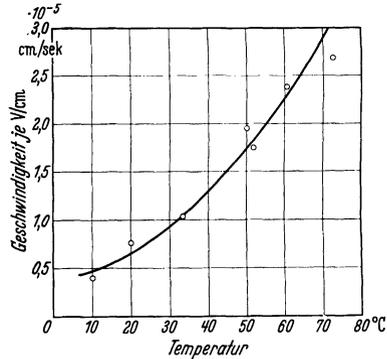


Abb. 117. Beweglichkeit von Protonen in Palladium nach Coehn und Specht.

einer zweiten Versuchsreihe wurden 20 Drähte von 0,1 mm Durchmesser mit einer Stromdichte von 25000 A/cm<sup>2</sup> auf 900° erhitzt. Die Versuche dauerten bis zu 18 Monaten. Es wurden in jedem Draht 1,4 · 10<sup>-6</sup> g oder 1,3 · 10<sup>-8</sup> g-Atom Palladium überführt. Da die mittlere Versuchsdauer 15 Monate betrug, so sind bei 2 A 8 · 10<sup>7</sup> A · sec oder 22000 A · h durch den Draht geflossen. Die Überführungszahl, d. h. der Anteil des Stromes, der durch Palladiumionen befördert wurde, betrug somit

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-8} \cdot 96500}{8 \cdot 10^7} = 1,6 \cdot 10^{-11}$$

Dies entspricht durchaus den Erwartungen. Bei weiteren Versuchen verwendeten G. Nehlep, W. Jost und R. Linke<sup>1</sup> 0,1 mm dicke Drähte aus einer Legierung von 65,7% Gold und 34,3% Kupfer. Damit diese eine möglichst hohe Strombelastung aushielten und um Oxydation zu vermeiden, wurden sie in einem Rohr ausgespannt, das von Wasserstoff

<sup>1</sup> Nehlep, G., W. Jost u. R. Linke: Z. Elektrochem. **42**, 150 (1936).

durchströmt und von einem Wasserkühlmantel umgeben war. Die Stromstärke von 2,3 A entsprach einer Belastung von 41000 A/cm<sup>2</sup>. Auch diesmal erfolgte die Analyse durch Debye-Scherrer-Aufnahmen. Die Ergebnisse von vier Versuchen sind in Zahlentafel 26 zusammengestellt, die es erlaubt, über die Größe der einzelnen Meßdaten ein Bild zu gewinnen.

Zahlentafel 26.

	I	II	III	IV
Änderung der Gitterkonstanten in Å . . . . .	0,00287	0,00182	0,00238	0,00376
g/Mol Cu überführt . . . .	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Elektrizitätsmenge in A/h	6914	6914	7142	7075
Überführungszahl . . . . .	$7,7 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$10,2 \cdot 10^{-11}$

Im Durchschnitt ist die Überführungszahl  $7,4 \cdot 10^{-11}$ .

W. Seith und H. Etzold<sup>1</sup> nahmen zuerst Überführungsversuche an einer Blei-Gold-Legierung in Angriff. Dieses System bot den Vorteil, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes bei 200° mit 0,02 cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> sehr groß war. Dafür konnte jedoch wegen der geringen Löslichkeit des Goldes im festen Blei nur eine Legierung mit einem Goldgehalt von 0,04% verwendet werden. Ein Nachteil war es auch, daß wegen der mechanischen Eigenschaften des Bleis ein Arbeiten mit dünnen Drähten nicht möglich war. Es wurden Stäbe von 6 mm Dicke zwischen Bleielektroden mit 220 A belastet, wobei sie sich auf 200 bis 220° erwärmten. Bei den Versuchen, die mehrere Monate ununterbrochen gingen, wurden bis 430000 A·h durch eine Probe geschickt. Die Bleistäbe wurden dann von den Enden her in Scheibchen geschnitten und das Blei auf einer Kapelle abgetrieben und die zurückbleibende Goldkugel durch Ausmessen unter dem Mikroskop bestimmt. Das Ergebnis eines Versuches ist in Abb. 118 graphisch dargestellt. Es wurde in allen Fällen eine Wanderung des Goldes nach der Anode festgestellt.  $1,5 \cdot 10^9$  Coul = 15000 F beförderten 0,4 mg =  $2 \cdot 10^{-6}$  g-Atome Gold. Daraus errechnet sich eine Überführungszahl von  $10^{-10}$ . Gleichzeitig wurden auch Versuche unternommen, bei denen Wechselstrom durch die Proben geschickt wurde. In diesem Falle blieb die einseitige Überführung des Goldes aus.

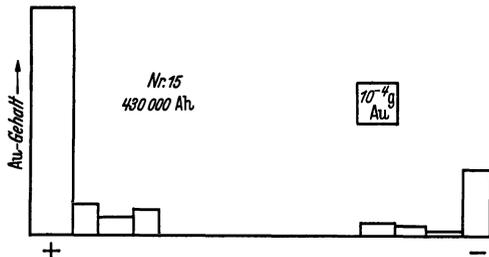


Abb. 118. Überführung von Gold in festem Blei.

<sup>1</sup> Seith, W. u. H. Etzold: Z. Elektrochem. 40, 829 (1934); 41, 122 (1935).

Bei den Versuchen, die bis jetzt beschrieben wurden, war es nötig, daß  $10^{10}$  Elektronen durch einen Querschnitt der Probe gehen mußten,

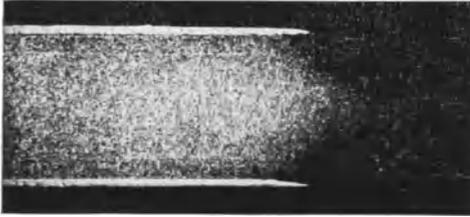


Abb. 119. Schliffbild eines Eisendrahtes, dessen rechte Hälfte aufgekohlt ist, während die linke Hälfte durch einen Kupferüberzug geschützt war.

bis ein Metallion in der entgegengesetzten Richtung überführt wurde. Ein System, bei dem die Verhältnisse günstiger liegen, mußte Eisen-Kohlenstoff sein. Hier ist die Löslichkeit größer (7,7 At.-%), und die Diffusionskonstante des Kohlenstoffs in Eisen ist bei  $1000^\circ$  mit etwa  $0,1 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  ebenfalls sehr

hoch. Da es sich zudem um einen Einlagerungs-Mischkristall handelt, waren günstige Verhältnisse zu erwarten. Die Versuchsanordnung



Abb. 120. Apparatur zur Ausführung der elektrolytischen Überführung von Kohlenstoff in festem Stahl.

von W. Seith und O. Kubaschewski<sup>1</sup> war folgende: Eisendraht von 0,15 cm Durchmesser und 30 cm Länge wurde gut verkupfert. Dann wurden ringförmige Zonen von 1 cm Länge vom Kupferüberzug wieder befreit. Zwischen diesen Zonen blieb auf 2 bis 3 cm der Kupferüberzug stehen. Beim Aufkohlen erhielt man einen Draht, bei dem gekohlte und kohlenstofffreie Zonen miteinander abwechselten (Abb. 119). Der Draht kam dann zum Schutze gegen Entkohlung in ein evakuierbares Rohr (Abb. 120) und wurde 7 bis 16 Stunden einem Strom von 20 bis 25 A ausgesetzt, der ihn auf etwa  $1000^\circ$  erhitze. Das Ergebnis dieser Behandlung zeigen die Schliffbilder (Abb. 121). Es sind dort die beiden Enden einer gekohnten Zone nebeneinander gelegt. Es ist deutlich zu sehen, daß der Kohlenstoff in der Richtung zur Kathode vorgedrungen ist, während in der Richtung zur Anode nur eine geringe Diffusion festgestellt werden kann. Bei Wechselstromversuchen (Abb. 122), die unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, ist eine symmetrische Diffusion nach beiden Richtungen hin zu beobachten (Abb. 122). Es wurden eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die es gestatteten, sowohl den Diffusionskoeffizienten als auch die Überführungszahl zu berechnen. Die Analyse

der Drahtabschnitte erfolgte durch Widerstandsmessung. Da der Widerstand proportional dem Kohlenstoffgehalt ansteigt, kann die Widerstandszunahme als ein Maß für die Konzentration verwendet

<sup>1</sup> Seith, W. u. O. Kubaschewski: Z. Elektrochem. 41, 551 (1935).

werden. Abb. 123 zeigt das Ergebnis solcher Messungen. Man erkennt deutlich die unsymmetrische Konzentrationsverteilung nach dem Durchgang

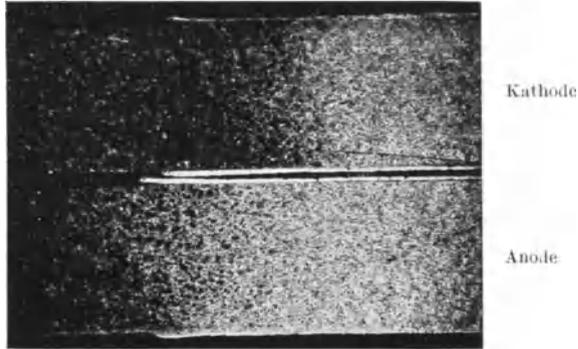


Abb. 121. Die Enden der gekohlten Zonen nach dem Durchgang von Gleichstrom.

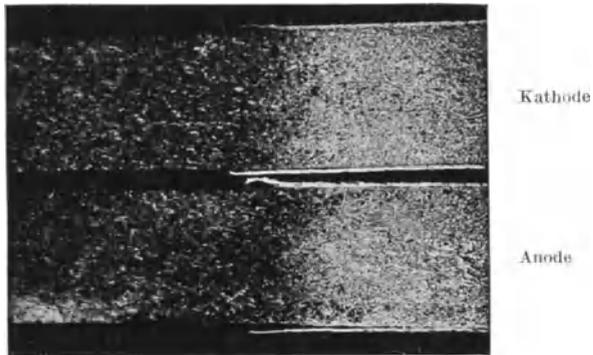


Abb. 122. Vergleichsversuch mit Wechselstrom.

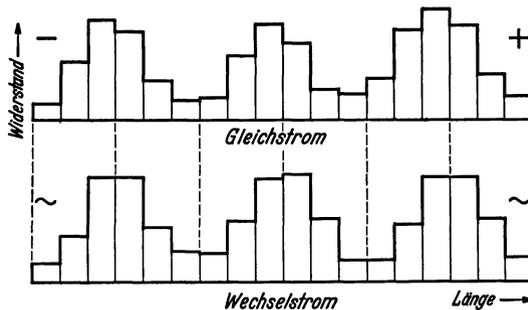


Abb. 123. Konzentrationsverteilung des Kohlenstoffs nach den Überführungsversuchen auf Grund der Leitfähigkeit der einzelnen Zonen.

von Gleichstrom, und die symmetrische nach dem Wechselstromversuch. Die gestrichelten Linien bezeichnen jeweils die Mitte der Zone.

Die Berechnung der Diffusionskonstante ergab  $0,083 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ , die der Überföhrungszahl  $1,6 \cdot 10^{-6}$ . Für die Wanderungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs erhält man  $2,2 \cdot 10^{-5}$  und  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , je nachdem, ob man sie aus der sichtbaren Verschiebung der gekohlten Zone oder aus der überföhrten Menge Kohlenstoff berechnet. Aus der Diffusionskonstanten folgt dagegen eine Wanderungsgeschwindigkeit von nur  $0,8 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , wenn man den Kohlenstoff als einwertiges



Abb. 124.



Abb. 125.

Abb. 124 und 125. Überföhrung von Stickstoff in festem Stahl.

Ion in die Rechnung einsetzt. Man muß demnach annehmen, daß das Kohlenstoffatom mehr als einwertig ist, also mindestens zwei Elektronen abgegeben hat. Der Kohlenstoff verhält sich somit wie ein Metall. Die feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen kann also nicht als eine Lösung von Eisenkarbid in Eisen aufgefaßt werden, da der Kohlenstoff sonst zur Anode wandern müßte.

Weitere Versuche wurden von W. Seith und Th. Daur<sup>1</sup> am System Eisen-Stickstoff vorgenommen, die sich jedoch sehr schwierig gestalteten. Drahtstückchen aus reinem und aus nitriertem Eisen wurden mit blankgeschliffenen Stirnflächen aneinander geschweißt und im Vakuum dem Stromdurchgang aus-

gesetzt. Dabei ließ sich ein Verlust an Stickstoff nicht vermeiden. Auf den Schliffbildern sieht man, daß der Stickstoff in Abb. 124 von der Grenzfläche nach der Anode (rechts) zurückgewichen, in Abb. 125 gegen die Anode (links) zu über die Grenzfläche vorgestoßen ist. Da die Stickstoffkonzentration nicht bekannt war, konnte die Überföhrungszahl und die Diffusionskonstante nicht berechnet werden. Die Wanderungsgeschwindigkeit betrug etwa  $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ Volt}^{-1}$ .

Bor soll mit Eisen nach Wever u. Müller<sup>2</sup> ebenfalls Einlagerungsmischkristalle bilden. Allerdings ist die Löslichkeit gering. Sie beträgt nur etwa 0,1%. Für die Überföhrungsversuche wurden ebenfalls reine

<sup>1</sup> Seith, W. u. Th. Daur: Z. Elektrochem. 44, 256 (1938).

<sup>2</sup> Wever u. Müller: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. 11, 193 (1930).

und borierte Eisendrahtstücke aneinander geschweißt. Bei 1040° war die Wanderungsgeschwindigkeit des Bors in der Richtung zur Kathode etwa  $10^{-5}$  cm sec<sup>-1</sup> Volt<sup>-1</sup>.

Zum Schluß werden in der Zahlentafel 24 die Ergebnisse der bis jetzt ausgeführten Überführungsmessungen zusammengestellt.

Da auch ein einheitliches Metall aus Ionen und Elektronen aufgebaut ist, sollten dort ebenfalls Elektrolyseeffekte zu beobachten sein. Wird ein einheitlicher Metalldraht zwischen Klemmen ausgespannt und mit Gleichstrom erhitzt, bis er in der Mitte auf eine gewisse Strecke zum Glühen kommt, so bilden die kalten Endstücke die Elektroden. In dem erhitzten Stück haben die Metallionen die Tendenz nach der Kathode, zu wandern. Der Draht müßte dem nach am positiven Ende dünner und am negativen Ende dicker werden. Nach einer privaten Mitteilung von K. Schwarz tritt diese „Selbstüberführung“ tatsächlich auf. Überlastete Glühlampen brennen in den allermeisten Fällen am positiven Ende des Glühfadens durch.

Die Beobachtungen der Zahlentafel 27 sind von folgenden Forschern gemacht: 1 Coehn und Specht, 2 Jost und Linke, 3 Nehlep, Jost und Linke, 4 bis 7 W. Seith und Mitarbeiter.

Zahlentafel 27.

	Überf. Ion	Lösungsmittel	c Atom-%	t°	Richtung	$U \frac{\text{cm}^2}{\text{sec} \cdot \text{V}}$	n
1	Wasserstoff	Palladium	37	10—72	Kathode	0,4—2,7	
2	Palladium	Gold	29	900	„		$1,6 \cdot 10^{-11}$
3	Kupfer	„	62	1000	„		$7,4 \cdot 10^{-11}$
4	Gold	Blei	0,04	200	Anode		$10^{-10}$
5	Kohlenstoff	Eisen	4,5	1000	Kathode	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
6	Stickstoff	„	—	1000	Anode	$3 \cdot 10^{-5}$	
7	Bor	„	—	1040	Kathode	$10^{-5}$	

## 20. Die Diffusion in flüssigen Legierungen.

Die Untersuchungen über die Diffusion in flüssigen Legierungen sind nicht sehr zahlreich. Sie beschränken sich beinahe ausschließlich auf die Amalgame, die bei Raumtemperatur schon flüssig sind und einige leicht schmelzbare Legierungen. Von den älteren Arbeiten über Amalgame sind die von M. v. Wogau<sup>1</sup> zu nennen. Sein Diffusionsgefäß bestand aus einem Satz von vier Glasplatten mit gleichen Bohrungen. Diese wurden auf einer Bodenplatte aufeinandergelegt, und die vier aufeinanderfallenden Bohrungen bildeten den Diffusionsraum, der im untersten Viertel mit Amalgam und der Rest mit Quecksilber gefüllt wurde. Durch Verschieben der Platten gegeneinander kann man den Diffusionsraum in vier Teile teilen, die einzeln analysiert werden.

<sup>1</sup> Wogau, M. v.: Diss. Freiburg i. Brg. 1907.

E. Cohen und H. R. Bruins<sup>1</sup> bestimmten die Diffusion von Kadmium in Quecksilber, indem sie dieses elektrolytisch aus einer wässrigen Lösung auf einer Quecksilberfläche niederschlugen und das Vordringen ins Innere durch Vergleich des Potentials dieser Fläche mit einer konstanten Amalgamelektrode verfolgen. Den umgekehrten Weg war schon früher G. Meyer<sup>2</sup> gegangen, indem er aus einer Amalgamoberfläche das betreffende Metall dauernd durch Extrahieren entfernte.

Den Schwierigkeiten dieser Versuchsanordnungen glaubt Weisedel<sup>3</sup> zu entgehen durch Verwendung der in Abb. 126 wiedergegebenen

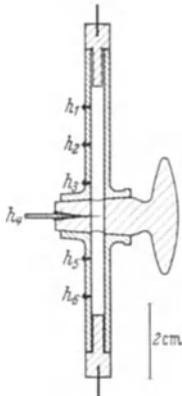


Abb. 126. Apparat nach Weisedel zur Diffusionsmessung in Amalgamen.

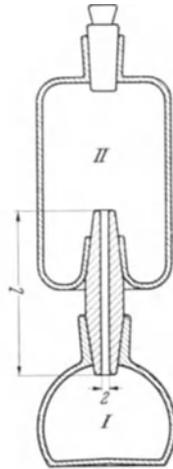


Abb. 127. Apparat zur Messung der Diffusionskonstanten bei konstantem Konzentrationsgefälle nach Schwarz.

Apparat. Den Diffusionsraum bildet ein Glasrohr und die Bohrung eines Hahnkückens. Die eine Seite des Rohres und das Kücken werden zunächst mit Hg gefüllt und der Hahn geschlossen. Dann wird der zweite Teil mit Amalgam gefüllt und die Verbindung hergestellt. Das Fortschreiten der Diffusion wird durch Leitfähigkeitsmessung zwischen den Sonden ( $h_1$  bis  $h_6$ ) verfolgt. Seine Messungen an Zink- und Kadmiumamalgamen fallen jedoch im Vergleich zu den übrigen etwas zu niedrig aus.

In letzter Zeit hat K. Schwarz<sup>4</sup> Versuche über die Diffusion einer Reihe von

Metallen in Quecksilber ausgeführt. Bei seiner Versuchsanordnung (Abb. 127) wird an den beiden Enden der Kapillare praktisch eine konstante Konzentration gewährleistet, so daß die Diffusionskonstante nach  $D = \frac{\Delta S \cdot l}{\Delta c q \Delta t}$  berechnet werden kann.  $\Delta S$  ist die diffundierte Menge,  $l$  die Länge der Kapillare,  $\Delta c$  die Konzentrationsdifferenz,  $q$  der Querschnitt und  $\Delta t$  die Versuchszeit. Diese Ergebnisse der beschriebenen Messungen lassen sich in Zahlentafel 28 vergleichen.

Ferner haben Groh und v. Hevesy<sup>5</sup> Messungen über die Diffusion von ThB in Blei bei 343° ausgeführt. Da ThB ein Isotop des Bleies ist,

<sup>1</sup> Cohen, E. u. H. R. Bruins: Z. physik. Chem. **109**, 397 (1924).

<sup>2</sup> Meyer, G.: Ann. Physik u. Chemie **61**, 225.

<sup>3</sup> Weisedel: Z. Physik **85**, 29 (1933).

<sup>4</sup> Schwarz, K.: Ber. Wien. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., Abt. II b, **145**, 604.

<sup>5</sup> Groh u. v. Hevesy: Ann. Physik (4) **63**, 85 (1920). — Z. Elektrochem. **26**, 363 (1920).

Zahlentafel 28. Diffusion in Amalgamen.

Element	t°	D cm <sup>2</sup> /d	t°	D cm <sup>2</sup> /d	t°	D cm <sup>2</sup> /d
Li	25	0,80	8,2	0,66		
Na	25	0,74	9,6	0,64		
K	25	0,61	10,5	0,53		
Rb			7,3	0,46		
Cs	25	0,55	7,3	0,45		
Ag	25	0,87				
Au	25	0,63			11	0,72 <sup>1</sup>
Tl	25	1,02	11,5	0,87		
Zn	25	2,1	11,5	2,18	20	1,3 <sup>2</sup>
			99,2	2,90		
Cd	25	1,7	8,7	1,45	20	1,32 <sup>3</sup>
			99,1	2,96		
Sn	25	1,8	10,7	1,53		
Bi	25	1,3				
Pb	25	1,8	9,4	1,5		
			99,4	1,92		
Ba			7,8	0,52		
Sr			9,4	0,47		
Ca			10,2	0,54		

<sup>1</sup> Roberts Austen.  
<sup>2</sup> Weischedel.  
<sup>3</sup> Weischedel  
und Cohen.

K. Schwarz

von Wogau.

kann die gewonnene Diffusionskonstante von 2,2 cm<sup>2</sup>/d als Selbstdiffusionskonstante des Bleies gelten.

Schon in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts hat Roberts Austen<sup>1</sup> die Diffusionskonstanten einiger Edelmetalle in den niedrig schmelzenden Metallen Blei, Wismut und Zinn bestimmt (Zahlentafel 29).

In hoch schmelzenden Metallen macht ein Diffusionsversuch in der Schmelze größere Schwierigkeiten als im festen Zustand. Turbulenz und Strömungen infolge nicht ganz gleichmäßiger Erwärmung sind nur sehr schwer zu vermeiden. M. Paschke und A. Hauttmann<sup>2</sup> versuchten, die Diffusion von Kohlenstoff, Silizium und Mangan in Eisen oberhalb

des Schmelzpunktes zu bestimmen. Es wurden z. B. Proben von kohlenstoffhaltigem Stahl und kohlefreiem Eisen aufeinandergeschweißt und in Tiegel, in die sie genau eingepaßt waren, aufgeschmolzen. Die dabei anscheinend entweichenden Gase führten zur Tubulenzerscheinungen, welche diese Messungen störten. Doch gelang es, die Diffusion von Silizium in flüssigem Eisen zu bestimmen. Die Diffusionskonstante ist bei 1480° 2,1 cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> bei 1540° 3,3 und bei 1560° 9,3 cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>. Die

<sup>1</sup> Roberts-Austen: Proc. roy. Soc., Lond. **59**, 281 (1896); **67**, 101 (1900); Phil. Trans. roy. Soc., Lond. **187**, 386 (1896). — Chem. News **1896**, 289.

<sup>2</sup> Paschke, M. u. A. Hauttmann: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 305 (1935).

Zahlentafel 29.

	°C	cm <sup>2</sup> /d
Au in Pb	490	3,03
Au in Pb	500	3,19
Au in Bi	500	4,52
Au in Sn	500	4,65
Pt in Pb	490	1,69
Rd in Pb	500	3,04
Ag in Sn	500	4,14

Diffusionskonstante von Mangan in Eisen ist bei 1580° etwa 11 cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> und bei 1600° 19 cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>. Da das Mangan bei dieser Temperatur schon einen beträchtlichen Dampfdruck hat, sind diese Versuche nicht ganz sicher.

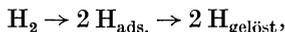
Die Diffusionskonstante von Magnesium in flüssigem Aluminium wird von N. A. Belosevsky<sup>1</sup> zu 6,5 cm<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> bei 700° angegeben.

Besteht in einem System einer homogenen Mischung ein Temperaturgefälle, so stellt sich ein Konzentrationsgefälle ein. Diese unter dem Namen Ludwig-Soret-Effekt bei wäßrigen Lösungen bekannte Erscheinung ist auch an flüssigen Metallmischungen beobachtet. Nach M. Batlay<sup>2</sup> reichert sich im System Pb-Sn das Pb am kälteren Ende an. Ferner wird Cu-Su, Cd-Sn, Zn-Sn untersucht. Auch bei einigen festen Mischkristallen wurde der Effekt festgestellt.

## 21. Diffusion von Gasen in Metallen.

Die Durchlässigkeit von Metallen für Gase ist der großen Bedeutung für die chemische Technik wegen schon wiederholt untersucht. Eine große Zahl von Veröffentlichungen liegt über diesen Gegenstand vor<sup>3</sup>. Daß diese keineswegs zu allgemeingültigen, übersichtlichen, oft sogar nicht einmal zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben, liegt daran, daß der Gasdurchgang durch ein Metall ein Vorgang ist, der sich aus einzelnen Teilvorgängen zusammensetzt. Diese folgen verschiedenen Gesetzen und je nach den Versuchsbedingungen ist der eine oder andere Teilvorgang für den Ablauf des Gesamtvorganges bestimmend. Es darf vor allem der Begriff der Durchlässigkeit nicht dem der Diffusion gleichgestellt werden.

Die Diffusion eines Stoffes in einem Metall in fester, homogener Phase ist davon unabhängig, ob dieser Stoff außerhalb der Probe als Gas vorliegt oder nicht. Die Diffusion von Kohlenstoff und von Stickstoff in Eisen sind zwei Vorgänge, die durchaus analog sind. In der Betrachtung des Gesamtvorganges der Durchlässigkeit ist jedoch die Diffusion im Kristall nur ein Teilvorgang. Daneben ist zu berücksichtigen, daß Oberflächenreaktionen beim Übergang der Atome aus dem Molekülverband über die Adsorption in die feste Lösung, z. B.



ferner der umgekehrte Vorgang beim Austritt aus der anderen Seite des Metalls stattfinden. Auch die Löslichkeit spielt für die Durchlässigkeit eine wichtige Rolle, denn unter sonst gleichen Bedingungen wird die Durchlässigkeit mit der Löslichkeit ansteigen. Eine Veränderung

<sup>1</sup> Belosevsky, N. A.: Chem. Zbl. 1938 I, 4585.

<sup>2</sup> Batlay, M.: Rev. Metallurg. 25, 427 (1928).

<sup>3</sup> Dieses Kapitel bringt nur eine kurze Übersicht. Eine ausführliche Zusammenfassung findet sich bei C. J. Smithells: Gases and Metals. London 1937. — Jost, W.: Diffusion und Reaktion in festen Stoffen.

der Löslichkeit mit der Temperatur muß bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion unter Umständen berücksichtigt werden. Das Nichtbeachten der Grenzflächenvorgänge führt dazu, daß manchmal der Beschaffenheit der Oberfläche ein Einfluß auf die Diffusion eines Gases im Metall zugeschrieben wurde.

Ein Beispiel, bei welchem es gelungen ist, die Diffusion und die Oberflächenreaktionen voneinander zu trennen, ist die Lösung von Wasserstoff in Palladium. Nach Messungen von G. N. S. Schmidt<sup>1</sup>, der die Durchlässigkeit eines Palladiumbleches für Wasserstoff, an dessen beiden Seiten verschiedene H<sub>2</sub>-Drucke herrschten, bestimmte, berechnet sich die Diffusionskonstante zu  $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  bei 300° und  $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  bei 220°. Diese Werte gelten unter der Voraussetzung, daß die Diffusion im Mischkristall der zeitbestimmende Vorgang bei der Durchlässigkeit ist. Sind die Reaktionen an der Oberfläche von Einfluß, so fallen die gemessenen Werte zu niedrig aus. C. Wagner<sup>2</sup> konnte an der H<sub>2</sub>-Aufnahme eines dünnen Drahtes die Oberflächenreaktionen beobachten, da die Diffusion in das Innere genügend rasch zur Homogenisierung führte. Je nach den Versuchsbedingungen und zum Teil nicht übersehbaren Zufälligkeiten werden zwei verschiedene Gesetzmäßigkeiten gefunden. Diese lassen sich den Reaktionen  $\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{\text{gelöst}}$  und  $\text{H}_{2\text{ ads}} \rightarrow 2 \text{H}_{\text{gelöst}}$  zuordnen. Für das Eintreten des einen oder anderen Mechanismus kann vielleicht die Orientierung der Kristallite an der Oberfläche verantwortlich sein, da diese nach G. Tammann und I. Schneider<sup>3</sup> auf die Wasserstoffaufnahme einen großen Einfluß hat. Die verschiedene Orientierung der Kristallite zur Oberfläche in gewalztem und geglühtem Palladium hat z. B. zur Folge, daß hartes Palladium bei 150° kaum eine Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff besitzt, während weiches Palladium ihn sehr rasch eindringen läßt. W. Jost und Widmann<sup>4</sup> wählen für ihre Versuche Bedingungen, die den Einfluß der Oberflächenreaktionen ausschließen. Ihr Probekörper ist eine Palladiumkugel mit einem Durchmesser von 15 mm. Ihre Oberfläche ist mit Palladiumschwarz überzogen, so daß die Oberflächenreaktionen sehr rasch verlaufen. Die Aufnahme des Wasserstoffes wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit geregelt. Die Versuche wurden mit Wasserstoff und Deuterium ausgeführt.

Zahlentafel 30. Diffusion von Wasserstoff und Deuterium im Palladium.

D t	Wasserstoff			Deuterium	
	192,5° 1,21	248,5° 2,43	302,5° 3,95	192,5° 0,97	302,5° $3,01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$

<sup>1</sup> Schmidt, G. N. S.: Ann. Phys. (4) **13**, 747 (1904).

<sup>2</sup> Wagner, C.: Z. physik. Chem. A **159**, 459 (1932).

<sup>3</sup> Tammann, G. u. I. Schneider: Z. anorg. Chem. **172**, 43 (1928).

<sup>4</sup> Jost, W. u. A. Widmann: Z. physik. Chem. B **29**, 247 (1935).

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von H in Pd wird durch

$$D = 5,95 \cdot 10^{-3} \exp - 5720/RT \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

oder

$$D = 5,14 \cdot 10^2 \exp - 5720/RT \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$$

dargestellt. Das Verhältnis der Diffusionskonstanten von  $D$  zu  $H$  ist bei etwa 1:1,3.

Es sollte nach der Theorie  $\sqrt{1}: \sqrt{2} = 1:1,4$  sein. Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Ebenso wie bei der Diffusion zweier fester Stoffe ist auch hier darauf zu achten, daß während des Diffusionsversuches keine neuen Phasen entstehen. Palladium und Wasserstoff bilden z. B. bei Zimmertemperatur und niedrigen Drucken eine Mischkristallphase mit der maximalen Konzentration von 2,5 At.-%. Bei höheren Drucken tritt bei 47 At.-% eine neue Phase, die  $\beta$ -Phase, auf<sup>1</sup>. Mit steigender Temperatur wird die Differenz zwischen den beiden Grenzkonzentrationen immer geringer, um bei 300° zu verschwinden<sup>2</sup>.

Es ist bisher bei keinem System die Durchlässigkeit eines Metalls für ein Gas so ausführlich und einwandfrei untersucht wie bei Palladium und Wasserstoff<sup>3</sup>, obwohl auch über die Diffusion von Wasserstoff in Eisen, Kupfer, Nickel und Aluminium Untersuchungen vorliegen<sup>4</sup>. Es ist bei solchen Untersuchungen noch zu beachten, daß besonders bei hohen Temperaturen außer den besprochenen Teilvorgängen oft noch berücksichtigt werden muß, daß auch das Kristallgefüge eine Lockerung erfahren kann, so daß ein Durchtreten des Gases zwischen den Kristallkörnern möglich wird. Bei Werkstoffen mit heterogenem Gefüge werden

<sup>1</sup> Fischer, H.: Ann. Physik **20**, 503 (1906).

<sup>2</sup> Brüning, H. u. A. Sieverts: Z. physik. Chem. A **163**, 409 (1933). — Hagen, H. u. A. Sieverts: Z. physik. Chem. A **165**, 1 (1933).

<sup>3</sup> Coehn, A. u. W. Specht: Z. Physik **62**, 1 (1930). — Herzfeld, K. F. u. M. Goepfert-Mayer: Z. physik. Chem. B **26**, 203 (1934). — Duhm: Z. Physik **94**, 434 (1935). — Makarjewa, S.: J. phys. Chem. (russ.) **5**, 1380 (1936). — Meville, K. W., E. K. Rideal: Proc. Roy. Soc., Lond. A **153**, 89 (1935). — Lombard, V., Eichner, Ch. u. M. Albert: Compt. Rend. **202**, 1777 (1936).

<sup>4</sup> Edwards, C. A.: J. Iron Steel Inst. **110**, 9 (1924). — Borelius u. Lindblom: Ann. Physik (4) **82**, 201 (1927). — Borelius: Metallwirtsch. **8**, 105 (1929). — Aten, A. H. W. u. M. Zieren: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 641 (1930). — Ham, W. R.: Bull. Amer. phys. Soc. **9**, 7 (1934). — Smithells, C. J. u. C. E. Ransley: Proc. Roy. Soc., Lond. A **152**, 706 (1935). — Nature (Lond.) **135**, 548 (1935). — Braaten, E. O. u. G. F. Clark: Proc. Roy. Soc., Lond. A **153**, 504 (1936). — Post, C. B. u. W. R. Ham: J. chem. Phys. **5**, 913 (1937); Phys. Rev. (2) **51**, 1016 (1937). — Rast, W. L. u. W. R. Ham: Phys. Rev. (2) **51**, 1015 (1937). — Blokker: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 979 (1936). — Baukloh: Arch. Eisenhüttenw. **10**, 217 (1936/37); **11**, 273 (1937). — Baukloh u. Guthmann: Z. Metallkde. **28**, 34 (1936).

die Erscheinungen besonders vielfältig werden. Nach Körper<sup>1</sup> ist Eisen mit streifiger Perlitausscheidung für Wasserstoff undurchlässig und Kupfer-Silber-Legierungen haben bei eutektischer Zusammensetzung nach Leroux und Raub<sup>2</sup> die geringste Neigung Sauerstoff aufzunehmen. Eine kritische Übersicht über die bisher veröffentlichten Untersuchungen würde zu weit führen, so daß die Betrachtungen über die Diffusion von Gasen in Metallen damit abgeschlossen werden sollen.

### Zahlentafeln zur Auswertung von Diffusionsmessungen.

Zahlentafel zur Berechnung der Diffusionskonstanten mit Hilfe des Gaußschen Fehlerintegrals.

Zahlentafel 31.

$\frac{c}{c_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{c}{c_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{c}{c_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
1,00	0,000	0,50	0,447	0,30	0,733
0,90	0,090	0,48	0,500	0,28	0,764
0,85	0,135	0,46	0,522	0,26	0,796
0,80	0,179	0,44	0,546	0,24	0,831
0,75	0,235	0,42	0,570	0,22	0,867
0,70	0,272	0,40	0,595	0,20	0,906
0,65	0,321	0,38	0,621	0,18	0,948
0,60	0,371	0,36	0,647	0,16	0,994
0,55	0,423	0,34	0,675	0,14	1,044
0,50	0,477	0,32	0,703	0,12	1,099

$\frac{c}{c_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{c}{c_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{c}{c_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0,10	1,16	0,02	1,65	0,002	2,19
0,09	1,20	0,016	1,70	0,0016	2,23
0,08	1,24	0,012	1,78	0,0012	2,29
0,07	1,28	0,008	1,88	0,0008	2,37
0,06	1,33	0,006	1,94	0,0006	2,43
0,05	1,39	0,005	1,99	0,0005	2,46
0,04	1,45	0,004	2,04	0,0004	2,51
0,03	1,53	0,003	2,10	0,0003	2,56
0,02	1,65	0,002	2,19	0,0002	2,63
0,01	1,82	0,001	2,33	0,0001	2,75

Zur Auswertung eines Diffusionsversuches, bei welchem in der Entfernung  $x$  von der Grenzfläche die Konzentration  $c$  des eindiffundierten Stoffes gefunden wurde, bildet man den Quotient  $c/c_0$ , wo  $c_0$  die Konzentration in der Grenzfläche ist. Diese muß bei ungestörter Diffusion in homogener Phase gleich der halben Ausgangskonzentration  $C$  sein. Aus dem zu  $\frac{c}{c_0}$  gehörenden Wert von  $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  wird  $D$  berechnet. Die Diffusion darf die Konzentrationen an den äußeren Enden der Probe nicht verändert haben. Siehe S. 6.

<sup>1</sup> Körper: Z. Metallkde. **21**, 45 (Diskussion) (1929).

<sup>2</sup> Leroux, J. A. A. u. E. Raub: Z. anorg. Chem. **184**, 205 (1930).

Enthält die Ausgangslegierung wesentlich mehr vom diffundierenden Stoff, als sie unter Mischkristallbildung zu lösen vermag, so ist  $c_0$  in erster Annäherung gleich der Konzentration des gesättigten Mischkristalls bei der Versuchstemperatur zu setzen.

Zahlentafel 32. Zur Auswertung von Diffusionsversuchen nach Stefan und Kawalki.

$\frac{d}{2\sqrt{Dt}}$	$A$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$\frac{d}{2\sqrt{Dt}}$	$A$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
0,20	2587	2535	2466	2414	1,00	7184	2566	246	4
0,22	2666	2568	2431	2330	1,04	7291	2496	210	3
0,24	2778	2617	2384	2221	1,08	7390	2429	179	2
0,26	2914	2671	2329	2085	1,12	7483	2361	151	1
0,28	3068	2735	2265	1935	1,16	7569	2302	128	1
0,30	3233	2799	2194	1772	1,20	7650	2241	108	
0,32	3404	2866	2121	1607	1,28	7798	2127	76	
0,34	3576	2934	2048	1440	1,36	7926	2019	54	
0,36	3751	2994	1972	1284	1,44	8041	1922	39	
0,38	3921	3049	1896	1135	1,52	8144	1828	27	
0,40	4088	3097	1816	996	1,60	8238	1744	18	
0,44	4411	3172	1660	755	1,68	8323	1665	12	
0,48	4716	3217	1504	563	1,76	8399	1593	9	
0,52	5001	3236	1350	412	1,84	8469	1525	5	
0,56	5267	3230	1203	300	1,92	8533	1463	4	
0,60	5516	3201	1063	214	2,00	8593	1406	3	
0,64	5746	3166	935	156	2,16	8697	1301	1	
0,68	5960	3114	817	108	2,32	8786	1212		
0,72	6157	3054	710	76	2,48	8868	1132		
0,76	6341	2990	616	52	2,60	8922	1078		
0,80	6510	2920	533	36	3,00	9036	937		
0,84	6666	2849	459	24	4,00	9293	707		
0,88	6811	2776	394	17	6,00	9528	472		
0,92	6945	2706	338	11	8,00	9644	356		
0,96	7069	2635	289	8	10,00	9715	285		

Bedingungen: Eine homogene Legierungsschicht ( $A$ ) von der Dicke  $d$  grenzt an eine Schicht des reinen Grundmetalls ( $B$ ) von der Dicke  $3d$ . Nach erfolgter Diffusion wird die Probe in 4 gleich dicke Schichten  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  je von der Dicke  $d$  geteilt und analysiert. Wird die ursprüngliche Menge des diffundierenden Stoffes gleich 10000 gesetzt, so finden sich bei gegebenem  $\frac{d}{2\sqrt{Dt}}$  die eingetragenen Mengen in den Schichten  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$ . Siehe auch S. 6.

## Verzeichnis der Systeme, in welchen die Diffusion untersucht ist.

System:	Seite:	System:	Seite:	System:	Seite:
Ag in Al	45.	Cu in Fe	37.	Pd in Au	39, 40, 43, 52,
Ag in Pb	42, 43, 48, 49,	Cu in Ni	43, 52, 56, 60,		57, 60, 132.
	53, 110.		70.	Pd in Cu	41, 43.
Al in Cu	41, 43, 61, 62,	D in Pd	141.	Po in Ag	33, 41, 121.
	63.	Em in Pb	33.	Pt in Au	39, 40, 43, 52,
Al in Fe	37, 38, 40, 43.	H in Al	142.		57, 60.
As in Fe	37.	H in Cu	142.	Pt in Cu	41, 43.
Au in Ag	4, 23, 25, 26, 39,	H in Fe	142.	RaB in Ag	41.
	40, 43, 46, 49,	H in H	34.	RaB in Au	41.
	54.	H in Ni	142.	RaB in Pt	41.
Au in Au	41, 43, 52.	H in Pd	131, 141.	S in Fe	37, 38, 43, 76.
Au in Cu	41, 43, 109.	Hg in Cd	68.	Sb in Ag	39, 40, 43, 54.
Au in Ni	57, 60	Hg in Pb	43, 53, 69, 124.	Si in Al	45.
Au in Pb	3, 42, 43, 44, 49,	Hg in Sn	69, 117, 124.	Si in Cu	61, 63, 66.
	53, 110, 133.	Hg in Zn	68.	Si in Fe	38, 80.
Au in Pd	57, 60.	In in Ag	39, 40, 43, 54.	Sn in Ag	39, 40, 43, 54.
Au in Pt	57, 60.	In in Pb	53, 54.	Sn in Cu	41, 43, 61.
B in Fe	137.	Mg in Al	21, 44, 45, 61,	Sn in Fe	38, 40, 43.
Be in Cu	61, 63.		70.	Sn in Pb	42, 43, 49, 54.
Bi in Bi	67.	Mn in Cu	41, 43.	Th in W	43, 49, 117, 119.
Bi in Pb	42, 43, 49, 53.	Mn in Fe	38.	ThB in Bi	122.
C in Fe	4, 10, 11, 21, 29,	Mo in Fe	38, 79.	ThB in Cd	122.
	37, 39, 40, 43,	Mo in W	43, 118.	ThB in Pb	4, 31, 42.
	49, 66, 70, 72,	N in Fe	29, 37, 38, 39,	ThB in Pt	121.
	73, 76, 123, 134,		40, 43, 49, 73,	ThB in Tl	42.
	140.		76, 123, 136,	ThC in Bi	67.
C in W	118.		140.	Tl in Pb	42, 43, 49, 53.
Cd in Ag	39, 40, 43, 54,	Ni in Au	57, 60.	U in W	49.
	66.	Ni in Cu	41, 43, 56, 60.	W in Fe	37, 38, 39.
Cd in Cu	61, 63.	Ni in Fe	37, 38.	Y in W	49.
Cd in Pb	42, 43, 49, 53.	Ni in Pb	42.	Zn in Ag	66.
Ce in W	49.	O in Fe	38, 76.	Zn in Al	45.
Cr in Fe	29, 37, 38, 43,	P in Fe	37, 38, 43, 76.	Zn in Cu	3, 29, 41, 43, 49,
	49, 80, 90.	Pb in Pb	4, 31, 42, 43, 46,		61, 63, 64, 97,
Cu in Ag	39, 40, 43.		47, 48, 49, 52,		123.
Cu in Al	21, 29, 45, 111.		53, 121.	Zn in Fe	81.
Cu in Au	3, 39, 40, 41, 43,	Pd in Ag	39, 40, 43, 54,	Zr in W	49.
	52, 109, 132.				

## Namenverzeichnis.

- |                        |                                 |  |
|------------------------|---------------------------------|--|
| Adams 10.              | Bugakow 27, 41, 68, 83,<br>124. | Fischbeck 92, 93, 96.                    |
| Ageew 38, 86, 116.     | Bumm 116.                       | Fischer 142.                             |
| Albert 142.            | Bungardt 44, 61, 70, 85.        | Fränkel 4, 23.                           |
| Alty 117, 124.         | Burkhardt 104.                  | Freche 44.                               |
| Arkel, van 108, 118.   |                                 | Frenkel 12, 50.                          |
| Arnold 37.             |                                 | Fröhlich 99.                             |
| Arrhenius 46.          | Campbell 70.                    | Fry 38, 101.                             |
| Aten 121, 142.         | Chamié 121.                     | Fürth 32, 33.                            |
|                        | Charpy 104.                     |  |
| Bannister 38.          | Cichocki 52.                    | Garre 110.                               |
| Bardenheuer 10, 38.    | Clark 117, 124, 142.            | Gauss 5.                                 |
| Basset 107.            | Clausing 117.                   | Gay-Lussac 3.                            |
| Batlay 140.            | Cochrane 125.                   | Geiss 117.                               |
| Baukloh 70, 97, 142.   | Coehn 131, 141.                 | Gerardin 125.                            |
| Beck 103.              | Cohen 138.                      | Gerlach 69, 114, 117.                    |
| Becker, A. 118.        | Colson 3.                       | Gluskin 83.                              |
| — G. 29, 79, 90, 102.  | Coopers 38, 73.                 | Goehler, von 4.                          |
| — R. 106.              | Cornelius 80.                   | Goeppert 142.                            |
| Bedworth 93, 96.       | Cournot 102.                    | Goetz 68.                                |
| Beerwald 44, 85.       | Cremer 34.                      | Gonser 90, 91, 103.                      |
| Belosevsky 140.        | Culbertson 28.                  | Gooshkow 104.                            |
| Bernard 85.            |                                 | Graf 114, 116.                           |
| Blokker 142.           | Daur 136.                       | Grimshaw 70, 73.                         |
| Bollenrath 44, 61, 70. | Davis 107.                      | Groh 4, 30, 138.                         |
| Bolschanina 69.        | Dehlinger 112, 116.             | Grube 24, 38, 56, 59, 70,<br>79, 86.     |
| Boltzmann 58.          | Desh 10.                        | Guillet 10, 85, 99.                      |
| Bonnerot 104.          | Dewey 42.                       | Guthmann 70, 142.                        |
| Borelius 142.          | Dobrowolska 33, 41.             |  |
| Bosworth 118.          | Doehlemann 38, 91.              | Haase 88.                                |
| Botschwar 105.         | Dünnwald 27, 96.                | Hagen 142.                               |
| Bozorth 95.            | Duhm 131, 142.                  | Ham 142.                                 |
| Braaten 142.           | Dunn 27, 28, 64, 96, 97.        | Hammen 96.                               |
| Bramley 37, 38, 73.    | Dushman 47, 53, 106.            | Hansen 116.                              |
| Brattain 118.          |                                 | Hauttmann 37, 38, 39, 139.               |
| Braune 40, 49.         | Edwards 142.                    | Haywood 38, 73.                          |
| Brearily 99.           | Ehrensberger 100.               | Hedvall III.                             |
| Brenner 104.           | Eichner 142.                    | Henry 4.                                 |
| Breschnewa 68.         | Eilender 37.                    | Hergenrother 68.                         |
| Brick 21, 44, 111.     | Elam 66, 85.                    | Hertel 29, 79, 90, 102.                  |
| Brüning 142.           | Etzold 42, 87, 133.             | Herzfeld 144.                            |
| Bruins 138.            |                                 | Hevesy, G. v. 4, 30, 31.<br>32, 42, 138. |
| Brumi 3.               | Fetz 105.                       |  |
| Bruns 110.             | Fick 4, 14, 55, 57, 113.        |  |
| Bucknall 108.          |                                 |  |

Hicks 38.  
Homerberg 73.  
Hone 108.  
Honich 105.  
Houben 4, 23.  
Houdremont 71.  
Hume-Rothery 55.

Jag 88.  
Jander 4.  
Jedele 56, 57, 59, 61, 70.  
Jedrzejewski 121.  
Jeffries 107.  
Jenkins 108.  
Jinkings 37.  
Jones 38, 83.  
Jost 20, 25, 26, 27, 40, 52,  
92, 131, 132, 141.

Kase 85.  
Kaster 29, 79, 90, 102.  
Kawakami 85.  
Kawalki 6, 144.  
Keil 32, 67, 87, 109, 122.  
Kilpatrick 105.  
Kinsky 128.  
Kirkendall 41.  
Kiwit 97.  
Köhler 41.  
Körber 143.  
Köster 96, 110.  
Kossel 8.  
Krauss 27, 64.  
Kremann 128.  
Kubaschewski 29, 134.  
Küpfelerle 33.  
Kultaschew 105.

Laissus 102.  
Langmuir 53, 118, 119.  
Lauenstein 102.  
Leroux 143.  
Lewkojeff 106.  
Liebenwirth 38.  
Liempt, van 50, 52, 118.  
Linke 131, 132.  
Lindblom 142.  
Lindemann 49.  
Lombard 142.  
Loschmidt 47, 129.  
Ludwik 106.  
Lukirsky 118.

Makarjewa 142.  
Mansuri 105.  
Martin 85, 102.  
Masing 3, 87.  
Matano 29, 41, 42, 57, 59,  
61.  
Mayer 142.  
Mayr 128.  
Mehl 55, 61, 66, 94, 123.  
Méker 102.  
Meneghini 3.  
Meville 142.  
Meyer, G. 138.  
— O. 37.  
Mooradian 108.  
Müller, A. 110.  
— R. 10, 38, 136.

Nehlep 132.  
Neskutschaew 27.  
Nischk 103.  
Norton 108.

Obutschewa 31.  
Orstrand, van 42.  
Overlach 87.

Paschke 37, 38, 39, 139.  
Peretti 40, 54.  
Pfeil 95.  
Phillips 21, 44.  
Phragmén 11.  
Pilling 93, 96.  
Plank 47, 124.  
Polanyi 50.  
Post 142.  
Prokoschkin 103.  
Prügel 124.  
Püngel 82.

Ransley 142.  
Rast 142.  
Raub 103, 143.  
Read 105.  
Reif 97.  
Reinhold 27, 92.  
Rhines 55, 61.  
Ricketts 28.  
Rideal 142.

Rieke 128.  
Rigg 80.  
Roberts-Austen 3, 42, 139.  
Rocha 82.  
Roehrig 86.  
Rose 3.  
Royston 10, 37.  
Rüst 3.  
Runge 4, 29, 37.  
Ruthardt 24.  
Rybalko 69, 124.

Sachs 104, 116.  
Sagrubskij 41, 52.  
Salge 105.  
Santalow 105.  
Schäfer 99.  
Scheil 11, 82, 94, 97.  
Schmidt 141.  
Schneider, J. 141.  
— K. 38.  
Schönert 4, 21, 37.  
Schottky 51.  
Schrader 71.  
Schramm 83.  
Schulz 4.  
Schwarz 122, 126, 127, 128,  
129, 130, 138.  
Schweitzer 117.

Seith 9, 24, 27, 29, 31, 32,  
33, 40, 42, 54, 64, 67,  
85, 87, 88, 109, 121,  
122, 133, 134, 135.  
Seltz 108.  
Sharpy 104.  
Sherard 102.  
Sieverts 142.  
Skaupi 105.  
Slowter 90, 91, 103.  
Smekal 12.  
Smithells 140, 142.  
Söhnchen 112.  
Sosina 118.  
Specht 12, 131, 142.  
Spiers 69, 117.  
Spring 3.  
Ssirotkin 41.  
Stead 38.  
Stefan 6, 144.  
Stenkoff 82.  
Stranski 9.  
Straumanis 8.

Tammann 4, 21, 23, 37, 82, 96, 105, 106, 141.	Wagner 12, 13, 27, 51, 92, 96, 129, 141.	M'William 37.
Tanaka 29.	Walker 118.	Wogau, von 137.
Taylor 118.	Watts 38, 73.	Wood 3.
Thomassen 41.	Weisedel 138.	Wurst 82.
Tubandt 27, 92.	Weiss 4.	
Turner 37.	Wekschinsky 118.	Young 118.
	Werigin 106.	
Ulmer 102.	Wertenstein 33, 41.	Zarewa 118.
Upthergrove 41.	Westgreen 11.	Zenter 104.
	Wever 136.	Ziegler 87.
Vher 38, 86.	Widmann 27, 141.	Ziemens 34.
Volmer 116.	Wiest 116.	Zieren 142.
	Wigner 50.	Zwicker 118.

## Sachverzeichnis.

- Ablösearbeit 9, 46, 47, 50, 52, 67, 106, 125.  
Abscheidungsgeschwindigkeit 9.  
Abschnürung des  $\gamma$ -Fe-Feldes 85.  
Aktionskonstante 47, 52, 119.  
Aktivierungswärme 20, 46, 83, 108.  
Amalgam 76, 124, 125, 127, 139.  
Anisotropie 67f., 86.  
Anlaufbeständigkeit 103.  
Anlaufvorgänge 10, 96.  
 $\alpha$ -Rückstoßstrahlung 32, 67.  
 $\alpha$ -Strahlung 30, 67.  
Atomvolumen 52.  
Aufkohlung 134.  
Ausbreitungsgeschwindigkeit 125.  
Ausdehnungskoeffizient 68.  
Ausflußgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur 106, 107.  
Aushärtung 108, 111.  
Ausscheidung 63, 108, 110, 112f.  
Ausscheidungshärtung 110, 113.  
Auswertung 6, 143.
- Belegungsdichte 118.  
Bewitterung 91.  
Bildungswärmen 85.  
Bleiakkumulator 9.  
Blockseigerung, umgekehrte 88.
- Curiepunkt 114.
- Dampfdruck 41, 64, 88, 91, 113.  
Debye-Scherrer-Aufnahmen 133.  
Denitrierung 104.  
Diffusion in Amalgamen 139.  
— von Gasen in Metallen 140f.  
— gegenseitige 56, 57.  
— in flüssigen Legierungen 137f.  
— Einfluß dritter Legierungspartner auf die 70f.  
— Richtungsabhängigkeit der 66f.  
— im Einlagerungsmischkristall 10.  
— im Substitutionsmischkristall 11, 12.
- Diffusion und Schichtdicke 26.  
— durch unmittelbaren Platzwechsel 12.  
Diffusionsanisotropie 69.  
Diffusionsausgleich 69.  
Diffusionsgeschwindigkeit und Stellung im periodischen System 53, 54.  
Diffusionskonstante, Auswertung der 7, 143, 144.  
— Abschätzung der 8, 20.  
— Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der 57f.  
— Bestimmung der — durch Dampfdruckmessung 64 65.  
— Definition der 4f.  
— Dimension der 8.  
— Temperaturabhängigkeit 45f. 142.  
— effektive 113.  
— und Schmelztemperatur 50.  
Diffusionswiderstand 96.  
Duralumin 104, 111, 112, 113.  
Durchlässigkeit 140.
- Einkristall 109, 117, 118, 120.  
Einlagerungsmischkristalle 10, 39, 134, 136.  
Einsatzhärtetiefe 71, 73.  
Einsatzhärtung 99.  
Einsatzmittel 100, 103.  
Elektronengas 131.  
Elektrolyse 125 f.  
— geschmolzener Legierungen 126.  
Elektroskop 30.  
Elementarbausteine 1.  
Elementarladung 130.  
Elementarwürfel 47.  
Emanation 33, 34.  
Emaniermethode Hahnsche 33.  
Energieinhalt 47, 49.  
Entkohlung 104.  
Erweiterung des  $\gamma$ -Fe-Feldes 85.  
Eutektikum 73.
- Fehlerintegral 5, 7, 143.  
Fehlordnungsgrad 51.

- Fehlordnungstheorie, Wagner-Schottky-  
sche 51.  
 Ferrit 21.  
 Ficksches Gesetz 5, 14, 57, 113.  
 Fluchtlinientafel 7.  
 Fremddiffusion 19, 55.
- Gitterenergie 20.  
 Gitterkonstante 97.  
 Gitterlücke 13, 14.  
 Gitterplatz 12, 50.  
 Gleichgewichtsdruck 91.  
 Gleitung 106, 112.  
 Glühlampendraht 117, 137.  
 Goldwaren 103.  
 Grenzflächenvorgänge 27, 141.
- Härte 71, 88, 100, 106, 113.  
 Härtesteigerung 89.  
 Härtung 73.  
 Härtung, Verfahren der 99f, 110.  
 Hohlraumbildung 87.  
 Homogenisierung 104.  
 Hume-Rothery-Regel 55.
- Indikatoren, Methode der radioaktiven  
 — zur Bestimmung der Selbstdif-  
 fusion 1, 30, 41, 43, 52.  
 „Indikator“-Isotype 9, 30, 67, 122.  
 Isotope 30, 67.
- Kalorisieren 101.  
 Kaltaushärtung 113.  
 Keimbildung 113.  
 Kohlung s. a. Zementation 91.  
 Kompressibilitätskoeffizient 52.  
 Konzentrationsabhängigkeit 54f., 79.  
 Korngrenzdiffusion 66, 119, 120, 122,  
 123, 124.  
 Korngröße 71, 107.  
 Kornwachstum s. a. Rekristallisation  
 105, 107.  
 Korrosion 91.  
 Korrosionsbeständigkeit 88, 102, 104.  
 Kristallgitter 2.  
 Kristallisation 83.  
 Kristallisationskeime 113.  
 Kugel, Diffusion in 27, 28.  
 Kugeldruckhärte in Abhängigkeit von  
 der Temperatur 106.
- Ladungsdichte 129, 130.  
 Lagerschalen 105.  
 Leerstellen 13, 19, 51.  
 Leitfähigkeit 29, 92, 95, 108.  
 — Anisotropie der 67.  
 — Auswertung der 29.  
 — und Ausscheidung 108.  
 — der Salze 95.  
 Lockerstellen, Smekalsche 12.  
 Löslichkeit 71, 87, 98.  
 Lösungsgeschwindigkeit 9.  
 Lösungsmechanismus 86.  
 Lötzinn 125.  
 Loschmidsche Zahl 47, 129.  
 Lückendiffusion 19.  
 Ludwig-Soret-Effekt 141.  
 Luncker 122.
- Materietransport 125, 129.  
 Metallmembranen 105.  
 Metallographische Gehaltsbestimmung  
 21.  
 Metallspiegel 103.  
 Mischkristalle 3, 20, 54, 55, 80, 112, 114,  
 116.  
 Molybdänsäure 103.
- Nitrierfähigkeit 76.  
 Nitriergeschwindigkeit 76.  
 Nitrierhärtung 73.  
 Nitrierung 73, 76, 101.
- Oberflächenbehandlung 88f., 99f.  
 Oberflächenbeschaffenheit und Diffu-  
 sionsgeschwindigkeit 125.  
 — Einfluß auf Durchgang von Gasen  
 durch Metalle 141.  
 Oberflächendiffusion 116f.  
 Oberflächenreaktion 38, 141.  
 Oxyddichten 93.
- Panzerplatten 100.  
 Perlit 21, 80.  
 Phosphorierung 76.  
 Plancksches Wirkungsquantum 47.  
 Plastizität 106.  
 Platte, Diffusion in 28.  
 Plattierung 103.  
 Platzwechsel, unmittelbarer — als Ur-  
 sache der Diffusion 121.  
 Platzwechselforgänge 8f., 48, 105.  
 — an Phasengrenzflächen 9.  
 — im Einlagerungsmischkristall 10f.

- Platzwechselfvorgänge im Substitutionsmischkristall 12, 17.  
 Potentialmessung 127.  
 Proton 131.
- Radioaktive Stoffe 121.  
 --- und Oberflächendiffusion 121.  
 Randkohlenstoffgehalt 71, 86, 100.  
 Reaktionsgleichgewicht 88.  
 Reaktionswiderstand 96.  
 Reaktionsträgheit 2.  
 Rekristallisation 10, 42, 105, 108f., 117.  
 Resistenzgrenze 23, 25.  
 Richtungsabhängigkeit 66f., 125.  
 Röntgenbild 113.  
 Röntgenlinie 114, 132.  
 Röntgenstrukturanalyse 108.  
 Rückstoßstrahler 67.
- Sättigungsgrenze 87.  
 Säulenkristalle 88.  
 Säurebeständigkeit 102.  
 Salzdämpfe, Reaktion zwischen Metallen und 90, 91, 103.  
 Schalenbildung 92.  
 Schichtdicke 26, 92, 93.  
 Schichtenbildung 81f.  
 Schmelzpunkt 49, 50, 52, 61.  
 Schmelztemperatur, Proportionalität von — und Ablösearbeit 50, 52.  
 — Zusammenhang mit Diffusionskonstante 50.  
 Schmelzwärme 47, 106.  
 Schweißen 36.  
 Seigerung 112.  
 Sekundärstruktur 68.  
 Selbstdiffusion 1, 12, 30, 47, 52, 55, 62, 109, 110, 120, 122.  
 Selbstdiffusionswärme 52.  
 Selbstüberführung 137.  
 Sherardisieren 101.  
 Silizieren 102.  
 Sintern 105.  
 Sonderkarbidbildung 73.  
 Spaltebene 67, 68.  
 Spektralanalyse 24.  
 Sprungweite 48.  
 Strömungsgeschwindigkeit 97.  
 Stromdichte 126, 132.  
 Stromüberführung 92.  
 Substitutionsmischkristall 11, 12, 17.  
 Szintillationsmessung 31, 33.
- Temperaturabhängigkeit 45f.  
 Temperatur des beginnenden Platzwechsels 105.  
 Turbulenz 139.
- Überführung, elektrische 128.  
 Überföhrungseffekte 126.  
 Überföhrungszahlen 129, 130, 131, 134.  
 Untersuchungsmethode, metallographische 21.  
 — durch chemische Analyse 24.  
 — durch Emissionsspektralanalyse 24.  
 — röntgenographische 26, 108.
- Valenzelektronzahl 54.  
 Verbindung, intermetallische 20, 80f., 92.  
 Verdampfungswärme 47, 106.  
 Verfestigung 106.  
 Verformung 10, 110, 112.  
 Verschiebung, mittlere 8.  
 Versuchsanordnungen 34f.  
 — experimentelle — zur Ausführung von Diffusionsmessungen 35.  
 Verweilzeit 50.
- Wachstumsgeschwindigkeit 117.  
 Wärmeschwingung 1, 8, 49.  
 Walzrichtung und Oberflächendiffusion 117.  
 Wanderungsgeschwindigkeit 129, 130, 131, 135.  
 Wanderungsrichtung 127, 130.  
 Warmaushärtung 113, 114.  
 Wasserstoff, Selbstdiffusion in festem 34.  
 Wismutgitter 67.  
 Wüstit 95.
- Zähigkeit 100.  
 Zahnprothesen 103.  
 Zementation s. a. Kohlung 38, 99, 101, 102.  
 Zementit 21.  
 Zerfallskonstante 33.  
 Zunderbeständigkeit 98, 102, 104.  
 Zunderschutzschicht 99.  
 Zunderung 76, 91f.  
 Zwischengitter 10, 12, 13, 50.  
 Zwischengitterdiffusion 19.  
 Zylinder, Diffusion in 28.

## **Druckfehlerberichtigungen.**

Seite 22 bei Abb. 17 a bis c lies richtig: a)  $\sim 1,2\%$  C; b)  $\sim 0,9\%$  C; c)  $\sim 0,4\%$  C.

Seite 29 Zeile 6 von unten lies Stefan statt Stephan.

Seite 38 Zahlentafel und Fußnote lies Ageew statt Ageev und Bardenheuer statt Bardenhauer.

Seite 41 Zahlentafel 6 Zeile 10 ist die Zahl 31 zu streichen.

Seite 49 Zahlentafel lies Y statt Yt.

Seite 79 Abb. 58 lies Schrägschliff zu Abb. 57.

Seite 88 Zeile 10 lies Blockseigerung statt Blochsteigerung.

Seite 92 Fußnote 3 lies 313 statt 331.

Seite 94 Zeile 14 lies Abb. 77 a und 77 b statt Abb. 76 und 77.

Seite 102 Anm. 1 lies Méker statt Mecher.

Seite 135 neben Abb. 122 sind die Worte „Kathode“ und „Anode“ zu streichen.

Seith, Diffusion.