

Thermodiffusion in binären metallischen Mischphasen

I. Theoretische Überlegungen

Von HANS WEVER

Aus dem Institut für Metallkunde der Technischen Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 18a, 1215–1224 [1963]; eingegangen am 18. August 1963)

Bei einer Beschreibung der Thermodiffusion im metallischen Festkörper sind 2 Bezugssysteme zu unterscheiden: Das gitterfeste, fixierbar durch inerte Markierungen und das Endpunktssystem. Erfolgt der Platzwechsel über einen Fehlordnungsmechanismus, so führen beide Systeme relativ zueinander eine Bewegung aus, die als Markierungswanderung meßbar ist.

Für die Betrachtung der Masseströme J_i einzelner Komponenten eines Mehrstoffsystems ist das gitterfeste Bezugssystem das natürliche. Es gilt:

$$J_i = -\frac{D_i^*}{f_i} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i/T} \right) \right] \cdot \frac{dN_i}{dx} - \frac{Q_i^* N_i}{R T^2} \frac{dT}{dx} \right\}.$$

Durch kinetische Überlegungen läßt sich die Transportwärme Q_i^* mit anderen Größen verknüpfen. Man erhält für einen Leerstellenmechanismus:

$$Q_i^* = G_i^B - \beta G_i^W + T \Delta S_i^*$$

und für einen Zwischengittermechanismus (bei Einlagerungsmischkristallen):

$$Q_i^* = -\beta G_0^W + T \Delta S_0^*.$$

Für Reinmetalle ist

$$Q^* = G_i^B - \beta G_i^W.$$

Andere Autoren setzen für Bildung und Wanderung der Leerstellen statt der Differenz der freien Enthalpien die Differenz der Gesamtenthalpien. Der Hauptunterschied liegt in der Temperaturabhängigkeit von Q^* .

Eine Thermodiffusion führt bei konstantem Temperaturverlauf im Laufe der Zeit zu einer stationären Konzentrationsverteilung. Auch die Markierungswanderung wird stationär.

Eine experimentelle Arbeit von MEECHAN, die sich mit der Beeinflussung einer chemischen Diffusion durch einen Temperaturgradienten beschäftigt, wird diskutiert.

Die Theorie der Thermodiffusion in festen metallischen Systemen ist bisher nur für Reinmetalle^{1–6} und verdünnte metallische Lösungen^{7, 8} behandelt worden. Für flüssige Mischphasen liegt eine ausführliche Theorie sowohl vom phänomenologischen als auch vom kinetischen Standpunkt von ALEXANDER⁹ vor, der diese auch auf eine Reihe von Beispielen angewandt hat. Den Ausgangspunkt seiner Überlegungen bilden Widersprüche, die zwischen den bis dahin bekannten kinetischen Ansätzen für die Platzwechselvorgänge in Flüssigkeiten und der allgemeinen phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse bestanden. Sie äußerten sich vor allem darin, daß beide Arten der Beschreibung eine unterschiedliche Anzahl freier Variablen, wie z. B. Diffusionskoeffizienten und Transportwärmen, liefern.

ALEXANDER beseitigt diesen Widerspruch durch eine Koordinatentransformation, indem er für die kinetischen Ansätze statt des Schwerpunktssystems ein hierzu bewegtes System benutzt, dessen Bewegung allerdings bei Flüssigkeiten nicht zu messen ist.

Diese Vorstellung ist bei Festkörpern schon seit den Arbeiten von SMIGELSKAS und KIRKENDALL¹⁰ sowie DARKEN¹¹ allgemein gebräuchlich. Bei dem bewegten System handelt es sich in diesem Fall um ein gitterfestes Bezugssystem, das man durch geeignete Markierungen fixieren kann. Diese führen relativ zum Schwerpunktssystem Translationsbewegungen aus, die, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei flüssigen Systemen, meßbar sind. Unmittelbar meßbar ist allerdings häufig nur die Translation der Markierungen im Bezugssystem der Probenenden, das als

¹ W. SHOCKLEY, Phys. Rev. 91, 1563 [1953]; 93, 345 [1954].

² J. A. BRINKMANN, Phys. Rev. 93, 345 [1954]. — A. D. LE CLAIRE, Phys. Rev. 93, 344 [1954].

³ R. W. KEYES, Phys. Rev. 93, 1389 [1954].

⁴ A. R. ALLNATT u. ST. A. RICE, J. Chem. Phys. 33, 573 [1960].

⁵ R. A. ORIANI, J. Chem. Phys. 34, 1773 [1961].

⁶ P. SHEWMON, J. Chem. Phys. 29, 1032 [1958].

⁷ K. WIRTZ, Phys. Z. 44, 221 [1943].

⁸ R. E. HOWARD u. J. R. MANNING, J. Chem. Phys. 36, 910 [1962].

⁹ K. F. ALEXANDER, Z. Phys. Chem. 203, 181, 203, 357 [1954].

¹⁰ A. D. SMIGELSKAS u. E. O. KIRKENDALL, Trans. A.I.M.E. 171, 130 [1947].

¹¹ L. S. DARKEN, Trans. A.I.M.E. 175, 184 [1948].



„Endpunktsystem“ bezeichnet werden soll. Bleiben Länge und Querschnitt der Proben während des Versuches konstant, dann ist das Endpunktsystem identisch mit dem Volumenmittelpunktsystem, und speziell für Reinmetalle auch identisch mit dem Schwerpunktsystem. Die Markierungswanderung im Endpunktsystem ist bei der isothermen Diffusion als „KIRKENDALL-Effekt“ in die Literatur eingegangen und auch bei der elektrolytischen Überführung in metallischen Systemen bekannt¹².

Aus den Arbeiten von ALEXANDER kann man entnehmen, daß die Ansätze der irreversiblen Thermodynamik, insbesondere die Kraftansätze invariant gegen die beschriebene Koordinatentransformation sind. Es ändert sich lediglich die Größe der phänomenologischen Koeffizienten. Damit bestehen keine Bedenken, die für die Thermodiffusion in Flüssigkeiten abgeleiteten phänomenologischen Ansätze auf den metallischen Festkörper zu übertragen. Für die kinetischen Überlegungen gilt das nicht, da sich die Platzwechselmodelle für den Festkörper von denen der Flüssigkeiten unterscheiden. Wir werden also, um zu einer Beschreibung der Thermodiffusion in metallischen Mischphasen zu gelangen, von dem ALEXANDERSCHEN Ansatz

$$J_i = -\alpha_i^* \left\{ (\text{grad } \mu_i)_T - \frac{Q_i^*}{T} \text{grad } T \right\} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (1)$$

α_i^* = phänomenologischer Koeffizient
 μ_i = chemisches Potential
 Q_i^* = Transportwärme
 T = absolute Temperatur

für die Komponente i

ausgehen und versuchen, für die verschiedenen Platzwechselmechanismen α_i^* und Q_i^* mit anderen meßbaren Größen zu verknüpfen. Man erhält auf diese Weise Ausdrücke für den Massenstrom einer Komponente in einem gitterfesten Bezugssystem. Sind mehrere Komponenten vorhanden, so müssen die Massenströme der verschiedenen Komponenten zu einem Gesamtmassenstrom zusammengesetzt werden. Dabei führt die Summe aller Ströme zu einer Bewegung des gitterfesten Bezugssystems relativ zum Endpunktsystem, die als Markierungswanderung verfolgt werden kann. Außerdem ergeben sich durch verschiedene Größe und unter Umständen auch verschiedene Richtung der einzelnen Massenströme Differenzeffekte, die Konzentrationsänderungen zur Folge haben.

¹² Siehe z. B. W. SEITH u. H. WEVER, Z. Elektrochem. 57, 891 [1953].

Kinetische Betrachtungen

1. Leerstellenmechanismus

Wir betrachten einen Gitterbereich mit den Gitterebenen a, b und c im Temperaturgefälle (Abb. 1). Der Gitterbereich enthält Leerstellen im thermischen

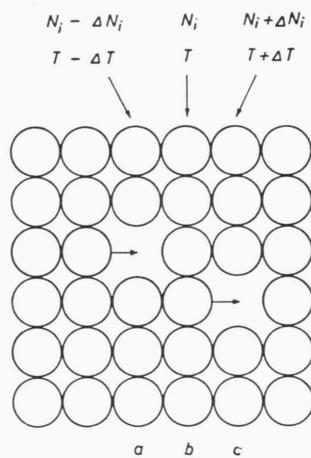


Abb. 1. Modell eines Gitterbereichs im Temperaturgefälle.

Gleichgewicht. Der für den Platzwechsel maßgebende Potentialverlauf ist in Abb. 2 dargestellt. Die Sattelpunkte entsprechen den Ortskoordinaten x_1 und x_2 . Dem periodischen Gitterpotential überlagert sich ein Term μ_i' , der vom chemischen Potential herrührt (Abb. 2 a), wobei in diesem Fall der von der Mischungsentropie herrührende Anteil nicht berücksichtigt werden darf¹³.

Im allgemeinen hängt die Wanderungsenergie G_i^w für den Platztausch zwischen Leerstellen und benachbarten Gitteratomen von der Ortskoordinate ab, d. h. die Höhe der einzelnen Potentialperioden ist unterschiedlich (Abb. 2 b).

Es interessiert die Größe des Massenstroms J_i der Komponente i . Dieser ergibt sich aus der Differenz der Platzwechselhäufigkeiten von Atomen der Sorte i in und gegen die Richtung des Temperaturgefälles. An der Stelle x_1 gilt:

$$J_i(x_1) = J_{a \rightarrow b} - J_{b \rightarrow a} \text{ cm/sec.} \quad (2)$$

Die Platzwechselhäufigkeit von a nach b ist proportional der Wahrscheinlichkeit, bei b eine Leerstelle und bei a ein Atom der Sorte i zu treffen, das in der Lage ist, den Sattelpunkt zwischen a und b zu

¹³ A. D. LECLAIRE, Phil. Mag. 3, 921 [1958].

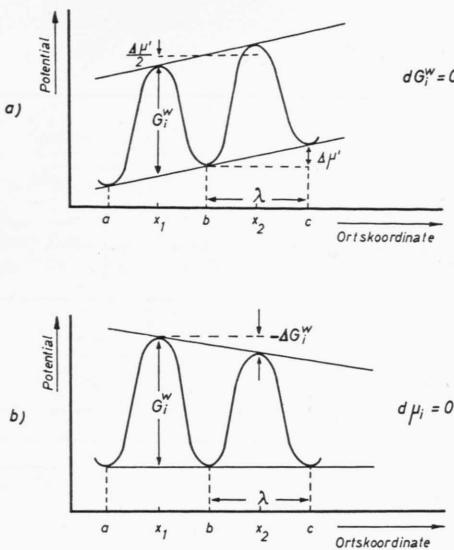


Abb. 2. Potentialverlauf für einen Platzwechsel Leerstelle-Gitteratom der Komponente i . a) Verlauf für den Fall örtlich konstanter Wanderungsenergie; b) Verlauf für den Fall eines ortsunabhängigen chemischen Potentials μ'_i . Der tatsächliche Verlauf ergibt sich durch Überlagerung von a) und b).

Für die Platzwechselhäufigkeit zwischen b und a gilt entsprechend:

$$J_{b \rightarrow a} = C_i N_{\square(T-\Delta T)} N_{i(T)} \exp\left(\frac{G_i^W - \Delta\mu'_i/2}{R(T-\alpha\Delta T)}\right).$$

Man erhält für J_i an der Stelle $x=x_1$:

$$J_i(x_1) = C_i N_{\square} (N_i - \Delta N_i) \exp\left(-\frac{G_i^W + \Delta\mu'_i/2}{R(T-\Delta T + \alpha\Delta T)}\right) - C_i (N_{\square} - \Delta N_{\square}) N_i \exp\left(-\frac{G_i^W - \Delta\mu'_i/2}{R(T-\alpha\Delta T)}\right). \quad (5)$$

Macht man denselben Ansatz für die Stelle $x=x_2$, so ergibt sich derselbe Ausdruck mit $G_i^W + \Delta G_i^W$ im Exponenten (statt G_i^W).

Da $\Delta\mu'_i \ll RT$ und $\Delta T \ll T$ ist, wird aus (5):

$$J_i = -C_i N_{\square} N_i \lambda \exp\left(-\frac{G_i^W}{R T}\right) \left[\frac{1}{R T} \cdot \frac{d\mu'_i}{dx} + \frac{\beta G_i^W}{R T^2} \cdot \frac{dT}{dx} - \frac{d \ln N_{\square}}{dx} + \frac{d \ln N_i}{dx} \right] \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \quad (6)$$

wenn man alle Glieder, die klein zur 2. Ordnung sind, vernachlässigt, $(1-2\alpha) = \beta$ setzt und die Δ -Glieder durch die entsprechenden Differentialausdrücke ersetzt.

Das chemische Potential μ'_i setzt sich bei einem Platztausch Leerstelle-Gitteratom aus den Anteilen für die Leerstelle und das Gitteratom zusammen, die mit verschiedenem Vorzeichen genommen werden müssen, da die Richtung des Platzwechsels für beide Teilchen entgegengesetzt ist:

$$\mu'_i = \mu_i - RT \ln N_i - \mu_{\square} + RT \ln N_{\square}. \quad (7)$$

Differenziert man, so ist:

$$d\mu'_i = d\mu_i - RT d\ln N_i - R(\ln N_i) dT - d\mu_{\square} + RT d\ln N_{\square} + R(\ln N_{\square}) dT. \quad (8)$$

Für den Fall des thermischen Leerstellengleichgewichts ist $d\mu_{\square} = 0$ und für N_{\square} gilt:

$$N_{\square} = \exp(S^B/R) \exp(-H_{\square}^B/RT). \quad (9)$$

Für $d\mu_i$ ergibt sich:

$$d\mu_i = RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln N_i} \right)_T d\ln N_i - \Delta S_i dT, \quad (10)$$

überspringen. Damit gilt:

$$J_{a \rightarrow b} = C_i N_{\square(T)} N_{i(T-\Delta T)} \exp\left(-\frac{G_i^W + \mu'_i/2}{R[T - (1-\alpha)\Delta T]}\right), \quad (3)$$

wenn C_i ein Proportionalitätsfaktor, G_i^W die freie Energie für einen Platzwechsel zwischen i und einer Leerstelle und $\Delta\mu'_i = \lambda \cdot d\mu_i/dx$ die Änderung des chemischen Potentials während eines Platzwechsels ist (bezogen auf ein Mol Teilchen). λ ist der dabei zurückgelegte Weg. Der Faktor α berücksichtigt, daß die Aktivierungsenergie nicht genau bei der Temperatur T , sondern zwischen T und $T - \Delta T$ aufgebracht werden muß. α hat einen Zahlenwert zwischen 0 und 1, der vom Potentialverlauf abhängt.

Die Verwendung des Konzentrations- und Temperaturbegriffs im atomaren Bereich ist unbefriedigend, läßt sich aber durch die Tatsache rechtfertigen, daß nicht einzelne Atome, sondern ganze Gitterebenen normal zur Ortskoordinate betrachtet werden, in denen die Möglichkeit zur statistischen Mitteilung gegeben ist.

γ_i = RAOULTScher Aktivitätskoeffizient, ΔS_i = Mischungsentropie.

$$\text{Damit folgt: } d\mu_i' = -\{\Delta S_i + R \ln N_i - R \ln N_i\} dT + R T \left\{ \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)_T dN_i + d \ln N_i \right\}. \quad (11)$$

Berücksichtigt man, daß $\Delta S_i + R \ln N_i$ gleich der Überschußentropie ΔS_i^* ist, und setzt in (6) ein, so erhält man:

$$J_i = C_i N_i \lambda \exp \left(-\frac{G_i^w}{R T} \right) \left\{ [T \Delta S_i^* - R T \ln N_i - \beta G_i^w] \cdot \frac{1}{R T^2} \frac{dT}{dx} - \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)_T \right] \frac{d \ln N_i}{dx} \right\}. \quad (12)$$

Setzt man nun für N_i den Gleichgewichtswert ein [Gl. (9)] und berücksichtigt, daß $G_i^w = H_i^w - T S_i^w$ ist, so wird aus (12):

$$J_i = -C_i \lambda \exp \left(\frac{S_i^B + S_i^w}{R} \right) \exp \left(-\frac{H_i^B + H_i^w}{R T} \right) \left\{ \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)_T \right] \cdot \frac{d N_i}{dx} - [H_i^B - \beta H_i^w + T \Delta S_i^* - T(S_i^B - \beta S_i^w)] \cdot \frac{N_i}{R T^2} \cdot \frac{dT}{dx} \right\}. \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung von (10) liefert ein Vergleich mit (1):

$$\begin{aligned} \alpha_i^* &= C_i \lambda R T \exp \left(\frac{S_i^B + S_i^w}{R} \right) \exp \left(\frac{H_i^B + H_i^w}{R T} \right), \\ Q_i^* &= H_i^B - \beta H_i^w + T \Delta S_i^* - T(S_i^B - \beta S_i^w). \end{aligned} \quad (14)$$

Setzt man $C_i = g \lambda \nu$, (15)

$$\text{so wird } \alpha_i^* = \frac{D_i^*}{f_i} R T \quad (16)$$

mit

$$D_i^* = g \lambda^2 \nu \exp \left(\frac{S_i^B + S_i^w}{R} \right) \exp \left(\frac{H_i^B + H_i^w}{R T} \right), \quad (17)$$

der für isotherme Leerstellendiffusion gültigen Beziehung¹⁴. Hierbei ist D_i^* der partielle, radioaktiv bestimmte Diffusionskoeffizient der Komponente i , g ein vom Gittertyp abhängiger Faktor, der für kubisch raumzentrierte und flächenzentrierte Gitter den Wert 1 hat. ν ist eine Schwingungsfrequenz von der Größenordnung der DEBYE-Frequenz, f_i der sog. Korrelationsfaktor¹⁵.

Für reine Metalle gibt es von einer Reihe von Autoren¹⁻⁶ Ableitungen für die Beschreibung der Thermodiffusion. Sie lassen sich mit Gl. (13) vergleichen, wenn man bedenkt, daß für reine Stoffe ΔS_i^* verschwindet und $N_i \equiv 1$ wird. Man erhält dann:

$$J_i = \frac{D^*}{f_i R T^2} Q^* \frac{dT}{dx} \quad \text{mit} \quad Q^* = G_i^B - \beta G^w. \quad (18)$$

Hierbei ist $H_i^B - T \Delta S_i^B$ bzw. $H^w - T \Delta S^w$ durch G_i^B bzw. G^w ersetzt. Q^* ergibt sich somit aus der Differenz der freien Enthalpien für die Bildung und

Wanderung der Leerstellen, wobei die Wanderenthalpie noch mit einem Faktor β versehen ist, der einen Wert zwischen -1 und +1 hat. Dieser Faktor ist eine Folge der Tatsache, daß ein Platzwechsel sich in drei Teilschritten abspielt, auf die sich die Gesamtaktivierungsenergie verteilt:

- Ablösung vom augenblicklichen Gitterplatz. Aktivierungsenergie H_a^w .
- Überwindung des Sattelpunktes. Aktivierungsenergie H_b^w .
- Einbau in den neuen Gitterplatz. Aktivierungsenergie H_c^w .

Dabei erfolgt Teilschritt a) bei der Temperatur T , Teilschritt b) bei $T + \Delta T/2$ und Teilschritt c) bei $T + \Delta T$. Entsprechend wird H_a^w in, H_c^w jedoch gegen die Richtung des Temperaturgefälles transportiert, H_b^w ist indifferent. Für die Thermodiffusion ist deshalb nicht die gesamte Wanderungsenergie, sondern $H_a^w - H_c^w$ maßgebend. Hierauf hat als erster WIRTZ⁷ aufmerksam gemacht. Es gilt also:

$$\beta = (H_a^w - H_c^w) / H^w \quad \text{mit} \quad H^w = H_a^w + H_b^w + H_c^w. \quad (19)$$

β wird somit +1, wenn $H_a^w = H^w$, d. h. die gesamte Aktivierungsenergie, für die Ablösung benötigt wird, und -1, wenn der Einbau energetisch entscheidend ist, d. h. $H_c^w = H^w$. Im allgemeinen dürfte β zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen, wobei für einen Leerstellenmechanismus meistens angenähert der erste Grenzwert gilt. Deswegen wird von manchen Autoren β für diesen Fall nicht berücksichtigt.

¹⁴ Siehe z. B. A. SEEGER, Theorie der Gitterfehlstellen im Handbuch der Physik, Bd. VII/1. Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 420.

¹⁵ A. D. LECLAIRE u. A. B. LIDIARD, Phil. Mag. I, 518 [1956]. — J. R. MANNING, Phys. Rev. Letters I, 365 [1958]; dort weitere Literaturangaben.

Metall	Richtung des Materiestroms	Q^* kcal	Q kcal	H_{\square}^B kcal	H_{\square}^W kcal
Cu	kalt	3,7 ¹⁶	47,1 ¹⁷	21,9 ¹⁸	24,9 ¹⁸
Au	warm	6,0 ¹⁶	41,7 ¹⁹	22,6 ¹⁸	19,1 ¹⁸
Pt	kalt	$\sim -5,8^{20}$	68,0 ²¹	27,6 ²²	34,1 ²²
α - Fe	kein Effekt ²³ (siehe aber Text)		57,2 ²⁴		
Zn \parallel	} kein Effekt ⁶		21,8 ²⁵		
Zn \perp			24,3 ²⁵		

Tab. 1. Thermodiffusion in Reinmetallen. $Q = H_{\square}^B + H_{\square}^W$ = Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion.

Der einzige Unterschied zwischen (18) und dem bisher anerkannten Zusammenhang zwischen J und den übrigen Größen liegt in der Transportwärme. Während sie sonst als Differenz der Gesamtenthalpien angesetzt wird, steht hier die Differenz der freien Enthalpien. Hierdurch wird Q^* temperaturabhängig; denn während die Gesamtenthalpien für Bildung und Wanderung der Leerstellen temperaturunabhängig sind, sind es die freien Enthalpien nicht, sobald die zugehörigen Entropien von Null verschieden sind, was in der Regel der Fall sein dürfte. Die Richtigkeit der einen oder anderen Vorstellung entscheidet das Experiment. In Tab. 1 sind die bisherigen Ergebnisse für Reinmetalle zusammengestellt. Für Platin sind Anzeichen für eine Temperaturabhängigkeit von Q^* von den Autoren festgestellt worden, und auch neuere eigene Untersuchungen an Nickel und Eisen machen sie wahrscheinlich, ohne daß die Meßgenauigkeit bisher für eine sichere Entscheidung ausreicht. Anders ist das bei Einlagerungsmischkristallen. Hierauf werden wir im nächsten Abschnitt zurückkommen.

Zu Tab. 1 sei noch bemerkt, daß die beiden negativen Experimente an Zink und α -Eisen längere Zeit zu der Meinung geführt haben, daß die theoretisch zu fordern Thermodiffusion bei Reinmetallen nicht auftritt⁶. Schätzt man für diese beiden Beispiele die Größe der zu erwartenden Markierungswanderung nach (18) ab, so ist bei Zink ein meßbarer Effekt zu erwarten, wenn $Q^* > 300$ cal, bei α -Eisen aber

erst, wenn $Q^* > 45$ kcal. Dabei ist für α -Fe angenommen, daß eine Gesamtmarkierungswanderung von 2μ noch meßbar ist. (In der Originalarbeit²³ ist der Abschätzung eine andere Beziehung zugrunde gelegt worden. Die Abschätzung fällt deshalb zu günstig aus.) Man kann also eigentlich nur im Fall von Zink von einem negativen Ergebnis sprechen, bei α -Eisen bleibt die Möglichkeit offen, daß ein vorhandener Effekt unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

2. Zwischengittermechanismus

Ein Zwischengittermechanismus ist bei Vorliegen eines Fehlordnungsgleichgewichts bei Metallen bisher nur in Einlagerungsmischkristallen bekannt. Es sei daher nur dieser Fall behandelt.

Wir betrachten wieder den Massestrom der eingesetzten Komponente relativ zu einem gitterfesten Bezugssystem. Der Ansatz entspricht den Gln. (3) bis (5) unter Fortfall der sich auf die Leerstellen beziehenden Terme, da es in diesem Fall zu einem Platzwechsel keiner Leerstellen bedarf. Entsprechend wird:

$$J_{\circ} = C(N_{\circ} - \Delta N_{\circ}) \exp \left[- \frac{G_{\circ}^W + \Delta \mu_{\circ}' / 2}{R(T - \Delta T + \alpha \Delta T)} \right] - C N_{\circ} \exp \left[- \frac{G_{\circ}^W - \Delta \mu_{\circ}' / 2}{R(T - \alpha \Delta T)} \right], \quad (20)$$

wenn der Index \circ Zwischengitteratome symbolisiert und N_{\circ} deren Molenbruch angibt. Die weitere Rechnung entspricht der für den Leerstellenmechanismus

¹⁶ C. J. MEECHAN u. G. W. LEHMANN, U.S. Atomic Energy Commission Rep. NAA-SR-6551 [1962].

¹⁷ A. KUPER, H. LETAW, L. SLIFKIN, E. SONDER u. C. TOMIZUKA, Phys. Rev. **96**, 1224 [1954]; **98**, 1870 [1955].

¹⁸ W. SCHÜLE, A. SEEGER, F. RAMSTEINER, D. SCHUMACHER u. K. KING, Z. Naturforsch. **16a**, 323 [1961].

¹⁹ S. M. MAKIN, A. H. ROWE u. A. D. LECLAIRE, Proc. Phys. Soc., Lond. **70**, 545 [1957].

²⁰ TH. HEHENKAMP u. S. C. HO, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 176 [1959].

²¹ G. V. KIDSON u. R. ROSS, Radioisotopes in Scientific Research, Pergamon Press, London 1958, Vol. 1, S. 185.

²² G. L. BACCELLA, E. GERMAGNOLI u. S. GRANATA, J. Appl. Phys. **30**, 748 [1959].

²³ W. G. BRAMMER, Acta Met. **8**, 630 [1960].

²⁴ F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO u. M. COHEN, Acta Met. **5**, 434 [1961].

²⁵ G. A. SHIRN, E. S. WAJADA u. H. B. HUNTINGTON, Acta Met. **1**, 513 [1953].

angegebenen; lediglich für das chemische Potential der Zwischengitteratome μ'_o ergibt sich ein etwas anderer Ausdruck

$$\mu'_o = \mu_o - R T \ln N_o. \quad (21)$$

Daher wird

$$d\mu'_o = R T \left(\frac{\partial \ln \gamma_o}{\partial \ln N_o} \right)_T \cdot d\ln N_o - \Delta S_o^* dT. \quad (22)$$

Man erhält schließlich, wieder durch Vergleich mit Gl. (1):

$$J_o = D_o^* \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_o}{\partial \ln N_o} \right)_T \right] \cdot \frac{dN_o}{dT} - (T \Delta S_o^* - \beta G_o^w) \cdot \frac{N_o}{R T^2} \frac{dT}{dx}, \quad (23)$$

wobei gilt:

$$Q_o^* = T \Delta S_o^* - \beta G_o^w \quad (24)$$

und

$$D_o^* = g_o \lambda^2 \nu \exp \left(\frac{S_o^w}{R} \right) \exp \left(\frac{H_o^w}{R T} \right), \quad (25)$$

wenn man für C auch hier Gl. (15) als gültig annimmt. g_o hat allerdings einen etwas anderen Wert. Er beträgt für kubisch flächenzentrierte Gitter 1/2 und für kubisch raumzentrierte 1/3. Gl. (25) entspricht dem von WERT und ZENER²⁶ abgeleiteten Zusammenhang.

Der wesentliche Unterschied zwischen Gl. (23) und der z. B. von SHEWMON²⁷ verwendeten Beziehung ist wieder das Auftreten der freien statt der Gesamtenthalpie in Q^* . Außerdem kommt das Glied $T \Delta S_o^*$ hinzu, das allerdings nur dann von Bedeu-

tung ist, wenn der eingelagerte Partner nicht regulär im Wirtsgitter gelöst ist. Aus einer von SCHENCK und KAISER²⁸ angegebenen Beziehung zwischen der Aktivität und dem Molenbruch des in γ -Eisen eingelagerten Kohlenstoffs kann man bei etwa 0,3 Gew.-Proz. C z. B. für diesen Fall ΔS_c^* zu 2,15 Clausius berechnen. Es wird also $T \Delta S_c^*$ bei 1000 °C etwa 2,7 kcal, was berücksichtigt werden müßte.

Die bisher veröffentlichten Meßdaten für eine Thermodiffusion in Einlagerungsmischkristallen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Man sieht, daß Q^* in einer Reihe von Fällen temperaturabhängig ist, wobei z. B. für die Lösung von H in β -Zr mit einiger Sicherheit angenommen werden kann, daß es sich um eine reguläre Lösung handelt, d. h. eine Temperaturabhängigkeit von Q^* nur verstanden werden kann, wenn in Q^* die freie und nicht die gesamte Wanderungsenergie eingeht.

Bei Einlagerungsmischkristallen weiten die eingelagerten Elemente im allgemeinen das Gitter auf. Bei einem Platzwechsel ist daher anzunehmen, daß ein wesentlicher Anteil der Aktivierungsenergie für den Einbau im neuen Zwischengitterplatz verwendet wird, d. h. β wird kleiner als eins, unter Umständen sogar negativ. Man entnimmt Tab. 2, daß das bei den wenigen quantitativen Messungen weitgehend erfüllt ist, wobei gewisse Korrekturen noch durch Berücksichtigung der Abweichung von einer regulären Lösung möglich sind. Für Kohlenstoff in γ -Eisen wird β hierdurch z. B. schwach positiv.

1 Grundmetall	2 eingelagerter Partner	3 Richtung der Thermodiff. v. 2	4 Q kcal	5 Q^* kcal	6 β
α -Fe	C	warm ²⁷	24 ³⁴	24	-1
α -Fe	N	warm ²⁹	17,7 ³⁵		
γ -Fe	C	warm ²⁷	36 - 29 ³⁶	0-2	~ 0
β -Zr	N	kalt ³⁰			
β -Zr	H	kalt ³¹	8,5 ³⁷	-6 bis -12	~ 1
β -Zr	O	kalt ³⁰			
β -Ti	O	kalt ³⁰	31,2 ³⁸		
Zircaloy-2	H	kalt ³²	8,4 ³⁹	-4,2	+0,5
		kalt ³³		-3,8 bis -6,1	

Tab. 2. Thermodiffusion in Einlagerungsmischkristallen.

²⁶ C. A. WERT u. C. ZENER, Phys. Rev. **76**, 1169 [1949].

²⁷ P. SHEWMON, Acta Met. **8**, 605 [1960].

²⁸ H. SCHENCK u. H. KAISER, Arch. Eisenhüttenw. **31**, 227 [1960].

²⁹ L. S. DARKEN u. R. A. ORIANI, Acta Met. **2**, 841 [1954].

³⁰ G. D. RIECK u. H. A. C. BRUNING, Nature, Lond. **190**, 1181 [1961].

³¹ J. W. DROEGE, U.S. Atomic Energy Comm. Rep. 1961 BMI-1502.

³² J. M. MARKOWITZ, Trans. A.I.M.E. **221**, 819 [1961].

³³ A. SAWATZKY, J. Nucl. Mater. **2**, 321 [1960].

³⁴ P. L. GRUZIN, Yu. F. BABIKOVA, Yu. A. POLIKARPOV u. G. B. FEDOROV, I. c. ²¹, S. 249.

³⁵ P. E. BUSBY, D. P. HART u. C. WELLS, J. Metals **8**, 686 [1956].

³⁶ C. WELLS, W. BATZ u. R. F. MEHL, J. Metals **2**, 553 [1950].

³⁷ MAYUMI SOMENO, Nippon Kinzoku Gakkaishi **24**, 249 [1960].

³⁸ F. CLAISSE u. H. P. KÖNIG, Acta Met. **4**, 650 [1956].

³⁹ A. SAWATZKY, J. Nucl. Mater. **2**, 62 [1960].

3. Ringmechanismus

Neben dem Leerstellenmechanismus wird bei kubisch innenzentrierten Metallen und Legierungen ein Ringmechanismus für den Platzwechsel diskutiert. Mit Sicherheit ist er allerdings bisher in keinem Fall experimentell nachgewiesen worden. Vielleicht kann aber gerade die Untersuchung der Thermodiffusion in unsicheren Fällen eine Entscheidung liefern.

Der Ringtausch ist eine Spielart des direkten Platzwechsels. Man kann ihn formal wie diesen behandeln. Man muß dabei zwei Arten des Platztausches unterscheiden: Platzwechsel zwischen Atomen der gleichen Sorte und zwischen Atomen verschiedener Komponenten. Der Platztausch zwischen Atomen der gleichen Sorte führt zu keinem meßbaren Transport, da die transportierte Menge in beiden Richtungen stets gleich groß sein muß. Damit entfällt grundsätzlich die Möglichkeit einer Thermodiffusion in reinen Stoffen, wenn dieser Platzwechselmechanismus vorliegt. Bei Platztausch zwischen Atomen verschiedener Sorte gibt es für jede Partnerkombination eine charakteristische Aktivierungsenergie, wobei die Dinge beim Ringtausch bei mehr als 2 Partnern noch dadurch kompliziert werden, daß im Ring verschiedene Partner zusammentreten und gleichzeitig ihre Plätze wechseln können.

Auf eine genaue Durchrechnung soll für diesen Platzwechselmechanismus verzichtet werden. Es genügt festzustellen, daß wegen der Kopplung der Masseströme in und gegen die Richtung des Temperaturgefälles gitterfestes Bezugssystem und Endpunktsystem zusammenfallen. Man kann deswegen zwischen einem Fehlstellen- und einem Ringmechanismus immer auf Grund der Markierungswanderung unterscheiden. Im ersten Fall tritt eine Markierungswanderung auf, im zweiten Fall nicht.

Der gemeinsame Massenstrom

Die Massenströme der einzelnen Komponenten eines Mehrstoffsystems setzen sich zu einem gemeinsamen Massenstrom J zusammen:

$$J = \sum_i J_i. \quad (26 \text{ a})$$

Im Endpunktsystem ist definitionsgemäß der resultierende Massestrom Null, so daß dort gilt:

$$\sum_i J_i^* = 0, \quad (26 \text{ b})$$

wenn J_i^* der Massestrom der Komponente i im Endpunktsystem ist. Der gemeinsame Massestrom J hat die Dimension cm/sec. Er gibt damit unmittelbar die Relativgeschwindigkeit der beiden Bezugssysteme zueinander an.

Diese rein formale Betrachtung läßt sich durch eine atomistische anschaulicher machen, wobei wir zunächst einen Leerstellenmechanismus voraussetzen. Dann entspricht dem gemeinsamen Massestrom ein ebensogroßer Leerstellenstrom in umgekehrter Richtung, d. h. $J = -J_{\square}$. Jede Änderung des Materiestroms in einem Probenabschnitt bedingt eine Ansammlung oder eine Verarmung an Leerstellen. Sie versuchen das Gleichgewicht mit dem Gitter wieder herzustellen. Das bedingt in einer Verarmungszone die Neubildung von Leerstellen und damit eine Verlängerung, in einer Anreicherungszone dagegen eine Verkürzung der Probe. Die einzelnen Gitterebenen bewegen sich damit relativ zueinander. Das kann durch Markierungen sichtbar gemacht werden. Da der Materiestrom als Volumen der strömenden Masse angegeben ist, entspricht der Unterschied der Ströme durch zwei verschiedene Gitterebenen unmittelbar dem zwischen diesen Ebenen pro cm^2 und sec dazugekommenen oder abgebauten Volumen. Nimmt man Konstanz des Probenquerschnitts an, so erhält man für die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Gitterebenen relativ zueinander:

$$v_{12} = J(x_2) - J(x_1). \quad (27)$$

Das Gesamtvolumen der Probe ist – wenn man Verdampfung ausschließt – konstant. Bei unverän-

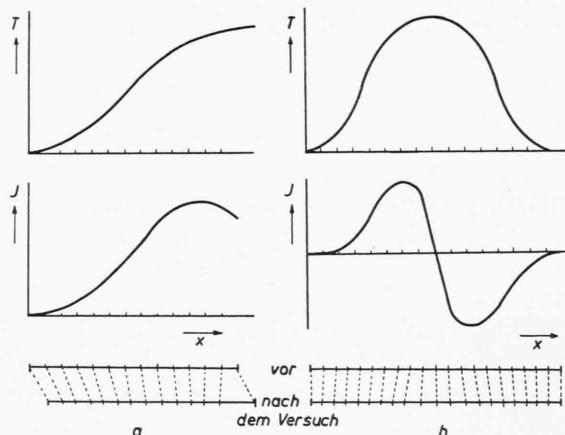


Abb. 3. Temperaturverteilung (oben), Materiestrom (Mitte) und Markierungsverschiebung (unten) während eines Thermodiffusionsversuchs. a) einseitiges, b) symmetrisches Temperaturgefälle. Die Größe der Markierungsverschiebung ist stark übertrieben gezeichnet.

derlichem Querschnitt muß daher auch die Gesamt-länge gleichbleiben. Längenänderungen treten also nur in gewissen Probenbereichen auf. Abb. 3 soll die Verhältnisse erläutern.

In einem Zweistoffsystem ergibt sich wegen $dN_1 = -dN_2$ für J :

$$J = -m(D_1 - D_2) \cdot \left(\frac{dN_1}{dx} \right)_t + \frac{1}{R T^2} (N_1 D_1 Q_1^* + N_2 D_2 Q_2^*) \cdot \frac{dT}{dx}$$

mit $m = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)_T$ und $D_i^*/f_i = D_i$;
 $i = 1, 2$. (28)

Im isothermen Fall entspricht (28) der ersten der beiden Formeln, die DARKEN für die Schweißnahtwanderung aufgestellt hat¹¹.

Bei Einlagerungsmischkristallen ist die Beweglichkeit der eingelagerten Komponente um Größenordnungen höher als die des Wirtsgitters. Es genügt also, die Bewegung der Zwischengitteratome zu verfolgen. Sie verbleiben auf Zwischengitterplätzen. Die Gleichgewichtseinstellung mit dem Gitter unterbleibt damit. Obgleich der Massestrom der Zwischengitteratome und der gemeinsame Massenstrom identisch sind, tritt deshalb eine Dimensionsänderung nur in dem Maße ein, wie die eingelagerten Atome das Gitter aufweiten.

Bei einem Ringtausch gilt (26 b) immer, da git-terfestes und Endpunktsystem zusammenfallen. Ein gemeinsamer Massestrom tritt in diesem Fall nicht auf.

Die Relativmasseströme

Die auf das in sich starre Endpunktsystem bezogenen Masseströme J_i^* sind maßgebend für die Konzentrationsänderungen. Man bezeichnet sie auch als Relativmasseströme. Wegen der Gültigkeit von (25) reduziert der Übergang auf das Endpunktsystem die Zahl der freien Variablen um eine, so daß bei n Komponenten $n-1$ freie Konzentrationsvariable vorhanden sind.

Für den Übergang vom einen zum anderen Bezugssystem gilt es, J_i^* mit J_i zu verknüpfen. Dazu überlegt man, daß beide Bezugssysteme sich mit der Relativgeschwindigkeit J cm/sec gegeneinander bewegen. Von dem dabei überstrichenen Volumen entfällt der Anteil $N_i J$ auf die Komponente i . Somit ist:

$$J_i^* = J_2 - N_i J. \quad (29)$$

Ändert sich der Relativmassestrom J_i^* innerhalb eines Volumenelements der Länge $d\xi$, so wird dadurch die Zusammensetzung dieses Volumenelements eine andere. Es ist:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} (-J_i^*), \quad (30)$$

wenn ξ die Ortskoordinate im Schwerpunktsystem ist. Im speziellen Fall eines Zweistoffsystems wird

$$J_1^* = -J_2^* = -D \left(\frac{dN_1}{dx} \right)_t + \frac{N_1 N_2}{R T^2} (D_1 Q_1^* - D_2 Q_2^*) \cdot \frac{dT}{dx} \quad (31)$$

mit $D = m(N_2 D_1 + N_1 D_2)$.

Im isothermen Fall entspricht (31) der zweiten der beiden DARKENSchen Formeln¹¹. D ist der sogen. gemeinsame Diffusionskoeffizient.

Stationäre Konzentrationsverteilung

Jede durch ein Temperaturgefälle auftretende Konzentrationsverschiebung ändert das Konzentrationsgefälle so, daß der Relativmassestrom verringert wird. Nach einer gewissen Zeit nähert sich daher ein Thermodiffusionsprozeß bei konstanter Temperaturverteilung einem stationären Zustand, für den $J_i^* = 0$ wird. Damit ergibt sich aus (31) :

$$D \frac{dN_1}{dx} = \frac{N_1 N_2}{R T^2} (D_1 Q_1^* - D_2 Q_2^*) \frac{dT}{dx}. \quad (32)$$

Durch Umformung erhält man:

$$\frac{dN_1}{d(1/T)} = -\frac{1}{m R} \cdot \frac{D_1 Q_1^* - D_2 Q_2^*}{D_1/N_1 + D_2/N_2}. \quad (33)$$

Alle auf der rechten Seite von (33) stehenden Größen sind mehr oder weniger temperatur- bzw. konzentrationsabhängig. Da aber die Diffusionskoeffizienten mit ihrer besonders großen, exponentiellen Temperaturabhängigkeit im Zähler und Nenner stehen, ist trotzdem für ein nicht zu großes Temperaturintervall zu erwarten, daß sich im Fall der stationären Konzentrationsverteilung für $N_1 = f(1/T)$ eine Gerade ergibt, aus deren Steigung man die rechte Seite von (33) ermitteln kann.

Auch bei einer stationären Konzentrationsverteilung bleibt ein gemeinsamer Massestrom und damit eine Markierungswanderung bestehen. Das sieht man leicht, wenn man (28) mit (32) kombiniert:

$$J_{\text{stat.}} = \frac{D_1 D_2 (N_1 Q_1^* + N_2 Q_2^*)}{N_2 D_1 + N_1 D_2} \cdot \frac{1}{R T^2} \cdot \frac{dT}{dx} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \quad (34)$$

d. h. $J_{\text{stat.}}$ wird nur Null, wenn zufällig $N_1 Q_1^* + N_2 Q_2^* = 0$ ist.

Bei einer zeitlich konstanten Temperaturverteilung ist die rechte Seite von (34) zeitunabhängig, d. h. für die Markierungswanderung gilt ein lineares Zeitgesetz, sobald sich eine stationäre Konzentrationsverteilung eingestellt hat. Bis dahin ist, je nachdem, ob dT/dx und dN_1/dx gleich- oder entgegengerichtet sind, eine Beschleunigung oder Verlangsamung der Markierungswanderung von dem durch (28) gegebenen Anfangs- bis zu dem durch (34) definierten Endwert zu erwarten.

dT/dx ist nur dann zeitlich konstant, wenn Probe (auch Probenbereiche) und Wärmequelle keine Relativbewegung zueinander ausführen. Streng ist das wegen des gemeinsamen Massestromes nie erfüllt, da selbst bei direkter Stromheizung die Temperaturverteilung auf der Probe mit dem Endpunktssystem verknüpft ist, das gitterfeste System sich also relativ hierzu verschiebt. In diesem Fall bleibt aber wenigstens die Lage der Probe als ganzes relativ zum Temperaturverlauf erhalten, d. h. zumindest für die Probenenden gilt, daß dT/dx konstant ist. Das ist immer der Fall, wenn die Temperaturverteilung symmetrisch zur Probenmitte ist. Bei einem einseitigen Temperaturgefälle dagegen und bei Aufheizung durch eine äußere Wärmequelle verschiebt sich die Probe im Laufe der Zeit relativ zur Wärmequelle. Voraussetzungsgemäß ist die Gesamtlänge der Probe konstant. Es genügt also, wenn wir die Verschiebung eines der Probenenden betrachten. Am heißen Ende hat J seinen Maximalwert und die Materie wandert je nach dem Vorzeichen von $N_1 Q_1^* + N_2 Q_2^*$ in oder gegen die Richtung des Temperaturgefälles. Damit werden, entsprechend Abb. 3, am Probenende laufend Gitterebenen ab- bzw. angebaut, d. h. die Probe wandert insgesamt entweder in Richtung zu höheren oder zu tieferen Temperaturen. Ist das Temperaturgefälle nicht zufällig linear, so ändert es hierbei für jeden Teil der Probe seinen Wert. Die Auswirkung der Erscheinung ist sicherlich nicht groß und man kann innerhalb der üblichen Versuchszeiten von maximal einigen Tagen trotzdem mit einem konstanten Temperaturverlauf rechnen.

Experimentelle Arbeiten

Bei der Untersuchung des Thermodiffusionsverhaltens einer Legierung geht man im allgemeinen

von einer einheitlichen Legierungszusammensetzung aus und verfolgt die Entmischung als Funktion des Temperaturgradienten. Gleichzeitig lässt sich durch die Beobachtung der Wanderung von Markierungen die Größe J bestimmen. Untersuchungen dieser Art sind bisher noch kaum durchgeführt worden. DARKEN und ORIANI⁴⁰ stellen fest, daß in Kupfer-Gold-Mischkristallen Kupfer relativ zum Gold in den heißen Probenteil wandert. In sehr verdünnten festen Lösungen von In, Tl und Ag in Zink wandert In und Tl relativ zum Grundmetall zum heißen, Ag zum kalten Probenende⁴¹. Eine Markierungswanderung infolge einer Thermodiffusion wurde in Mischphasen bisher nur bei intermetallischen Phasen vom Messing-Typ im System Cu/Sn beobachtet⁴². Diese Ergebnisse werden in Teil II der Arbeit * diskutiert.

Wieweit eine Beeinflussung des Diffusionsablaufs durch ein Temperaturgefälle auftreten kann, hat MEECHAN⁴³ in einer experimentellen Arbeit dargestellt. Er untersucht, wie sich die Breite der Diffusionszonen zwischen paarweise aneinandergeschweißten Reinmetallen (Au/Ni, Cu/Ni, γ -Fe/Pd, Ni/Pd) ändert, wenn statt bei homogener Temperatur in einem Temperaturgefälle von etwa 2000–3000 °C pro cm geglüht wird. Bei allen Probenpaarungen zeigt sich ein deutlich wahrnehmbarer Einfluß, wobei ein Temperaturgradient in der einen Richtung zu einer Verbreiterung, in der anderen Richtung dagegen zu einer Verkleinerung der Zone führt. Bei der Paarung Au/Ni ist die Beeinflussung besonders groß. Markierungen wurden nicht angebracht. MEECHAN versucht die Ergebnisse mit einer unterschiedlichen Größe des Leerstellenstromes qualitativ zu deuten.

Bei den angeführten Versuchen liegt bei Versuchsbeginn ein unendlich großes Konzentrationsgefälle vor, das sich im Laufe des Diffusionsablaufs ständig verringert. Ohne ein Temperaturgefälle würde es sich im Laufe der Zeit dem Grenzwert Null nähern, so strebt es dem durch (33) definierten Grenzverlauf zu. Das überlagerte Temperaturgefälle beschleunigt oder bremst den Ausgleichsprozeß je nach dem Vorzeichen des zweiten Terms in (31). Maßgebend dürfte in der Regel das Vorzeichen von Q^* für die Komponente mit dem größeren partiellen Diffusionskoeffizienten sein. Dabei führt ein negatives Vorzei-

⁴⁰ L. S. DARKEN u. R. A. ORIANI, Acta Met. **2**, 841 [1954].

⁴¹ F. R. WINTER u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. **24**, 492 [1956].

⁴² H. G. FELLER u. H. WEVER, Metall **17**, 414 [1963].

* H. G. FELLER, H. WEVER u. CHR. WILK, Z. Naturforsch. **18a**, 1225 [1963], nachstehend.

⁴³ C. J. MEECHAN, J. Appl. Phys. **32**, 945 [1961].

chen zu einer Vergrößerung von J_i^* , d. h. zu einer Beschleunigung des Ausgleichsvorgangs, wenn Konzentrations- und Temperaturgefälle gleichgerichtet sind. Es läßt sich abschätzen, daß wegen T^2 im Nenner des 2. Terms eine merkliche Beeinflussung nur bei sehr steilem Temperaturgradienten zu erwarten ist.

Aus den von MEECHAN angegebenen experimentellen Daten läßt sich zunächst $(N_1 N_2 / R T^2) \cdot dT/dx$ abschätzen. dT/dx betrug etwa $2 - 3 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, T war $1200 \text{ }^\circ\text{K}$, $N_1 N_2$ ist etwa 0,2 und damit der ganze Ausdruck ca. $0,2 \text{ Mol}/\text{cal} \cdot \text{cm}$.

Für Au/Ni gibt es recht genaue Daten sowohl des gemeinsamen als auch der partiellen Diffusionskoeffizienten sowie des thermodynamischen Faktors⁴⁴. Die Komponente mit dem höheren partiellen Diffusionskoeffizienten ist Au. Für Au ist bekannt, daß zumindest im Reinmetall Q^* positiv ist. Damit wäre zu erwarten, daß J_i^* durch die Thermodiffusion verstärkt wird, wenn das Temperaturgefälle dem Konzentrationsgefälle entgegengerichtet ist, was dem experimentellen Ergebnis entspricht. Darüber hinaus kann man abschätzen, daß bei den von MEECHAN verwendeten Versuchsbedingungen Diffusions- und Thermodiffusionsströme mit maximal $6 \cdot 10^{-9}$ bzw. $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm/sec}$ in der gleichen Größenordnung liegen. Der Diffusionsmassestrom ist dabei eine Funktion der Ortskoordinate, da sich der Konzentrationsgradient mit der Entfernung von der Schweißnaht ständig verringert. Außerdem nimmt er im Gegensatz zum Thermodiffusionsstrom im Laufe der Zeit ab, so daß letzterer mit wachsender Versuchsdauer stärker zum Zuge kommt. Der besonders große Effekt im System Au/Ni (er übersteigt deutlich die Beeinflussung bei allen anderen von MEECHAN untersuchten Systemen) hängt wahrscheinlich mit der starken Abweichung dieser Legierung vom Idealverhalten zusammen, die sich in einem stark von eins abweichenden thermodynamischen Faktor äußert und von der Tendenz zur Entmischung herröhrt.

Qualitativ gut zu übersehen sind ebenfalls die Verhältnisse im System Cu/Ni. Auch hier sind einige Diffusionsdaten bekannt⁴⁵. In diesem Fall ist Kup-

fer die beweglichere Komponente, so daß Q_{Cu}^* entscheidend für die Richtung der Beeinflussung des Diffusionsmassestroms durch den Temperaturgradienten wird. Im Gegensatz zu Au ist Q^* bei Cu negativ, d. h. es ist eine Beeinflussung in umgekehrter Richtung zu erwarten, was entsprechend gefunden wurde. Die Größe der Masseströme errechnet sich zu ca. $0,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm/sec}$ für die Thermodiffusion und zu max. $25 \cdot 10^{-9} \text{ cm/sec}$ für die isotherme Diffusion. Das Verhältnis ist hier also für eine Beeinflussung ungünstiger, was sich auch in den experimentellen Ergebnissen widerspiegelt.

Abschließend sei noch eine Bemerkung zur Frage der Gleichgewichtseinstellung zwischen Leerstellen und dem Gitter gemacht. Wir haben vorausgesetzt, daß Gleichgewicht herrscht, obwohl der Transportvorgang das Gleichgewicht laufend stört. Streng genommen ist diese Voraussetzung in einem solchen Fall aber nicht erfüllt; denn es gilt:

$$\frac{dN_\square}{dt} = f_\square (N_\square^0 - N_\square), \quad (35)$$

wenn N_\square^0 die Gleichgewichtskonzentration der Leerstelle ist, und die Ausheilung bzw. Neubildung an unendlich ergiebigen Senken und Quellen erfolgt, wie sie von Außenflächen, Korngrenzen oder Sprüngen in Versetzungen geliefert werden. Im stationären Fall wird die Ausheilrate zeitlich konstant, d. h. N_\square ist zwar konstant, aber verschieden von N_\square^0 . Für die Größe des Unterschiedes ist f_\square maßgebend, das wiederum von der Anzahl der Quellen und Senken abhängt. Meist dürfte der Unterschied praktisch zu vernachlässigen sein, doch es sind auch andere Fälle denkbar. Außerdem muß ein Zusammentritt von Leerstellen zu Doppel leerstellen und ein Transport über diese diskutiert werden⁴⁶. Mit der Frage, in welcher Weise sich Leerstellen im Nichtgleichgewicht auf die Thermodiffusion bei Reinmetallen auswirken, haben sich BRAMMER²³ sowie MEECHAN und LEHMAN¹⁰ beschäftigt.

Herrn Professor Dr. O. DAHL sei für die Förderung der Arbeit, Professor A. KLEMM, Dr. H. G. FELLER und Dr. J. OSTERWALD für anregende Diskussionen sehr gedankt.

⁴⁴ J. E. REYNOLDS, B. L. AVERBACH u. M. COHEN, Acta Met. 5, 29 [1957].

⁴⁵ R. W. BALLUFFI u. L. SEIGLE, J. Appl. Phys. 25, 607 [1954].

⁴⁶ G. SCHOTTKY, Z. Phys. 159, 584 [1960].