

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

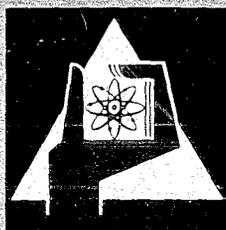
September 1969

KFK 1058

Institut für Radiochemie

Thermodiffusion substitutioneller Verunreinigungen in Kupfer

R. Schroerswarz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

September 1969

K F K 1058

Institut für Radiochemie

THERMODIFFUSION SUBSTITUTIONELLER VERUNREINIGUNGEN IN KUPFER

von

Reiner Schroerswarz

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Die Transportwärmen der in Kupfer substitutionell gelösten Verunreinigungen Sb, Sn, In, Ag, Ni und Co werden im Temperaturbereich von 980-1030 °C durch Ermittlung der Konzentrationsverteilung der radioaktiv markierten Fremdatome im stationären Zustand gemessen. Der Thermotransport aller Verunreinigungen ist gut meßbar. Die Spurenelemente reichern sich an der heißen Seite an. Die Meßgenauigkeit der Versuche reicht nicht aus, in diesem Temperaturintervall eine Temperaturabhängigkeit der Transportwärme festzustellen. Die Transportwärmen werden mit wachsender Überschußladung der Verunreinigungen negativer und mit steigender isothermer Aktivierungsenergie positiver. Die einfachen kinetischen Theorien, die auf dem Modell von Wirtz basieren, erklären die gemessenen Transportwärmen nicht. Die Vorstellungen von Heitkamp ermöglichen eine atomistische Deutung der Transportwärme. Sie berücksichtigen Assoziationseffekte in verdünnten Legierungen, besitzen für  $\nabla T=0$  Gültigkeit und fassen die Transportwärme als freie Enthalpie auf. Die quantitative Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Transportwärmen ist ausgezeichnet.

## Abstract

An investigation of impurity thermal diffusion in dilute solid alloys of Sb, Sn, In, Ag, Ni, and Co in copper is carried out in the temperature range of 980-1030 °C by measuring the steady-state concentration of the impurities using radioactive tracer techniques. A well measurable amount of impurity segregation occurs in all systems. All impurities become enriched at the hot side. The experiments are not sufficiently accurate to find a temperature dependence of the heat of transport in this temperature interval. The heats of transport become more negative with increasing excess valence and more positive with increasing isothermal activation energy. The kinetic theories based on the model of Wirtz do not explain the measured heats of transport. According to Heitkamp's concept an atomistic explanation of the heat of transport is possible. That concept takes into account association effects in dilute solid alloys, is valid for  $\nabla T=0$ , and considers the heat of transport as a free enthalpy. The quantitative agreement between calculated and measured heats of transport is excellent.



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2. UNTERSUCHUNGEN DER THERMODIFFUSION IN METALLEN	3
2.1. Die Messungen	3
2.2. Die Transportwärme in reinen Metallen	4
2.3. Die Transportwärme einer Verunreinigung in Substitutionslegierungen	9
3. BEHANDLUNG DER THERMODIFFUSION IN BINÄREN SUBSTITUTIONS- LEGIERUNGEN NACH DER THERMODYNAMIK DER IRREVERSIBLEN PROZESSE	14
4. EXPERIMENTELLES	19
4.1. Die Wahl des Systems	19
4.2. Die Probenherstellung	20
4.3. Die Versuchsanordnung	21
4.4. Die Temperaturmessung und -kontrolle	22
4.5. Der Versuchsverlauf	24
4.6. Die Aufarbeitung der Proben (Zerschneidetechnik)	26
4.7. Die Messung der Aktivität	27
5. ERGEBNISSE	28
5.1. Die Aufnahme des Konzentrationsprofils	28
5.2. Die Berechnung der Transportwärmern	29
5.3. Fehlerbetrachtung	31
6. DISKUSSION	32
6.1. Die Temperaturabhängigkeit der Transportwärme	32
6.2. Qualitative Betrachtungen der Ergebnisse	33

	Seite
6.3. Deutung der Resultate mit den einfachen kinetischen Theorien	35
6.4. Quantitative Bestimmung der Gesamttransportwärmen	37
7. ZUSAMMENFASSUNG	44
8. LITERATURVERZEICHNIS	46
9. LISTE DER HÄUFIGSTEN SYMBOLE	50
10. TABELLEN UND ABBILDUNGEN	52

## 1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Wenn eine homogene, aus zwei Komponenten bestehende Phase einem Temperaturgradienten unterworfen wird, kann eine Entmischung in der Art einsetzen, daß eine der beiden Komponenten bevorzugt in Bereiche höherer oder niedrigerer Temperatur diffundiert. Diese Erscheinung wird als Thermodiffusion oder Ludwig-Soret-Effekt bezeichnet. Als Folge des ungleichförmigen Temperaturfeldes beginnt ein Thermodiffusionsstrom, durch den sich wiederum ein Konzentrationsgradient aufbauen kann. Der entstehende gewöhnliche Diffusionsstrom versucht, die Trennwirkung, die durch den Thermodiffusionsstrom hervorgerufen wird, zu vermindern. Wenn sich beide Ströme kompensieren, ist der stationäre Zustand erreicht und die Entmischung der Komponenten beendet.

Das Studium des Ludwig-Soret-Effektes im festen Körper ist von grundlegendem Interesse, da es zum besseren Verständnis der Diffusionsmechanismen beiträgt. Die pro Diffusionssprung transportierte Energie, die Transportwärme, kann nur im Temperaturgradienten experimentell bestimmt werden. Ihre atomistische Deutung ist das wichtigste Problem der theoretischen Untersuchungen. Phänomenologisch kann die Transportwärme mit Hilfe des Massenflusses infolge eines Temperaturgradienten oder mit Hilfe des Energieflusses infolge eines Massenflusses in einem isothermen System ausgedrückt werden. Beide Formulierungen beschreiben die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, so daß ein atomistisches Modell der Transportwärme auch in beiden Systemen ( $\nabla T \neq 0$  und  $\nabla T = 0$ ) existent sein muß. Dabei ist zu untersuchen, ob die Transportwärme eine Gesamtenthalpie oder eine freie Enthalpie darstellt. Im letzteren Fall wird sie bei von Null verschiedener Transportentropie temperaturabhängig.

Praktische Bedeutung kann die Thermodiffusion erlangen, wenn sich mechanische Eigenschaften von Legierungen ändern, die längere Zeit in einem größeren Temperaturgradienten gehalten werden. Dies gilt besonders für Einlagerungsmischkristalle. Ein Beispiel ist der Thermotransport des Kohlenstoffs in Kobalt-Wolframkarbid-Hartmetallen (1). Interessant im Hinblick auf die Wanderung von Spaltprodukten und Plutonium im Temperaturgradienten eines Reaktorbrännelementes sind die Arbeiten von Beisswenger und Mitarbeitern (2) über die Thermodiffusion von

$CeO_2$  und  $PuO_2$  in  $UO_2$ .

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der Thermodiffusion in verdünnten Substitutionslegierungen, wobei verdünnte Legierungen gewählt wurden, um Konzentrationsabhängigkeiten zu vermeiden. Die Transportwärmern der in Kupfer substitutionell gelösten Verunreinigungen Sb, Sn, In, Ag, Ni und Co wurden bei verschiedenen Temperaturen durch Ermittlung der Konzentrationsverteilung der radioaktiv markierten Fremdatome im stationären Zustand gemessen. Die Messungen sollten einerseits Aufschluß über den Zusammenhang zwischen der Transportwärme und dem Ladungszustand  $Z$  des Fremdatoms relativ zu dem des Grundgitteratoms geben, andererseits Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Transportwärme ermöglichen.

Kupfer ist als Basismetall besonders geeignet, weil sich seine Eigentransportwärme nur sehr wenig von Null unterscheidet. In einem solchen Fall kann die Abhängigkeit der Transportwärme der Verunreinigungen von  $Z$ , die in früheren Messungen der Thermodiffusion in Kupfer und Zink schon gefunden worden ist, leichter festgestellt werden. Diese Abhängigkeit bietet einen Ansatzpunkt zur theoretischen Behandlung der Transportwärme von Verunreinigungen.

## 2. UNTERSUCHUNGEN DER THERMODIFFUSION IN METALLEN

### 2.1. Die Messungen

Oriani (3) hat in einer neueren Arbeit die bisherigen Messungen zusammengefaßt. Bei der Betrachtung dieser Daten fällt die geringe Zahl der gut untersuchten Systeme und die Unterschiedlichkeit der Ergebnisse auf, die verschiedene Autoren aus Experimenten an den gleichen Systemen erhalten haben.

Die experimentellen Arbeiten können in drei Gruppen eingeteilt werden:

#### 1. Thermodiffusion in Einlagerungsmischkristallen

Die Resultate lassen die allgemeine Feststellung zu, daß der Ludwig-Soret-Effekt für verschiedene Verunreinigungen in demselben Wirtsgitter die gleiche Richtung hat, d.h. die Transportwärme hat das gleiche Vorzeichen. In einigen Fällen, z.B. bei der Thermodiffusion von Wasserstoff und Deuterium in  $\alpha$ -Eisen und Nickel (4) und Wasserstoff in  $\beta$ -Zirkon (5), haben die Autoren eine Temperaturabhängigkeit der Transportwärme festgestellt.

#### 2. Thermotransport in reinen Metallen

An der Widersprüchlichkeit der Ergebnisse der einzelnen Arbeiten ist zu erkennen, daß die Versuche oft keine eindeutigen oder gar quantitativen Aussagen über den Effekt zulassen. So haben für die Transportwärme von Kupfer Jaffe und Shewmon (6) den Wert  $-7,2$  kcal/mol, Meechan und Lehman (7)  $+5$  kcal/mol und Adda et al. (8)  $0$  kcal/mol gemessen. Ähnliche Unterschiede zeigen sich bei Zink (9) und Aluminium (10). Auffallend sind die sehr großen absoluten Werte der Transportwärmern der Übergangsmetalle.

#### 3. Massentransport unter Einwirkung eines Temperaturgradienten in verdünnten Substitutionslegierungen

Die vorhandenen Messungen beschreiben die Thermodiffusion einiger Verunreinigungen in Zink (11), Silber (6,12), Gold (6,13) und Kupfer (6). Aus den Ergebnissen des Thermotransportes der Verunreinigungen hat sich der erwähnte Zusammenhang zwischen dem

Ladungszustand des gelösten Atoms relativ zum Ladungszustand des Wirtsgitteratoms und der Transportwärme der Verunreinigungsatome ergeben.

Die Transportwärmern der Verunreinigungen in verdünnten Legierungen werden aus dem Konzentrationsverlauf radioaktiv markierter Atome bestimmt. Die Messungen in reinen Metallen beruhen dagegen auf der Einlagerung makroskopischer Markierungen (Quarzfäden, Drähte, Mikrohärtedrucke, Ritzungen), die die Gitterebenen fixieren und deren relative Abstände zueinander vor und nach dem Versuch gemessen werden. Die auftretenden Abstandsänderungen sind ein Maß für den Leerstellenstrom, da das Gitter als Folge dieses Stromes gegenüber dem Massenmittelpunkt eine Bewegung ausführt. Diese Meßmethode kann die Ursache für die erwähnten Diskrepanzen der einzelnen Messungen sein. Einmal können die Markierungen den Materiestrom beeinflussen, zum anderen kann die Längmessung empfindlich durch mechanische Belastungen der Proben gestört werden. Die Störungen infolge der Markierungen sind in mehreren Arbeiten näher untersucht worden (14-16). Es besteht nun die Möglichkeit, die Transportwärmern der reinen Metalle durch Einbau solcher radioaktiven Fremdatome zu messen, deren isothermer Diffusionskoeffizient um ungefähr eine Größenordnung geringer als der Selbstdiffusionskoeffizient des Grundmetalls ist. Die homogen verteilten Indikatoratome stellen das Markierungssystem dar, relativ zu dem die Atome des Grundgitters eine Bewegung ausführen. Die nach dem Versuch erfolgende Aufnahme des Konzentrationsprofils der radioaktiven Indikatoratome nach der Scheibenmethode gestattet die Bestimmung der Transportwärme mit größerer Genauigkeit. Leider gibt es allgemein sehr wenige Fremdmetalle, deren Diffusion in bezug auf ein Basismetall entsprechend langsam erfolgt. Die einzige bisher bekannte Messung nach diesem Verfahren von Ruthenium in Silber (12) hat zu keinem Ergebnis geführt, weil das Ruthenium wahrscheinlich in das die Probe begrenzende Wolfram diffundiert ist ( $D_{Ag}^+ / D_{Ru}^+ = 27$  bei  $907^\circ\text{C}$ ).

## 2.2. Die Transportwärme in reinen Metallen

Die experimentellen Ergebnisse der Thermodiffusion lassen sich mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse und der kinetischen

Theorien beschreiben. Die dabei einzuführende wichtige physikalische Größe ist die Transportwärme  $Q^+$ . Sie verknüpft den Energiefluß  $\vec{J}_q$  mit dem Materiefluß  $\vec{J}_i$  einer Komponente in einem System gleichförmiger Temperatur nach der Gleichung  $\vec{J}_q = Q^+ \cdot \vec{J}_i$  und stellt die Energie dar, die mit der Masseneinheit isotherm transportiert wird. Ihre Dimension beträgt Energie durch Menge, z.B. cal/mol. Die kinetischen Ansätze für die Platzwechselfvorgänge sollen einen Zusammenhang zwischen der Transportwärme und atomaren Größen des Kristallgitters herstellen.

Die erste kinetische Theorie der Transportwärme hat Wirtz (17) abgeleitet. Er zerlegt den Aktivierungsprozeß in drei Teilschritte, die sich auf die drei verschiedenen Positionen des im Temperaturgefälle  $\Delta T$  springenden Atoms beziehen. In der ursprünglichen Lage bei der Temperatur  $T$  muß dem Atom die Aktivierungsenergie  $H_m^a$  zur Ablösung vom augenblicklichen Gitterplatz zugeführt werden. Die Aktivierungsenergie  $H_m^b$  ist zur Aufweitung des Gitters bei  $T + 1/2 \Delta T$  erforderlich, damit das Atom passieren kann. In der neuen Position bei  $T + \Delta T$  muß die Aktivierungsenergie  $H_m^c$  aufgebracht werden, um den Einbau des Atoms zu ermöglichen. Entsprechend den Temperaturen, bei denen sich die Teilschritte abspielen, wird  $H_m^a$  in,  $H_m^c$  jedoch gegen die Richtung des Temperaturgefälles transportiert. Die Transportwärme stellt nur den effektiv transportierten Energiebetrag  $Q^+ = H_m^a - H_m^c$  dar, während die Gesamtaktivierungsenergie die Summe aller drei Beiträge  $H_m = H_m^a + H_m^b + H_m^c$  angibt. Danach soll  $|Q^+| \leq H_m$  sein. Dieses Modell wurde ursprünglich für den Zwischengittermechanismus abgeleitet. Bei Anwendung auf den Leerstellenmechanismus wird die Aktivierungsenergie  $H_m^c$  nach Oriani (3) als die Leerstellenbildungsenthalpie  $H_{of}$  gedeutet.

Mehrere Autoren (18-22) haben das Modell vereinfacht, um die Transportwärme quantitativ mit den Aktivierungsenthalpien  $H_o$  und  $H_{of}$  der Wanderung und Bildung von Fehlstellen der isothermen Diffusion zu verbinden. Sie nehmen dabei an, daß die Sprungfrequenz des über einen Leerstellenmechanismus diffundierenden Atoms nur von der Temperatur der Ausgangsposition abhängt. Girifalco (23) schlägt eine verbesserte Näherung vor, bei der die wirklichen Sprungfrequenzen in Richtung und in Gegenrichtung des Temperaturgefälles  $\Delta T$  mit solchen in zwei isothermen Systemen verglichen werden, deren Temperaturen sich um  $\Delta T$  unterscheiden. Als Ergebnisse erhalten die Autoren:  $Q_o^+ = H_o$  (22) oder

$Q_{\circ}^+ \approx H_{\circ}$  (19,20), zusammenfassend ergibt sich immer  $|Q_{\circ}^+| \leq H_{\circ}$ .

Die Wirtzsche Interpretation der Transportwärme ist kritisiert worden. Die Anwendung des Temperaturbegriffs auf einzelne Atome läßt sich dadurch rechtfertigen, daß über ganze Gitterebenen senkrecht zur Diffusionsrichtung eine statistische Mittelung durchgeführt werden kann (24,25). Experimentelle Werte von  $Q_{\circ}^+$  sind oft größer als die Werte von  $H_{\circ}$ . Nach Oriani scheint es unmöglich, mittels des Modells von Wirtz eine Verbindung zwischen dem Energiefluß und dem Materiefluß infolge eines Konzentrationsgradienten in einem isothermen System herzustellen.

Allgemein wird eine Temperaturabhängigkeit der Transportwärme angenommen, die diese Modelle nicht beinhalten. Sie ergibt sich bei Wever (25), der durch kinetische Überlegungen Gleichungen der Transportwärme für einen Leerstellen- und Zwischengittermechanismus in binären und reinen festen Lösungen erhält. Für reine Metalle ist  $Q_{\circ}^+ = \beta G_{\circ}$ , wobei  $G_{\circ} = H_{\circ} - T \Delta S_{\circ}$  bedeutet (bei Wever steht ursprünglich ein negatives Vorzeichen). Die Transportwärme wird also durch die freie Enthalpie und nicht durch die Gesamtenthalpie der Wanderung der Leerstellen gegeben, wodurch sie temperaturabhängig wird, wenn die Entropie von Null verschieden ist. Die Größe des Faktors  $\beta = (H_{\circ}^a - H_{\circ}^c) / (H_{\circ}^a + H_{\circ}^b + H_{\circ}^c)$  folgt aus der Abwicklung des Platzwechsels eines Atoms mit der Leerstelle in den drei Teilschritten und liegt zwischen -1 und +1. Sie beträgt -1, wenn die Aktivierungsenthalpie vollständig zum Einbau des Atoms in den neuen Gitterplatz benötigt wird ( $H_{\circ}^c = H_{\circ} = H_{\circ}^a + H_{\circ}^b + H_{\circ}^c$ ), und +1, wenn die Ablösung des Atoms den Betrag der Aktivierungsenthalpie erfordert ( $H_{\circ}^a = H_{\circ}$ ).  $\beta = +1$  gilt im allgemeinen für den Leerstellenmechanismus. Zu beachten ist, daß  $H_{\circ}^c$  nicht wie in der Deutung von Oriani die Leerstellenbildungsenthalpie darstellt, sondern nur den geringeren Beitrag angibt, der zur Aufweitung des Gitters in der neuen Position benötigt wird.

Die Vorstellung, in der die Aktivierungsenergie räumlich um das springende Atom verteilt ist, findet sich auch in den Arbeiten von Larken und Oriani (26), Oriani (27) und Shewmon (28). Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß  $|Q_{\circ}^+| \leq H_{\circ}$  ist. Oriani weist hier schon darauf hin, daß es zum Verständnis der Thermodiffusion notwendig ist, den Unterschied zwischen der räumlichen Energieverteilung um das Atom

vor seinem Sprung und der Art der Energiedissipation im Gitter nach dem Sprung des Atoms zu kennen. Diese Überlegung greift der Autor in seiner neuesten Arbeit wieder auf (3). Ausgehend von der physikalischen Deutung der Transportwärme in einem isothermen System, erhält er folgende Gleichung:

$$Q_o^+ = \frac{\vec{\lambda}_E}{\vec{\lambda}_1} f \cdot H_o \quad .$$

$\vec{\lambda}_1$  ist ein Vektor, der die Entfernung pro Diffusionssprung des Atoms angibt.  $\vec{\lambda}_E$  kennzeichnet einen Vektor, der die Verlagerung des Bruchteiles  $f$  der Enthalpie  $H_o$  darstellt, die infolge des Atomsprungs asymmetrisch verteilt ist. Hiernach kann  $Q_o^+$  sowohl  $<H_o$  als auch  $>H_o$  sein, positiv oder negativ abhängig davon, ob  $\vec{\lambda}_E$  parallel oder antiparallel zu  $\vec{\lambda}_1$  ist. Das Modell berücksichtigt also die asymmetrische Streuung der Aktivierungsenergie des Atomsprungs und verbindet sie mit der Asymmetrie des Platzwechsels. Das besagt nichts anderes, als daß der wandernde "aktivierte Komplex" (der Bereich der Energieverteilung) Energie und Impuls auf die Energieträger des Gitters, die Phononen und Elektronen, überträgt. Der umgekehrte Energietransfer erfolgt, wenn Phononen und Elektronen infolge eines Temperaturgradienten wandern, wodurch ein gerichteter Massenfluß entsteht. In mehreren Arbeiten wird der Anteil der Transportwärme berechnet, der durch die Wechselwirkung des diffundierenden Atoms mit den Elektronen und Phononen zustande kommt. Fiks hat sowohl den Phononenanteil (29) als auch den Elektronenanteil (30) in flüssigen Metallen bestimmt und erhält den entsprechenden Beitrag des Soret-Koeffizienten und damit der Transportwärme in Abhängigkeit vom mittleren Streuquerschnitt der Phononen bzw. Elektronen an den Verunreinigungsatomen. Dadurch ist auch eine Temperaturabhängigkeit der Transportwärme gegeben. Wegen mathematischer Schwierigkeiten führt Schottky (31) die Rechnung für die Wechselwirkung der Phononen mit den Leerstellen einer linearen Kette in der harmonischen Näherung durch. Aus diesem Grund kann er nur den Quotienten  $Q_o^+/H_o$  ermitteln. Den Einfluß einer Erweiterung auf den dreidimensionalen Kristall schätzt er ab. Nach Huntington (32) ist diese Abschätzung jedoch unzureichend, weil der Einbau einer Leerstelle in die lineare Kette einen zu hohen Phononenstreuquerschnitt ergibt. Infolgedessen wird der Phononenanteil der Transportwärme zu groß. Im Gegensatz zu den kinetischen Theorien kann das Ver-

hältnis  $Q_o^+/H_o > 1$  sein. Die Transportwärme der Leerstellen zeigt eine reziproke Abhängigkeit von der Temperatur.

Huntington (32) erhält durch Berechnung der einzelnen Anteile der Transportwärme, die durch die Kräfte des Temperaturgradienten, des thermoelektrischen Feldes und der Wechselwirkung Gitteratom-Elektron bedingt sind, die vollständige Transportwärme eines Einbandmetalles:

$$Q_o^{++} = \alpha \beta H_o - H_{of} + eZ_{es} \eta_T T + \frac{(\bar{\sigma} kT)^2}{6\mu_F} (n_e l \sigma_i)$$

( $Q_o^{++}$  ist gleichbedeutend mit  $Q_o^+$  nach  $Q_o^{++} = Q_o^+ - H_{of}$ ).  $\beta \approx 0,8-0,9$  hängt von der Energieverteilung vor dem Sprung ab.  $\alpha$  charakterisiert die Erhöhung des Temperaturgradienten durch die Streuung eines Phonons an einer Leerstelle, d.h. da  $\alpha \approx 1,03$  beträgt, wird die Wechselwirkung Phonon-Leerstelle nur einen sehr geringen Einfluß auf die Größe der Transportwärme haben.

Im Beitrag des thermoelektrischen Feldes bedeuten  $\eta_T$  den Thomson-Koeffizienten und  $eZ_{es}$  die effektive Ladung des wandernden Atoms im elektrostatischen Feld des Kristalls.

Der Wechselwirkungsanteil enthält die Fermienergie  $\mu_F$ , die mittlere freie Weglänge  $l$  und die Konzentration  $n_e$  der Elektronen und den Wirkungsquerschnitt  $\sigma_i$  der Streuung der Elektronen an dem aktivierten Komplex.

Da für die Einbandmetalle die Thomson-Koeffizienten sehr gering sind, liegt das dritte Glied für übliche Diffusionstemperaturen in der Größenordnung von  $\approx 0,2$  kcal/mol. Den Wechselwirkungsterm hat Huntington auf weniger als  $\approx 0,5$  kcal/mol abgeschätzt. Er stimmt damit für Kupfer gut mit dem von Gerl berechneten Elektronenanteil ( $\approx -0,3$  kcal/mol) überein. Aus der Literatur geht hervor, daß für diese Metalle die Enthalpien  $H_o$  und  $H_{of}$  von vergleichbarer Größe sind. Durch das gegenseitige Aufheben dieser Beträge erklären sich wahrscheinlich die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Eigentransportwärme mehrerer Metalle, von denen die Transportwärme des Kupfers für diese Arbeit von Bedeutung ist.

### 2.3. Die Transportwärme einer Verunreinigung in Substitutionslegierungen

Mit Gerl (24) hat die Thermodiffusion der Verunreinigungen drei Kräfte zur Ursache, die durch den Gradienten des chemischen Potentials der Verunreinigungsatome, durch die Anisotropie der Sprungfrequenzen infolge des Temperaturgradienten und durch die Wechselwirkung der Energieträger (Phononen, Elektronen) mit den Verunreinigungen entstehen. Der letzte Beitrag zur Transportwärme ist eine Funktion der elektrischen und thermischen Eigenschaften des reinen und des verunreinigten Metalls. Gerl teilt ihn additiv in die Wechselwirkung Verunreinigung-Elektron  $Q_{2E}^{++}$  und Verunreinigung-Phonon  $Q_{2P}^{++}$  auf und berechnet nur den Elektronenanteil  $Q_{2E}^{++}$  nach einem halbklassischen Verfahren für die Thermodiffusion von Zwischengitteratomen und nach den Berechnungen von Bosvieux und Friedel für die Selbstdiffusion und die Diffusion von substituierten Verunreinigungen. Er gibt  $Q_{2E}^{++}$  für Verunreinigungen in Kupfer, Silber und Gold an.

Auch zum Verständnis der Transportwärme einer Verunreinigung in einer verdünnten binären Legierung müssen die Energieverteilungen entsprechend Oriani's Überlegungen bekannt sein. Heitkamp (33) stellt zu ihrer Abschätzung die Energiebilanz für ein springendes Atom auf. Zur Bestimmung der Transportwärme ist es dabei erforderlich, außer der Bilanz für den Anfangs- und Endzustand vor und nach dem Sprung den aus der Wechselwirkung des Atoms mit seiner Umgebung beim Sprung über den Sattel herrührenden Anteil zu kennen. Dieser Beitrag wird überwiegend durch die Wechselwirkung Verunreinigung-Elektron bestimmt (in reinen Metallen ist der Anteil infolge der Wechselwirkung Verunreinigung-Phonon nach Huntington vernachlässigbar klein). Er wird, da er bekannt ist, aus den folgenden Betrachtungen herausgelassen und erst wieder in die endgültige Gleichung der Transportwärme aufgenommen. In Übereinstimmung mit Wever faßt Heitkamp die Transportwärme als freie Enthalpie

$$Q^+ = Q_H^+ - Q_S^+ = Q_H^+ - TS^+$$

auf und berechnet Enthalpie- und Entropieanteil getrennt ( $S^+$  = Transportentropie).

In einer binären Legierung mit den Komponenten 0 und 2 wird die Änderung der potentiellen Energie eines Volumenelementes V bestimmt, in dem durch einen Sprung eines Atoms des Typs 0 oder 2 in das Volumenelement hinein oder aus dem Volumenelement heraus eine Leerstelle erzeugt oder vernichtet wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn stattfindet und die Bindung zwischen zwei Atomen von allen übrigen Nachbaratomen unabhängig ist. Der Sprungprozeß erfolgt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Die bei der Bewegung im Fall unterschiedlicher Atomradien der beiden Atomsorten zu leistende Volumenarbeit  $p \cdot \Delta V$  ist so gering ( $\approx 10^{-3}$  kcal/mol), daß Energie- und Enthalpieänderungen annähernd gleich groß werden. Die Summe der mit dem Sprungprozeß erfolgenden Enthalpieänderungen ist gleich der Enthalpie, die pro Diffusionssprung transportiert wird. Sie stellt den auf die Enthalpieänderung zurückgehenden Teil der Transportwärme dar.

In verdünnten Legierungen dürfen Assoziationseffekte im allgemeinen nicht vernachlässigt werden. Ist die Bindungsenergie  $E_B$  der assoziierten Paare Verunreinigung-Leerstelle ungleich Null, werden folgende Leerstellensprünge mit den Sprungfrequenzen  $w_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) unterschieden:

- von einer nichtassozierten in eine andere nichtassozierte Position durch Austausch eines Matrixatoms ( $w_0$ ),
- von einer assoziierten in eine andere assoziierte Position durch Austausch mit einem Gitteratom ( $w_1$ ),
- von einer assoziierten in eine andere assoziierte Position durch Austausch mit einem Verunreinigungsatom ( $w_2$ ),
- von einer assoziierten Position in eine nichtassozierte Position ( $w_3$ ),
- von einer nichtassozierten Position in eine assoziierte Position ( $w_4$ ).

Nach Howard und Manning (34) ergeben sich für die makroskopischen, in der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse eingeführten Transportwärmern  $Q_2^{++}$  und  $Q_0^{++}$  (siehe Kapitel 3) folgende Ausdrücke im Gittersystem:

$$Q_2^{++} = \frac{2w_1 (q_2^{++} - 2q_1^{++}) + w_3 (7q_2^{++} + 3q_3^{++} + 3q_4^{++})}{2w_1 + 7w_3} - n(H_{of} - E_B), \quad (2.1a)$$

$$Q_0^{++} = q_0^{++}. \quad (2.1b)$$

Die Transportwärmen

$$q_0^{++} = q_0^+ - H_{of}, \quad q_1^{++} = q_1^+ - (H_{of} - E_B), \quad q_2^{++} = q_2^+ - (H_{of} - E_B),$$

$$q_3^{++} = q_3^+ - H_{of} \quad \text{und} \quad q_4^{++} = q_4^+ - (H_{of} - E_B)$$

sind den fünf Sprungtypen zugeordnet. Die ursprünglichen Gleichungen von Howard und Manning enthalten nur die  $q_i^+$  ohne die Bildungsenthalpien  $H_{of}$  für nichtassoziierte und  $(H_{of} - E_B)$  für assoziierte Leerstellen.  $n$  stellt den Bruchteil der Verunreinigungsatome dar, die mit Leerstellen Assoziat bilden.

Heitkamp hat die Enthalpieanteile  $q_{iH}^{++}$  der Transportwärmen  $q_i^{++}$  wieder durch Aufstellen einer Enthalpiebilanz pro Leerstellensprung des Typs  $i$  bestimmt, wobei er zur Berechnung der Enthalpieänderungen im Volumenelement die Konzentration der Verunreinigungsatome dadurch begrenzt, daß im kubisch-flächenzentrierten Gitter eine assoziierte Leerstelle als nächste Nachbarn nur ein Verunreinigungsatom und elf Matrixatome besitzen soll. Bei Aufsummierung aller  $q_{iH}^{++}$  lautet Gleichung (2.1a) für den Enthalpieanteil der makroskopischen Transportwärme der Verunreinigung:

$$Q_{2H}^{++} = 5N_L \left[ \frac{2w_1 (7w_3 + 4w_1 + 2w_2) + 7w_3 (7w_3 + 4w_1 - 3/7 w_2)}{(2w_1 + 7w_3) (7w_3 + 4w_1 + w_2)} (u_{o0} - u_{o2}) - \frac{4w_1 (14w_3 + 2w_1 + w_2) - 3w_3 (7w_3 + w_2)}{12(2w_1 + 7w_3) (7w_3 + 4w_1 + w_2)} (u_{o0} - u_{o2}) - \frac{1}{12} \frac{5lw_3 \cdot w_4}{(17w_4 + 67w_o) (2w_1 + 7w_3)} (u_{o0} - u_{o2}) \right] - n(H_{of} - E_B) \quad (2.2)$$

( $N_L$  = Loschmidtsche Konstante).

Die Differenz der Bindungsenergien  $(u_{o0} - u_{o2})$  ist gleich der Wechselwirkungsenergie der assoziierten Leerstelle mit dem Potentialfeld der Verunreinigung der Überschußladung  $Ze$ , wenn  $Z = \bar{Z} - Z_o$  die Differenz der Ladungszahlen des gelösten Verunreinigungs- und des Grundgitteratoms ist. Das verwendete Zusatzpotential (Lösung der Poisson-Gleichung mit der Thomas-Fermi-Näherung)

$$\varphi = \alpha \frac{Ze}{r} e^{-qr} \quad (2.3)$$

mit den Abschirmparametern  $\alpha$  und  $q$  dient nach Le Claire (35) auch als Grundlage zur Berechnung der Differenzen der Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) der Wanderung der Leerstellen des Typs  $i$  und der Aktivierungsenthalpie  $H_0$  der Wanderung der Matrixatome (Typ 0). Damit sind die relativen Sprungfrequenzen

$$\frac{w_1}{w_0} = e^{-\frac{\Delta H_1}{RT}}, \quad \frac{w_2}{w_0} = \frac{v_2}{v_0} e^{-\frac{\Delta H_2}{RT}}, \quad \frac{w_3}{w_0} = e^{-\frac{\Delta H_3}{RT}} \quad \text{und} \quad \frac{w_4}{w_0} = e^{-\frac{\Delta H_4}{RT}} \quad (2.4)$$

bekannt, wobei die Gitterschwingungsfrequenzen  $v_1/v_0 = v_3/v_0 = v_4/v_0 = 1$  gesetzt werden, weil es sich um Schwingungen von Atomen derselben Art handelt. Für das Verhältnis  $v_2/v_0$  gibt Le Claire einen Ausdruck an, der die Frequenzfaktoren  $A_0$  und  $A_2$  der Arrhenius-Darstellungen der Selbst- und der Fremddiffusion und die Korrelationsfaktoren  $f_0$  und  $f_2$  enthält:

$$\frac{v_2}{v_0} = \frac{A_2}{A_0} \frac{f_0}{f_2} e^{\frac{C}{RT}} \quad \text{mit} \quad C = R \frac{\partial \ln f_2}{\partial (1/T)}. \quad (2.5)$$

Die endgültige Gleichung für  $Q_{2H}^{++}$  lautet dann:

$$Q_{2H}^{++} = 5N_L g \frac{Ze^2 \alpha}{a} e^{-aq} - n (H_{of} - E_B) \quad (2.6)$$

mit

$$g = \left[ \frac{2w_1 (7w_3 + 4w_1 + 2w_2) + 7w_3 (7w_3 + 4w_1 - 3/7 w_2)}{(2w_1 + 7w_3) (7w_3 + 4w_1 + w_2)} - \frac{4w_1 (14w_3 + 2w_1 + w_2) - 3w_3 (7w_3 + w_2)}{12(2w_1 + 7w_3) (7w_3 + 4w_1 + w_2)} - \frac{1}{12} \frac{51w_3 w_4}{(17w_4 + 67w_0) (2w_1 + 7w_3)} \right] \quad (2.7)$$

( $a$  = Gitterkonstante).

Bis auf den Bruchteil  $n$  der mit Leerstellen assoziierten Verunreinigungen kann dieser Ausdruck vollständig berechnet werden.

Der Entropieanteil der Transportwärme setzt sich aus dem Beitrag der Mischungs- und der Schwingungsentropie zusammen. Die Mischungsentropie kann infolge ihrer Konzentrationsabhängigkeit in verdünnten Legierungen vernachlässigt werden. Die Schwingungsentropie wird in der Einsteinschen Näherung berechnet. Aus der Entropiebilanz eines vollständigen Sprungprozesses, die analog zur Enthalpiebilanz zu betrachten ist, ergeben sich die Entropieanteile der Transportwärmern der Komponenten 0 und 2.

Für verdünnte Legierungen können nun entsprechend den Enthalpieberechnungen die Entropieanteile der verschiedenen Sprungtypen  $q_{iS}^{++}$  ermittelt werden, deren Zusammenfassung den Entropieanteil

$$Q_{2S}^{++} = \frac{5}{6} \frac{3}{2} RTg \ln \left( \frac{v_2}{v_0} \right) \quad (2.8)$$

der makroskopischen Transportwärme der Verunreinigungen ergibt. Der Faktor  $g$  ist durch Gleichung (2.7) festgelegt.

Damit ist die Gesamttransportwärme einer Verunreinigung in einer verdünnten binären Legierung durch Addition der drei Anteile bekannt:

$$Q_2^{++} = Q_{2H}^{++} + Q_{2S}^{++} + Q_{2E}^{++} \quad (2.9)$$

3. BEHANDLUNG DER THERMODIFFUSION IN BINÄREN SUBSTITUTIONSLEGIERUNGEN  
NACH DER THERMODYNAMIK DER IRREVERSIBLEN PROZESSE

Die Thermodiffusion und ihre Umkehrung, der Dufour-Effekt, stellen Überlagerungserscheinungen dar, die durch die Verbindung von gewöhnlicher Diffusion und Wärmeleitung zustande kommen. Solche irreversiblen Prozesse lassen sich makroskopisch nach der Theorie von Onsager beschreiben (36).

In einer Zweikomponenten-Legierung (0,2), in der die Diffusion über Leerstellen (V) erfolgt, lauten die Gleichungen für die Flüsse  $\vec{J}_0$  und  $\vec{J}_2$  der Atome des Typs 0 und 2 in bezug auf das lokale Gitter (im gitterfesten Bezugssystem):

$$\vec{J}_i = \sum_{k=0,2} L_{ik} (\vec{X}_k - \vec{X}_V) + L_{iq} \vec{X}_q \quad (i = 0,2) \quad (3.1)$$

Werden statt der Koeffizienten  $L_{iq}$  neue Koeffizienten  $Q_k$  gemäß

$$L_{iq} = \sum_{k=0,2} L_{ik} Q_k^+ \quad (i = 0,2) \quad (3.2)$$

eingeführt, folgt für die Flüsse in allgemeiner Form

$$\vec{J}_i = \sum_{k=0,2} L_{ik} (\vec{X}_k - \vec{X}_V + Q_k^+ \vec{X}_q) \quad (i = 0,2) \quad (3.3)$$

in expliziter Form (37,38):

$$\vec{J}_0 = L_{00} (\vec{X}_0 - \vec{X}_V + Q_0^+ \vec{X}_q) + L_{02} (\vec{X}_2 - \vec{X}_V + Q_2^+ \vec{X}_q) \quad (3.4)$$

$$\vec{J}_2 = L_{20} (\vec{X}_0 - \vec{X}_V + Q_0^+ \vec{X}_q) + L_{22} (\vec{X}_2 - \vec{X}_V + Q_2^+ \vec{X}_q) \quad (3.5)$$

Die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{00}$ ,  $L_{02}$ ,  $L_{20}$  und  $L_{22}$  können als Skalare geschrieben werden, da die Diffusion auf nur eine Richtung beschränkt sein soll.

Den Koeffizienten  $Q_k^+$  kann mit Hilfe des Energieflusses, der hier nicht weiter behandelt werden soll, und der Onsager-Beziehungen die physikalische Bedeutung gegeben werden, die schon im vorhergehenden Kapitel,

Abschnitt 2.2., eingeführt worden ist.  $Q_0^+$  und  $Q_2^+$  sind somit die Transportwärmern der Atomsorten 0 und 2.

Für die auftretende thermodynamische Kraft  $\vec{X}_i$ , die auf die Atomart  $i$  wirkt, gilt:

$$\vec{X}_i = - (\nabla \mu_i)_T, \quad (3.6)$$

wobei  $\mu_i = \mu_i(c_j, T, P)$  das chemische Potential der Atomart  $i$  ( $i = 0, 2, V$ ) bedeutet. Die durch den Temperaturgradienten entstehende thermodynamische Kraft  $\vec{X}_q$  lautet:

$$\vec{X}_q = - \frac{1}{T} \nabla T. \quad (3.7)$$

Aufgrund der Onsager-Beziehung soll gelten:

$$L_{02} = L_{20}.$$

Die spezifische Berechnung der Flüsse  $\vec{J}_i$  ist von Lidiard (38) durchgeführt worden. Mit der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$c_0 X_0 + c_2 X_2 + c_V X_V = 0, \quad (3.8)$$

in der  $c_V X_V$  vernachlässigt werden kann ( $c_V \ll c_0, c_2$ ), und der üblichen Form des chemischen Potentials

$$\mu_i = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln(c_i \gamma_i)$$

( $c_i, \gamma_i$  sind der Molenbruch und der Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$ ) werden die Kräfte  $\vec{X}_{0,2}$  bestimmt. Aus der Annahme, daß die Leerstellen überall im thermodynamischen Gleichgewicht ( $\mu_V = 0, c_V = \bar{c}_V$ ) sind, folgt für die Kraft  $\vec{X}_V$ :

$$\vec{X}_V = \left[ H_{of} + \frac{d \ln \gamma_V}{d(1/RT)} \right] \vec{X}_q, \quad (3.9)$$

wobei  $H_{of}$  die molare Bildungsenthalpie der Leerstellen im reinen Metall und  $H_{vf} = \left[ H_{of} + d(\ln \gamma_V)/d(1/RT) \right]$  die effektive molare Bildungsenthalpie der Leerstellen in der Legierung ist.

Nach Seidman und Balluffi (39) ist die Annahme der sich im Gleichgewicht befindenden Leerstellen bei genügend hoher Versetzungsdichte gerechtfertigt. Blackburn (40) hat nachgewiesen, daß mögliche Störungen der Leerstellenkonzentration durch Leerstellenübersättigung infolge eines vorhandenen Temperaturgradienten vernachlässigbar klein sind.

Da bei Diffusionsexperimenten nicht die Flüsse direkt gemessen werden, sondern die Konzentrationsverteilung einer Komponente nach einer bestimmten Zeit in bezug auf die festen Probenenden ermittelt wird, müssen die Flüsse in das Endpunktsystem übertragen werden. Für sie gilt:

$$\vec{J}_0^T = \vec{J}_0 - c_0(\vec{J}_0 + \vec{J}_2) \quad (3.10)$$

$$\vec{J}_2^T = \vec{J}_2 - c_2(\vec{J}_0 + \vec{J}_2) \quad (3.11)$$

Die Gleichung für den Strom der Komponente 2, die weiterhin als Verunreinigung betrachtet werden soll, lautet dann:

$$\vec{J}_2^T = - (c_2 D_0 + c_0 D_2) \nabla c_2 - \frac{c_0 c_2}{RT^2} \frac{D_2(Q_2^+ - H_{vf}) - D_0(Q_0^+ - H_{vf})}{1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}} \nabla T. \quad (3.12)$$

Eine analoge Gleichung ergibt sich für die Komponente 0.

Im stationären Gleichgewicht, das durch  $\vec{J}_2^T = 0$  gekennzeichnet ist, folgt aus Gleichung (3.12) für die Konzentrationsverteilung der Komponente 2:

$$\frac{(\nabla c_2)/c_2}{(\nabla T)/T} = \frac{c_0 [D_0(Q_0^+ - H_{vf}) - D_2(Q_2^+ - H_{vf})]}{RT\tilde{D}(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c})} \quad (3.13)$$

oder

$$\frac{d \ln c_2}{d(\frac{1}{T})} = \frac{c_0 [D_2(Q_2^+ - H_{vf}) - D_0(Q_0^+ - H_{vf})]}{R\tilde{D}(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c})} \quad (3.14)$$

Hierin ist  $\tilde{D} = (c_2 D_0 + c_0 D_2)$  der chemische Diffusionskoeffizient.

Howard und Lidiard haben den Gültigkeitsbereich dieser Gleichung auch auf verdünnte Legierungen ausgedehnt (37,38). Die Gleichungen (3.13)

und (3.14) ändern sich dadurch in

$$\frac{\nabla c_2/c_2}{\nabla T/T} = - \frac{1}{RT} \left[ (Q_2^+ - H_{vf}) - \frac{D_o}{D_2} (Q_o^+ - H_{vf}) \right] \quad (3.13a)$$

und

$$\frac{d \ln c_2}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{1}{R} \left[ (Q_2^+ - H_{vf}) - \frac{D_o}{D_2} (Q_o^+ - H_{vf}) \right] . \quad (3.14a)$$

Infolge von Korrelationseffekten bei der Diffusion über einen Leerstellenmechanismus bleiben  $D_o$  und  $D_2$  als chemische Diffusionskoeffizienten bestehen. Biermann et al. (12) haben die Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_o^+$  und  $D_2^+$ , Jaffe und Shewmon (6)  $D_2 = D_2^+$  und  $D_o = D_o^+/f_o = D_o^+ 11/9$  eingesetzt. Wie Howard und Lidiard gezeigt haben (41), sind diese beiden Annahmen nicht generell gültig. Für die durch schwache Wechselwirkung Leerstelle-Verunreinigung gekennzeichneten, von Jaffe und Shewmon untersuchten Systeme lautet das Korrekturglied

$$\frac{D_o}{D_2} - \frac{11}{9} \frac{D_o^+}{D_2^+} = - \frac{3-2 \frac{w_1}{w_3}}{7/2 + \frac{w_1}{w_3}} = - \frac{2}{9}, (w_1 \approx w_3) . \quad (3.15)$$

Bei Berücksichtigung dieser Korrektur vergrößern sich die berechneten Transportwärmen erheblich.

Heitkamp leitet eine ähnliche Beziehung wie Gleichung (3.14) her, indem er die Konfigurationsabhängigkeit des chemischen Potentials der Leerstellen berücksichtigt (42). Die im gesamten Konzentrationsbereich definierte mittlere Bildungsenthalpie  $H_{vf}$  wird aufgeteilt in eine Bildungsenthalpie  ${}^oH_{vf}$  der Leerstellen, die einen Platzwechsel mit Atomen des Typs 0 vorgenommen haben, und in eine solche  ${}^2H_{vf}$  der Leerstellen, die ihre Plätze mit Atomen des Typs 2 getauscht haben. Für verdünnte Legierungen ( $c_2 < 0,01$ ) wird  ${}^oH_{vf} = H_{of}$  und  ${}^2H_{vf} = H_{2f}$  infolge der Verdünnung  $c_2 \ll c_o$ , und die Gleichung lautet:

$$\frac{d \ln c_2}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{1}{R} \left[ (Q_2^+ - H_{2f}) - \frac{D_o}{D_2} (Q_o^+ - H_{of}) \right] . \quad (3.16)$$

$H_{2f}$  ist die molare Bildungsenthalpie der mit einem Fremdatom assoziierten Leerstellen. Diese Beziehung ist identisch mit der, die Jaffe und Shewmon verwendet haben. Die eckige Klammer gibt die zu messende Transportwärme  $Q_2^{++}$  im Endpunktsystem wieder:

$$Q_2^{++} = (Q_2^+ - H_{2f}) - \frac{D_o}{D_2} (Q_o^+ - H_{of}) . \quad (3.17)$$

Die Diffusionskoeffizienten  $D_o$  und  $D_2$  stehen mit den Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_o^+$  und  $D_2^+$  nach Gleichung (3.15) in Beziehung.

#### 4. EXPERIMENTELLES

##### 4.1. Die Wahl des Systems

Bei der Auswahl des Systems sind bisher erfolgte Untersuchungen zu berücksichtigen. In bezug auf die Selbstdiffusion des Grundmetalls müssen genügend schnell und langsam diffundierende Fremdatome zur Verfügung stehen. Die Elemente müssen ein relativ langlebiges radioaktives Isotop besitzen, da nur die Methode der radioaktiven Markierung angewendet werden konnte. Unter diesen Gesichtspunkten stellt Kupfer ein geeignetes Grundmetall dar. Die Messungen mit einigen Verunreinigungsatomen gestatten einen Vergleich der Transportwärmern mit den Werten von Jaffe und Shewmon (6). Die isotherme Selbst- und Fremddiffusion, deren Daten zu weiteren Betrachtungen benötigt werden, sind in Kupfer mit am besten und zahlreichsten bekannt.

Der Zusammenhang zwischen Transportwärme und Ladungszustand des Fremdatoms kann deutlicher hervortreten, wenn das Grundmetall eine sehr geringe Eigentransportwärme besitzt, so daß das Basisgitter als in Ruhe befindlich angesehen werden kann. Die Messungen der Eigentransportwärme des Kupfers, die erheblich um den Betrag von 0 kcal/mol in positiver und negativer Richtung differieren, lassen vermuten, daß der wirkliche Wert sehr dicht bei 0 kcal/mol liegt.

Die Leitisotope zur radioaktiven Markierung müssen folgende Bedingungen erfüllen: gut meßbare Energie der radioaktiven Strahlung, genügend lange Halbwertszeit, hohe spezifische Aktivität, um der Voraussetzung der verdünnten Legierung auch bei kurzer Aktivitätsmeßzeit Genüge zu tun, und gute Löslichkeit in Kupfer im Bereich weniger Gewichtsprocente. Der Dampfdruck der Spurenmetalle muß so niedrig liegen, daß bis zum Schmelzpunkt des Kupfers nur geringe Verdampfung erfolgt.

Tabelle 1 zeigt die ausgewählten Spurenelemente und ihre entsprechenden Isotope.

#### 4.2. Die Probenherstellung

Als Grundmetall wurde 99,999 % reines Kupfer der Firma Koch-Light Laboratories Ltd., Colnbrook, England, zur Markierung wurden ebenso reine Metalle derselben Firma und der Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar, mit einem Reinheitsgrad von 99,999 - 99,9999 % verwendet.

Die Herstellung der radioaktiven Nuklide erfolgte über  $(n, \gamma)$ -Reaktionen durch Bestrahlung der Spurenmetalle im FR2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe bei einem maximalen Fluß von  $9 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ . Die Bestrahlungsdauer wurde so gewählt, daß die gebildete Aktivität ausreichte, bei der Auswertung eines Diffusionsversuches in einer Schicht von ungefähr  $1/20 \text{ mm}$  Dicke  $1-2 \cdot 10^4 \text{ Ipm}$  zu registrieren. Bei dem  $\beta^-$ -emittierenden Ni-Isotop war die Zählrate infolge der Eigenabsorption der Proben-schichten geringer.

Homogene Legierungen wurden durch Mischen des Kupfers und des Fremdmetalls in einem rotierenden Graphit- oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel (für Ni wegen eventueller Karbidbildung) unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Die Dauer der Mischung lag zwischen zwei und zwanzig Stunden. Die Proben wurden anschließend zu Zylindern von 6 mm Durchmesser und 20-40 mm Länge umgeschmolzen. Die Homogenität der Legierungen wurde durch Zerschneiden der Zylinder und Messen der Aktivität an verschiedenen Stellen geprüft. Der prozentuale Fehler des Mittelwertes der Konzentration war bis auf Nickel ( $\pm 2 \%$ ) bei allen Nukliden wesentlich kleiner als  $\pm 1 \%$ . Die Konzentration der Spurenmetalle war so gering, daß ihre Löslichkeit in Kupfer im Temperaturbereich um  $1000^\circ \text{C}$  nicht überschritten wurde. Das Gewichtsverhältnis des Fremdmetalls (aktiv+inaktiv) zum Kupfer betrug für die einzelnen Elemente (in Klammern die erreichte Homogenität): Co:  $\approx 5 \cdot 10^{-5}$  ( $\pm 0,3 \%$ ); Ni:  $\approx 10^{-3}$  ( $\pm 2 \%$ ); Ag:  $\approx 2 \cdot 10^{-5}$  ( $\pm 0,5 \%$ ); In:  $\approx 3 \cdot 10^{-5}$  ( $\pm 0,3 \%$ ) (TL:  $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  ( $\pm 0,9 \%$ )); Sn:  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  ( $\pm 0,3 \%$ ) und Sb:  $\approx 2 \cdot 10^{-5}$  ( $\pm 0,5 \%$ ). Damit war auch die Bedingung der verdünnten Legierung erfüllt.

Wegen des relativ hohen Dampfdruckes des Tl mußte die Legierung Cu-Tl in einer verschmolzenen Quarzkapsel unter Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) hergestellt werden.

#### 4.3. Die Versuchsanordnung

Abbildung 1 zeigt in schematischer Darstellung eine der beiden Versuchsanordnungen mit der Anordnung der Probe.

Die zum Erhitzen nötige Energie liefert ein Hochfrequenzgenerator HG8 der Firma EMI, Hirschhorn, mit einer Maximalleistung von 8 kW. Diese wird über eine wassergekühlte Kupferspule durch Induktion auf einen Tantalblock von ungefähr 20 mm Durchmesser und 50 mm Länge übertragen. Der Block dient als Wärmequelle für den gewünschten Energiestrom, der durch die Kupferprobe, ein Stahlplättchen (1 mm dick, 10 mm Durchmesser), einen Kupferzylinder (20 mm lang, 10 mm Durchmesser) und einen Stahlzylinder (27 mm lang, 10 mm Durchmesser) in eine wassergekühlte Kupferplatte fließt. Kupfer- und Stahlzylinder sind mit der Kupferplatte verschraubt. Diese ist zur Justierung durch sechs Schrauben in jeder Richtung (3 in horizontaler, 3 in vertikaler) auf einem Schemel zu bewegen, der seinerseits über Kugelbuchsen in vertikaler Richtung geführt wird. Durch eine solche Anordnung können die beiden Flächen, zwischen denen die Probe durch das Gewicht der Kupferplatte arretiert ist, exakt planparallel zueinander eingestellt werden. Alle Wärmeübergangsflächen sind plan geschliffen. Die von dem Tantalblock ausgehende Strahlungsenergie wird durch eine ihn umgebende Wasserkühlung abgeführt. Strahlenschutzschilder aus Wolfram um die Probe und die wärmeableitenden Teile sollen Wärmeverluste durch Strahlung reduzieren.

Der gesamte Komplex befindet sich in einer Vakuumanlage, die aus einer Edelstahlgrundplatte von 50 cm Durchmesser und einer Glasglocke von ca. 65 l Volumen besteht. Sie kann über ein Nadelventil mit Schutzgas gefüllt werden und ist über ein Plattenventil mit einem Säulenpumpstand Leybold PD121 verbunden.

Die zweite Apparatur hat im Prinzip den gleichen Aufbau. Der wesentliche Unterschied liegt darin, daß der Tantalblock durch die Strahlung eines durch Stromdurchgang direkt erhitzten, maschenförmigen Wolfram-Elementes der Firma La Continentale S.A., Luxemburg, aufgeheizt wird. Die Energie liefert ein Hochstromtransformator. Eine Leistung von ungefähr 2 kW (4 V) ist erforderlich, damit das Element eine Temperatur von ca. 2000 °C erreicht. Diese Apparatur ist wegen ihrer langen Aufheizzeit mehr für die Versuche geeignet, die mehrere Wochen laufen, während die Hochfrequenz-

apparatur in kurzer Zeit die Meßtemperatur erreicht hat und damit für Versuche, die nur einige Tage dauern, vorzuziehen ist.

Die bei den Versuchen in beiden Apparaturen an den Proben entstandenen Temperaturgradienten liegen zwischen 80 und 300 °C/cm, in manchen Fällen bis 400 °C/cm. Durch Abänderung der Wärmeableitung zur kalten Seite, z.B. zusätzliche Stahlscheiben zwischen Probe und Kupferzylinder, sind sie in Grenzen zu variieren.

#### 4.4. Temperaturmessung und -kontrolle

Für die quantitative Auswertung des Konzentrationsprofils eines Spurenelementes in der Probe ist eine genaue Bestimmung der Temperatur der heißen und der kalten Seite wichtig. Wegen der starken Legierungsbildung der üblichen Thermoelemente (z.B. Pt/PtRh) mit der Probe bei den Versuchstemperaturen wird die Thermospannung zwischen der Probe und den Wolframplättchen (Abbildung 1), deren Bedeutung später erklärt wird, zur Temperaturmessung und -regelung herangezogen. Dazu werden über beide Endflächen der Probe Cu-W-Thermoelemente gelegt, deren Schenkel eine Drahtstärke von 0,1 mm haben. Alle Thermospannungen werden mit einem technischen Kompensator mit Lichtmarken-Spiegelgalvanometer der Gebr. Ruhstrat, Göttingen, gemessen. Vergleichslötstellen liegen bei der Temperatur des Eisenschmelzpunktes. Parallel zur Messung sind die Temperaturen der meisten Versuche über einen Kompensationsschreiber, einen Philips-Sechsfarben-Punktendrucker TEU 72 ko, aufgezeichnet worden, um eventuell auftretende Unregelmäßigkeiten im Temperaturverlauf erkennen zu können.

Da die Thermospannungen des Elementes Cu-W in der Literatur unbekannt sind, muß eine Bestimmung durchgeführt werden. Ihr Verlauf mit der Temperatur wird durch Vergleich mit den bekannten Werten eines Pt-PtRh-Elementes ermittelt. Er ist linear im untersuchten Temperaturbereich von 900-1050 °C. Daher genügt eine Absoluteichung durch Aufnahme der Abkühlkurve von Silber (960,8 °C  $\hat{=}$  8,382 mV), so daß die Beziehung der Thermospannung E als Funktion der Temperatur für das Cu/W-Thermoelement lautet:

$$E/\text{mV} = 0,01282 (T/^\circ\text{C}) - 3,93.$$

Zusätzliche Thermokräfte infolge Inhomogenitäten der W-Plättchen und der Drähte sind nach Messungen von Biermann et al. (12) nur in der Größenordnung von 0,1 %.

Die Hochfrequenzapparatur war mit einer elektronischen Regelung ausgerüstet, um möglichst konstante Temperaturgradienten zu erzielen. Zur Regelung wurde das Thermoelement der oberen Temperatur verwendet, dessen Spannungsanzeige über einen Thermospannungsverstärker (Lieferfirma Pietzsch, Karlsruhe), der die Thermospannung bis zu 150 V verstärkte, den Eingang des Hochfrequenzgenerators steuerte. Dadurch konnte die obere Temperatur bei ungefähr 1000 °C auf  $\pm 1$  °C konstant gehalten werden, was einer mittleren Temperaturschwankung von annähernd 0,1 % gleichkommt. Eine größere Abweichung ergab eine manchmal auftretende Verschiebung der unteren Temperatur, die über längere Zeit bis zu maximal 2 °C sowohl zu höherer als auch niedrigerer Temperatur betragen konnte. Diese Temperaturwanderung änderte die Größe des Temperaturgefälles an der Probe im ungünstigsten Fall bis zu 10 %.

Die zweite Apparatur hatte einen elektronischen Spannungskonstanthalter zur Stabilisierung der effektiven Netzspannung auf 0,1 % vorgeschaltet (Philips PE 1002, 4/2 kVA). Trotzdem waren maximale Schwankungen der Temperatur von  $\pm 10$  °C nicht zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde nur der Cu-Ni-Versuch mit der Apparatur durchgeführt. Hierbei wurden W<sub>3</sub>%Re/W<sub>25</sub>%Re-Thermoelemente zur Temperaturanzeige verwendet.

Für den Fall eines konstanten Temperaturgradienten kann die Konzentration des Spurenmetalls als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt werden. Abweichungen von der Linearität der Abhängigkeit  $T = f(x)$ , wobei  $x$  die Entfernung längs der Probenachse bedeutet, können durch die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung des Kupfers, infolge eines Wärmeabflusses durch die Schenkel der Thermoelemente, durch Strahlungsverluste und durch Konvektion zustande kommen. Diese Einflüsse sind von Biermann et al. (12) als sehr gering abgeschätzt worden. Eine experimentelle Prüfung mit vier Meßpunkten durch Aufeinanderlegen dreier dünner Kupferscheiben ergab keine meßbaren Abweichungen.

#### 4.5. Der Versuchsverlauf

Die Transportwärmen werden aus der Gleichgewichtsverteilung der Fremdatome ermittelt. Die Dauer der Versuche muß mindestens so groß gewählt werden, daß der Verlauf des Konzentrationsprofils der Verunreinigungsatome von der Zeit unabhängig wird. Aus der Integration der Flußgleichung für das Spurenmetall folgt, daß die Differenz zwischen dem nach einer Zeit  $t$  erreichten und dem stationären Zustand gleich dem Exponentialausdruck  $\exp(-t/\theta)$  ist, wobei  $\theta = L^2/\pi^2 \cdot D_2$  eine charakteristische Zeit darstellt.  $L$  kennzeichnet die Länge der Probe,  $D_2$  den Diffusionskoeffizienten des Spurenmetalls bei der mittleren Versuchstemperatur. Zur Berechnung der Laufzeit eines Versuches nach diesem Gesetz ist somit die Kenntnis der isothermen Diffusion der Verunreinigungsmetalle in Kupfer nötig. Der Diffusionskoeffizient  $D_2$  wird dazu durch den Tracerdiffusionskoeffizienten ersetzt.

Die Diffusionsdaten von Co und Ni (43), Ag (44), Sn (45,46), Sb (47) und Tl (48) sind in der Literatur vorhanden, sie fehlen für In. Nach einer empirisch ermittelten Gleichung von Ohh (49) läßt sich der Diffusionskoeffizient des In in Kupfer am Schmelzpunkt des Kupfers berechnen. Sein Wert beträgt  $D^+ = 3,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Aktivierungsenergie wird zu 43,8 kcal/mol angenommen. Diese Annahme ist nach der Theorie von Lazarus und Le Claire (44,35) vernünftig, wenn die Aktivierungsenergien der im periodischen System links und rechts von In stehenden Elemente zur Interpolation verwendet werden. Entsprechend der Arrhenius-Gleichung  $D^+ = A_2 \exp(-Q/RT)$  wird  $A_2 = 0,37 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Die ersten Proben hatten eine Länge von 2 mm. Daraus resultierten zu große Versuchszeiten, die vor allem für die langsamer diffundierenden Isotope Co-60 und Ni-63 praktisch nicht zu realisieren waren. Deshalb wurde die Probenlänge auf ca. 1,2-1 mm reduziert. Der Durchmesser aller Proben betrug ungefähr 5 mm. Bei dieser Länge war der Aufbau der Versuche noch gut möglich, die Versuchszeiten betragen bei den schneller diffundierenden Isotopen des Sb, Sn, In (Tl) und Ag mehrere Tage, des Co und Ni noch mehrere Wochen. Bei ersteren wurde das Gleichgewicht im allgemeinen vollständig erreicht (bis auf weniger als 1 %), bei letzteren sehr unterschiedlich bis auf 10-20 %. Die Tabellen 2-5 ent-

halten die geometrischen Daten der Proben und Bedingungen aller erfolgreichen Versuche.

Aus der Abbildung 1 ist die Lage der Probe in der Apparatur zu erkennen. Zwischen dem Tantalblock und der Probe einerseits und der Probe und dem Stahlplättchen andererseits befanden sich je zwei Wolframscheiben von 0,05 mm Dicke. Die beiden Plättchen, die Berührung mit der Probe hatten, dienten dazu, den Verlust der Tracerelemente infolge Diffusion durch die Grenzflächen zu vermeiden. Die anderen beiden Wolframplättchen sollten ein Verschweißen der Proben mit dem folgenden Material Tantal oder Eisen verhindern. Eine Verschweißung mit dem Tantalblock wurde dadurch sicher vermieden.

Um den Einfluß der Konvektion auf den Temperaturgradienten niedrig zu halten, wurden die Apparaturen während des Versuches mit reinem Argon bis zu einem Druck von 360 bzw. 400 Torr gefüllt.

Aus abgebrochenen Versuchen - anfangs rissen häufig die dünnen Kupferschenkel der Thermoelemente - war zu ersehen, daß infolge des Gewichtes der gekühlten Kupferplatte bis zum Erreichen der Solltemperatur ein guter Wärmekontakt zwischen allen Übergangsf lächen hergestellt war.

Die Thermodiffusion eines jeden Spurenelementes wurde bei verschiedenen mittleren Temperaturen untersucht, um eventuell eine Temperaturabhängigkeit der Transportwärme erkennen zu können. Dabei wurden die Temperaturen möglichst so gewählt, daß sie einen Abstand voneinander hatten, der ungefähr der Größe der Temperaturdifferenz an einer Probe entsprach. Wenn die Transportwärme aus der Steigung der Geraden  $\log c_2/c_1 = f(1/T)$  als konstanter Wert ermittelt werden sollte, hätte in Intervallen, die diese Temperaturdifferenz stark unterschritten, keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden können.

In bezug auf die in den Tabellen 2-5 angeführten Versuche müssen folgende Besonderheiten festgehalten werden. Von den drei mit Co begonnenen Experimenten (Tabelle 5) erreichten aus technischen Gründen nur zwei den stationären Zustand so weit, daß eine exakte Auswertung möglich war. Bei dem Versuch Nr. 2 der Thermodiffusion von Ag war eine fortlaufende Wanderung der niedrigen Temperatur nicht zu verhindern, so daß sich kein konstanter Temperaturgradient einstellen konnte. Zwei Versuche mit In

(Nr. 2 und Nr. 3) wurden relativ weit entfernt vom Gleichgewicht durch einen Thermoelementbruch und den Ausfall des Hochfrequenzgenerators vorzeitig beendet.

Auffallend ist bei einigen Versuchen mit In, Sn und Sb der im Vergleich zu den übrigen Experimenten stark unterschiedliche Temperaturgradient, obwohl die Versuchsanordnung gleichgeblieben war (für Sb nur bei den Versuchen Nr. 3, 4, 6, 7).

#### 4.6. Die Aufarbeitung der Proben (Zerschneidetechnik)

Nach dem Versuch konnten die Proben vorsichtig von der Cu-Fe-Wärmeab-  
leitung gelöst werden. Eine sorgfältige Längenmessung ergab eine geringe  
Stauchung der Probe während des Versuches. Diese Quetschung fand nur  
im Anfangsstadium des Versuchsablaufs bis zum Erreichen der Solltempe-  
ratur statt, so daß die nach dem Versuch gemessene Länge für den  
registrierten Temperaturgradienten maßgebend war. Die Parallelität der  
Probenendflächen sollte durch die Führung des Schemels in Kugelbuchsen  
erhalten geblieben sein. Eine Nachmessung auf 0,01 mm bestätigte dies.

Die Proben wurden dann auf ungefähr  $\frac{3}{4}$  ihres ursprünglichen Durch-  
messers abgedreht (zwischen 3,8 und 4 mm), um den Einfluß von Rand-  
effekten weitgehend auszuschalten (z.B. Verdampfung des Spurenelementes  
aus den äußeren Schichten der Mantelfläche, Auftreten eines radialen  
Temperaturgradienten in den Randzonen). Anschließend wurden die Proben  
senkrecht zur Zylinderachse in ungefähr 18-20 Schichten geteilt, deren  
Dicke 0,05-0,1 mm betrug. Dabei wurden zwei Verfahren angewandt. Einmal  
wurden die Probenschichten auf einer Drehbank abgedreht und die Dreh-  
späne pro Fraktion gesammelt. Diese Art des Zerschneidens war wegen  
leicht möglicher Verluste der sehr dünnen Drehspäne unbefriedigend,  
weil sie zu großen Fehlern in den Transportwärmern führte, wie bei  
einigen Cu-Sb-Versuchen in Tabelle 6 und in Abbildung 2 zu erkennen ist.  
Deshalb wurden bei dem zweiten Verfahren die Proben der weiteren Ver-  
suche konzentrisch in einen dünnwandigen Al-Zylinder geklebt und die  
einzelnen Schichten auf der Drehbank mit einem harten Stahl abgeschert.  
Die Ringe aus Al und Kleber und die Probenscheiben waren sauber zu  
trennen, so daß leicht ellipsenförmige identische Probenschichten übrig-

blieben. Die wesentlich geringere Streuung der Meßpunkte zeigt Abbildung 3, ebenfalls für einen Versuch mit Sb.

Die Fraktionen wurden auf einer Mikrowaage (Mettler) mit einer Ungenauigkeit von  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  g gewogen. Die Dicke jeder Schicht konnte somit aus ihrem Gewicht berechnet werden. Die Summe aller Schichtdicken war immer um einige Prozent kleiner als die gemessene Länge der Probe.

#### 4.7. Die Messung der Aktivität

Die einzelnen Schichten wurden auf selbstklebender Folie markiert, um bei der Bestimmung der Aktivität Einflüsse der Geometrie auszuschalten. Dies war vor allem für das  $\beta^-$ -emittierende Isotop Ni-63 erforderlich. Eine vollständige Meßreihe umfaßte die Ermittlung der Aktivität der Schichten der Versuchsprobe und der Blindprobe.

Als Zählsonden standen für die  $\gamma$ -Strahler ein NaJ(Tl)-Szintillations-Bohrlochkristall von 3,5·2,5 Zoll<sup>2</sup>, für die  $\beta^-$ -Strahler ein endfensterloses CH<sub>4</sub>-Durchflußzählrohr zur Verfügung, die jeweils an ein Kernstrahlungsmeßgerät der Firma Telefunken angeschlossen wurden.

Laufende Kontrolle des Zählgerätes mit Standardpräparaten der Isotope Cs-137 für die  $\gamma$ -Strahlung und Bk-249 für die  $\beta^-$ -Strahlung war erforderlich. Die Ungenauigkeit der Aktivitätsbestimmung überschritt  $\pm 1$  % bei der Messung der  $\gamma$ -Strahlung nicht, lag bei der  $\beta^-$ -Zählung infolge der geringen Impulsrate aber bei einigen Prozent.

## 5. ERGEBNISSE

### 5.1. Die Aufnahme des Konzentrationsprofils

Experimentell wird die Abhängigkeit der Konzentration  $c_2$  der Verunreinigungsatome von der Entfernung  $x$  über die gesamte Probenlänge ermittelt. Es wird festgelegt, daß  $x = 0$  die heiße Temperaturmeßstelle kennzeichnet. Da ein konstanter Temperaturgradient angenommen werden darf, besteht direkte Proportionalität zwischen der Entfernung  $x$  und der Temperatur  $T$ .

Entsprechend der Gleichung (3.16) soll die Darstellung des Logarithmus der Konzentration in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur eine Gerade ergeben. Diese Bedingung ist in allen Versuchen wegen der mehr oder weniger vollständigen Ausbildung des stationären Zustandes erfüllt.

Die Tatsache, daß einige Probenschichten sowohl an der heißen als auch an der kalten Seite der Probe noch Wolfram enthalten, zeigt sich in dem Diagramm  $\log c_2/\bar{c}_2 = f(1/T)$  dadurch, daß die entsprechenden Konzentrationswerte unterhalb der Geraden liegen. Die Korrektur dieser Werte, d.h. die Trennung von Wolfram und Kupfer, wird nach folgendem Verfahren unter der Voraussetzung der Linearität der Beziehung  $\log c_2/\bar{c}_2 = f(\Delta G)$  durchgeführt. Der Logarithmus der Konzentration der Proben, die kein Wolfram enthalten, wird als Funktion des Gewichtes  $\Delta G$  der Probenscheiben aufgetragen. Die Gerade wird extrapoliert auf die Gewichte der Schichten mit Wolfram, und mit den abzulesenden Konzentrationswerten und den gemessenen Aktivitäten wird das wirkliche Gewicht des Kupfers der Randschichten berechnet. Nur bei der ersten und letzten Schicht mußte für den Fall, daß zuviel Wolfram der Plättchen vorhanden war, der Vorgang wiederholt werden, weil sich zu große Unterschiede außerhalb der zulässigen Abweichung zwischen den alten und den neuen Gewichten ergaben. Aus den endgültigen Gewichten und dem bekannten Durchmesser der Probe konnte dann die Dicke der Randschichten ermittelt werden.

Alle Konzentrationswerte wurden auf eine konstante Konzentration  $\bar{c}_2$  bezogen.  $\bar{c}_2$  war die Ausgangskonzentration des Spurenmetalls in der homogenen Legierung und wurde aus einer Blindprobe ermittelt, die nicht dem Temperaturgradienten unterlag.

Darstellungen einiger Konzentrationsprofile  $\log c_2/\bar{c}_2 = f(1/T)$  zeigen die Abbildungen 2-8. Die Endpunkte der gestrichelten Linien entsprechen den Temperaturen der heißen und kalten Endflächen der Proben während des Versuchs. Materialverluste vor der Wägung und in geringerem Maße Fehler der Wägung und der Aktivitätsbestimmung können für die Differenz der berechneten und gemessenen Probenlänge verantwortlich sein.

### 5.2. Die Berechnung der Transportwärmen

Aus den Werten  $\log(c_2/\bar{c}_2)$  und  $(1/T)$  jeder Schicht einer Probe wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Steigung der Geraden und deren mittlerer Fehler berechnet. Die Multiplikation mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R$  ergibt gemäß den Gleichungen (3.16) und (3.17) die gemessene Transportwärme  $Q_2^{++}$  in cal/mol. Eine Anreicherung der Fremdatome an der heißen Seite der Probe entspricht einer negativen Transportwärme, an der kalten Seite einem positiven Wert. Die ermittelten Transportwärmen sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt.  $\bar{T}$  kennzeichnet die mittlere Temperatur  $(T_h + T_k)/2$ , bei der die Transportwärme gemessen worden ist.

Einige Transportwärmen in den Tabellen sind in Klammern gesetzt, weil sie in der entsprechenden Versuchsreihe in keiner Übereinstimmung mit den übrigen Werten stehen. Die Gründe dafür sind die folgenden.

Im ersten Versuch mit Co wurden nur ungefähr 60 % des Gleichgewichts erreicht. Der aus dem Anstieg des Konzentrationsprofils an der heißen Seite ermittelte Wert von -6 kcal/mol stellt somit einen Minimalwert von  $Q_2^{++}$  dar. Eine grobe Abschätzung aufgrund dieses Betrages würde im stationären Zustand für  $Q_2^{++} \approx -10$  kcal/mol ergeben. Dieser Wert erscheint im Hinblick auf die anderen beiden Ergebnisse vernünftig.

Die untere Temperatur war im zweiten Versuch mit Ag nicht konstant zu halten. Für die Auswertung wurde ein mittlerer Temperaturgradient gebildet, der aber für die Anordnung offensichtlich zu klein ist. Infolgedessen ergab sich ein zu großer Wert der Transportwärme, der trotzdem qualitativ gut mit den anderen Werten übereinstimmt.

Der Vergleich der Transportwärmen für In, Sn und Sb mit den zugehörigen

Versuchsdaten zeigt eine auffallende Kopplung der eingeklammerten Werte der Transportwärmern mit den Temperaturgradienten. Die Anordnungen der Versuche waren identisch. Kleine Temperaturgradienten korrespondieren mit einem zu großen Wert  $Q_2^{++}$  und umgekehrt. Da die Transportwärme sich umgekehrt proportional zum Temperaturgradienten verhält, liegt die Vermutung nahe, daß in diesen Fällen falsche Temperaturen registriert worden sind. Die Begründung dieser Annahme konnte experimentell gefunden werden, indem die Temperaturen  $T_h$  und  $T_k$  gleichzeitig auf eine andere Art gemessen wurden. Dabei diente als negativer Schenkel des Thermoelementes ein Cu-Draht, der am Umfang der Probe befestigt war, so daß die Thermospannungen zwischen diesem Draht und den Wolframplättchen gemessen wurden. Bei dem Versuch, dessen Temperaturgradient der üblichen Versuchsanordnung entsprach, wurde dieser durch die zweite Temperaturmessung bestätigt. Sowohl die niedrige als auch die hohe Temperatur wichen von den wirklichen Temperaturen ab, weil sie die etwas geringeren Randtemperaturen der Probe darstellten. Die eingeklammerten Werte sollen deshalb aus der weiteren Betrachtung ausscheiden.

Der große mittlere Fehler der Transportwärme des Versuches mit Ni hat zwei Ursachen: Zum einen ist infolge der geringen Energie der  $\beta^-$ -Strahlung die Selbstabsorption innerhalb der Proben so groß, daß generell nur eine geringe Impulsrate zu messen ist, zum anderen sind beim Zerschneiden der Probe Schichten sehr unterschiedlicher Dicke zustande gekommen. Der hierdurch auftretende Fehler ist erheblich.

Da die isotherme Diffusion des Tl bekannt, des In aber unbekannt ist, wurde versucht, Tl trotz seines hohen Dampfdrucks als Spurenmetall zu verwenden. Das Ergebnis des einzigen Experiments war eindeutig negativ. Tl verdampfte so stark, daß nur noch ungefähr 2 % der ursprünglichen Aktivität nach der Diffusion vorhanden waren. Der berechnete  $Q_2^{++}$ -Wert von  $\approx + 20$  kcal/mol ist infolge der Streuung der Aktivität mit einem mittleren Fehler behaftet, der ihn selbst in Frage stellt. Außerdem kann die Anreicherung des Tl an der kalten Seite infolge der erhöhten Verdampfung an der heißen Seite vorgetäuscht sein. Über die Thermodiffusion des Tl ist deshalb keine Aussage möglich.

### 5.3. Fehlerbetrachtung

Aus der Gleichung (3.16) geht hervor, welche mit Fehlern behafteten Größen die Genauigkeit der Transportwärme  $Q_2^{++}$  beeinflussen. Die Meßfehler der Temperatur und der Konzentration ergeben den durch die Ausgleichsrechnung bestimmten mittleren Fehler der Transportwärme. Die Unterschiede in der Genauigkeit sind auf Temperatureinflüsse (hauptsächlich die zeitliche Wanderung der tiefen Temperatur, die verschieden stark auftrat) und äußere Einflüsse auf die Mikrowaage zurückzuführen. Die Zählgenauigkeit des Kernstrahlungsmeßgerätes war gut konstant zu halten.

Unberücksichtigt geblieben ist der Fehler in der Konzentration, der dadurch entsteht, daß der stationäre Zustand nicht vollständig erreicht wird. Dieser Fehler kann nur positiv sein und damit die gemessenen Transportwärmern nur vergrößern. Er läßt sich nach der folgenden Gleichung abschätzen:

$$\frac{c_2(x,t) - c_2(x,\infty)}{c_2(x,0) - c_2(x,\infty)} = \exp\left(-\frac{\pi^2 D_2 t}{L^2}\right).$$

Diese Korrektur der Transportwärme erübrigt sich bei den Versuchen mit Sn und Sb, weil sich dort das Gleichgewicht nahezu eingestellt hat. Sie ist bei Versuchen mit Co, Ni, In und Ag eingeführt worden, wenn der stationäre Zustand noch nicht erreicht war.

## 6. DISKUSSION

### 6.1. Die Temperaturabhängigkeit der Transportwärme

Hauptsächlich die Experimente mit den Verunreinigungen In, Sn und Sb, deren Diffusion wesentlich schneller als die Selbstdiffusion des Kupfers erfolgt, hätten Aufschluß über die Temperaturabhängigkeit der Transportwärme geben können. Wie aus den Tabellen 6 und 7 zu erkennen ist, zeigt die Transportwärme der einzelnen Verunreinigungen weder eine stetige Zu- noch Abnahme mit der Temperatur. Infolge der relativ engen Fehlergrenzen hätte sich ein Gang der Transportwärmern mit der Temperatur ergeben müssen, wenn die Temperaturabhängigkeit entsprechend stark wäre.

Aus den Messungen kann somit nur gefolgert werden, daß die Transportwärme dieser Verunreinigungen entweder temperaturunabhängig oder nur eine sehr schwache Funktion der Temperatur ist, da die Meßgenauigkeit für eine sichere experimentelle Entscheidung nicht ausreicht. Eine schwache Temperaturabhängigkeit entspricht den Vorstellungen von Heitkamp, nach denen nur zwei Anteile, der Entropie- und der Elektronenanteil, die Temperaturabhängigkeit der Transportwärme verursachen. Da beide in erster Näherung nur linear mit der Temperatur zunehmen (der Entropieanteil enthält zusätzlich die durch den Logarithmus abgeschwächte Temperaturabhängigkeit der relativen Schwingungsfrequenz der Verunreinigungen  $\nu_2/\nu_0$ ), ist es im Rahmen der Meßgenauigkeit dieser Versuche tatsächlich ausgeschlossen, die Abhängigkeit der Transportwärme von der Temperatur in so geringen Temperaturabständen experimentell nachzuweisen. Die Temperaturintervalle müßten so groß werden, daß daraus wiederum schwer zu realisierende Versuchszeiten resultierten. Deshalb ist es sinnvoll, für die weiteren Betrachtungen vorerst die Mittelwerte der gemessenen Transportwärmern  $\overline{Q_2^{++}}$  der einzelnen Versuchsreihen zu verwenden. Sie werden damit als temperaturunabhängig innerhalb der Meßgenauigkeit angenommen.

## 6.2. Qualitative Betrachtungen der Ergebnisse

Die Spurenelemente sind so gewählt worden, daß die Differenz  $Z$  ihrer Ladungszahlen und der des Kupfers die Werte  $(-2)$ ,  $(-1)$ ,  $0$ ,  $+2$ ,  $+3$  und  $+4$  annimmt, d.h. die Elemente stehen in verschiedenen Gruppen des periodischen Systems. Die Ergebnisse der Thermodiffusionsmessungen zeigen, daß alle Verunreinigungen sich an der heißen Seite anreichern. Ein näherer Vergleich der Beträge  $Q_2^{++'}$  für Ag, In, Sn und Sb führt zu dem Schluß, daß der Absolutbetrag  $|Q_2^{++'}|$  mit steigendem  $Z$  zunimmt oder die Transportwärmern  $Q_2^{++'}$  negativer werden. Nach der Theorie von Lazarus (44) und Le Claire (35) existiert eine Relation zwischen der Aktivierungsenergie  $Q$  und der effektiven Ladungszahl  $Z$ . Aus beiden Beziehungen, der Abhängigkeit der Transportwärme und der Aktivierungsenergie von  $Z$ , folgt, daß ein Zusammenhang zwischen den Transportwärmern und den Aktivierungsenergien der isothermen Verunreinigungsdiffusion bestehen muß. In der Abbildung 9 sind die Transportwärmern der Verunreinigungen als Funktion der aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergien dargestellt ( $Q$  für Sn und In abgeschätzt). Für Sb, Sn, In und Ag gilt die Aussage, daß die Transportwärme mit zunehmender Aktivierungsenergie positiver wird. Völlig außerhalb dieser Relation liegen die Werte für Co und Ni. Eine Extrapolation der Geraden bis zu den entsprechenden Aktivierungsenergien ergäbe Transportwärmern in der Größenordnung von  $\approx +20$  kcal/mol für Co und  $\approx +30$  kcal/mol für Ni. Diese Werte würden nicht nur einen sehr hohen Betrag für  $Q_2^{++'}$  und damit eine sehr große Entmischung der beiden Komponenten kennzeichnen, sondern auch eine Umkehrung des gemessenen Effektes verlangen.

Jaffe und Shewmon (6) haben die Thermodiffusion der Verunreinigungen Ge, Ag, Au und Co in Kupfer gemessen. Sie stellten ebenso wie Winter und Drickamer (11) für die Thermodiffusion von Ag, Tl und In in Zink positiver werdende Transportwärmern mit zunehmender Aktivierungsenergie der isothermen Verunreinigungsdiffusion fest. Dennoch bestehen zwischen den Werten von Jaffe und Shewmon und den hier gemessenen Transportwärmern erhebliche Differenzen. Wie in der Abbildung 9 zu erkennen ist, unterscheiden sich die direkt vergleichbaren Transportwärmern für Ag und Co (sie sind bei annähernd gleichen Temperaturen gemessen).  $|Q_2^{++'}|$  des Ag ist ungefähr 3 mal kleiner als der Wert der anderen Autoren ( $-1,5$  kcal/mol gegenüber  $-4,8$  kcal/mol),  $|Q_2^{++'}|$  des Co ist ungefähr 3 mal größer

(-12,6 kcal/mol gegenüber +4 kcal/mol). Der Effekt der Thermodiffusion des Ag verläuft in gleicher Richtung, der des Co in entgegengesetzter.

Aus Gleichung (3.17) ist zu ersehen, daß die gemessene Transportwärme  $Q_2^{+++}$  (im Endpunktsystem) sich zusammensetzt nach

$$Q_2^{+++} = (Q_2^+ - H_{2f}) - \frac{D_o}{D_2} (Q_o^+ - H_{of}) = Q_2^{++} - \frac{D_o}{D_2} Q_o^{++} .$$

Die Transportwärme  $Q_2^{++}$  einer Verunreinigung wird danach nicht exakt durch die experimentelle Gleichgewichtsverteilung der Konzentration angegeben. Sie wird durch die Bewegung der Grundgitteratome beeinflusst, die sich durch den Term  $(D_o/D_2) \cdot (Q_o^+ - H_{of})$  ausdrückt.  $Q_2^{++}$  reflektiert die Thermodiffusion der Verunreinigungsatome in bezug auf die Bewegung der Matrixatome (also in bezug auf das Gittersystem), während  $Q_2^{+++}$  den Thermotransport der Verunreinigungen nur unter der Bedingung wiedergibt, daß die Gitteratome keinen Transport erfahren (Gittersystem = Endpunktsystem). Wird nach den Messungen von Adda et al. und den Berechnungen von Huntington die Eigentransportwärme des Kupfers  $Q_o^{++}$  Null gesetzt, gilt  $Q_2^{+++} = Q_2^{++}$  ( $Q_o^{++} = 0$  kcal/mol folgt auch aus den eigenen Messungen, wie in Abschnitt 6.4. noch gezeigt wird). Die Mittelwerte der Transportwärmern  $Q_2^{++}$  sind in Tabelle 8 gemeinsam mit den vergleichbaren Werten für Ag und Co von Jaffe und Shewmon aufgeführt. Diese Autoren haben für die Transportwärme  $Q_2^{++}$  des Ag und Co -7,0 kcal/mol und -9,7 kcal/mol erhalten. Im Gittersystem ist somit auch die Transportwärme des Co negativ, d.h. relativ zum Gitter reichert sich Co (wie Ag) übereinstimmend mit den Messungen dieser Arbeit im Bereich höherer Temperaturen an. Der Grund für die scheinbare Umkehrung der Richtung des Transportes liegt in der von Jaffe und Shewmon festgestellten Eigenbewegung des Cu-Gitters, die durch die Transportwärme  $Q_o^{++} = -7,2$  kcal/mol belegt wird. Die Co-Atome bleiben relativ zum Gitter hinter den schneller diffundierenden Cu-Atomen zurück ( $D_{Co} < D_{Cu}$ ), die sich an der heißen Seite anreichern. Hier werden Gitterebenen der Matrix neu aufgebaut, an der kalten Seite werden solche abgebaut. Da diese Wanderung der Cu-Atome mit der verwendeten Methode der radioaktiven Markierung der Spurenmetalle nicht feststellbar ist, wird nur scheinbar eine erhöhte bzw. verringerte Konzentration des Co an der kalten bzw. heißen Seite registriert. Die Größe des Thermo-

diffusionseffektes des Co wird jetzt in beiden Messungen vergleichbar, während der Unterschied der Transportwärmern des Ag noch zugenommen hat.

### 6.3. Deutung der Resultate mit den einfachen kinetischen Theorien

Die einfachen Theorien der Thermodiffusion (18-22) sind aus den Überlegungen von Wirtz hervorgegangen. Die Transportwärme  $Q_2^+$  ist gleich der transportierten Energie, d.h. nur die energetischen Zustände vor und nach dem Sprung sind berücksichtigt. Sie kann somit nicht den Beitrag aus der Wechselwirkung des Atoms mit seiner Umgebung während des Sprunges enthalten. Für die Betrachtungen in diesem Abschnitt soll die Transportwärme deshalb aus der Differenz der Gesamttransportwärme und des Elektronenanteils gebildet und mit  $\Delta Q_2^{++}$  bzw.  $\Delta Q_2^+$  bezeichnet werden. Somit ist entsprechend der Aussage dieser Theorien für einen Leerstellenmechanismus

$$\Delta Q_2^+ = \beta H_2$$

oder

$$\Delta Q_2^{++} = \Delta Q_2^+ - H_{2f} = \beta H_2 - H_{2f},$$

worin  $H_2$  die Aktivierungsenthalpie der Wanderung der Verunreinigungen bedeutet und  $H_{2f}$  als die Bildungsenthalpie der mit einem Fremdatom assoziierten Leerstellen in Kapitel 3, Gleichung (3.16) eingeführt worden ist. Der Faktor  $\beta$  ist hier im Unterschied zur Weverschen Nomenklatur (siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.2) gleich  $H_2^a/H_2$ .  $\beta$  ist gleich +1, wenn die gesamte Aktivierungsenthalpie zur Ablösung des Atoms vom augenblicklichen Gitterplatz benötigt wird. Dann lautet die Gleichung der Transportwärme:

$$\Delta Q_2^{++} = H_2 - H_{2f} \quad .$$

Aus der Differenzbildung mit der analogen Gleichung für die Eigentransportwärme des Grundgitters

$$\Delta Q_o^{++} = H_o - H_{of} \approx Q_o^{++}$$

folgt die Beziehung:

$$\Delta Q_2^{++} - \Delta Q_0^{++} = \Delta H_2 - \Delta H_{2f} .$$

$\Delta H_2 - \Delta H_{2f}$  ist nach der Theorie von Le Claire ein Teil der isothermen Aktivierungsenergie ( $\Delta Q = Q_2 - Q_0 = \Delta H_2 + \Delta H_{2f} - C$  mit  $C = R \ln f_2 / \partial(1/T)$ ). Wird wieder die Eigentransportwärme des Kupfers näherungsweise als Null angenommen, was auch die Zahlenwerte für  $H_0$  und  $H_{of}$  ergeben (der Elektronenanteil beträgt nach Gerl  $\approx -0,3$  kcal/mol bei  $1000^\circ\text{C}$ , so daß sich  $Q_0^{++}$  und  $\Delta Q_0^{++}$  vernachlässigbar wenig unterscheiden), beschreibt die letzte Gleichung den linearen Zusammenhang zwischen der Transportwärme und der Aktivierungsenergie der isothermen Verunreinigungsdiffusion, wie er schon empirisch gefunden worden ist (Abbildung 9).

Zur Darstellung der obigen Gleichung und zur Berechnung von  $\Delta Q_2^{++}$  (mit  $\Delta Q_0^{++} = 0$  kcal/mol) müssen die Wanderungs- und Bildungsenthalpien  $H_2$  und  $H_{2f}$  der Verunreinigungen bekannt sein. Ihre Bestimmung erfolgt nach Le Claire mit  $\Delta H_2 = H_2 - H_0$  und  $\Delta H_{2f} = H_{2f} - H_{of}$ . Die dort ermittelten Beträge für  $\Delta H_2$  und  $\Delta H_{2f}$  der Verunreinigungen mit positivem Z, gesondert berechnete Werte für die Verunreinigungen mit negativem, nicht ganzzahligem Z und die Leerstellenwanderungs- und -bildungsenthalpien des reinen Kupfers  $H_0 = 25$  kcal/mol (50) und  $H_{of} = 24,5$  kcal/mol (51,52) aus der Literatur werden dazu verwendet.  $H_{2f}$ ,  $H_2$  und die Transportwärmern  $\Delta Q_2^+$  sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Die Ergebnisse aller Verunreinigungen erfüllen die Theorie mit  $\Delta Q_2^+ \approx H_2$  oder  $\beta \approx +1$  recht gut, wenn einerseits die Fehler der Meßwerte und andererseits die Näherungen der Theorie nicht außer acht gelassen werden.

Die ausgezogene Gerade in Abbildung 10 gibt den Verlauf der Transportwärme  $\Delta Q_2^{++}$  nach der Gleichung  $\Delta Q_2^{++} = \Delta H_2 - \Delta H_{2f}$  wieder. Die mit den gemessenen Transportwärmern  $Q_2^{++}$  berechneten Werte für  $\Delta Q_2^{++}$  und die aus der isothermen Theorie übernommenen Werte für  $(\Delta H_2 - \Delta H_{2f})$  folgen ziemlich gut dieser Geraden, wie die Lage der Punkte in der Abbildung und die Beträge in Tabelle 8 zeigen. Infolge dieser Übereinstimmung kann festgestellt werden, daß die einfachen kinetischen Theorien die Transportwärme  $\Delta Q_2^{++}$  einer Verunreinigung in guter Näherung quantitativ wiedergeben können.

Im Unterschied zur Darstellung in Abbildung 9 lassen sich jetzt auch

die Transportwärmern  $\Delta Q_2^{++}$  des Co und Ni quantitativ einfügen. Bei diesen beiden Verunreinigungen sind im Vergleich zu den übrigen Fremdatomen die Elektronenanteile der Transportwärmern sehr viel größer als  $\Delta Q_2^{++}$ . Dadurch wird verständlich, daß ihre gesamten Transportwärmern aus der linearen Beziehung der Abbildung 9 herausfallen. Es sei darauf hingewiesen, daß die Transportwärme des Co im Rahmen dieser Überlegungen nur mit dem Elektronenanteil des Ni zu deuten ist, ein Umstand, der in Abschnitt 6.4. noch erläutert wird.

Die Werte  $\Delta Q_2^{++}$  nach den Messungen von Jaffe und Shewmon (gefüllte Kreise in Abbildung 10) sind mit der Eigentransportwärme des Kupfers  $Q_0^{++} = 0$  kcal/mol berechnet. Sie können, wie ihre Lage zeigt, nicht erklärt werden.

Die letzten beiden Spalten der Tabelle 8 enthalten die Gesamttransportwärmern  $Q_2^+$  einschließlich des Elektronenanteils und den mit diesen Werten berechneten Faktor  $\beta' = Q_2^+/H_2$ , dessen Betrag nicht mit dem obigen  $\beta$  identisch ist. Nur für Ag gilt  $\beta' \approx +1$ , während mit wachsender positiver oder negativer Ladungszahl  $\beta'$  abnimmt. Nach der Definition von  $\beta' = H_2^a/(H_2^a + H_2^b + H_2^c)$  kann ein Anwachsen des Beitrages  $H_2^b$  der Aktivierungsenthalpie, der zur Überwindung des Sattelpunktes erforderlich ist, die Abnahme von  $\beta'$  erklären. Diese Sattelpunktsenthalpie nimmt mit größer werdendem Z zu und charakterisiert den Teil der Transportwärme, der durch die Wechselwirkung mit der Umgebung während des Atomsprungs entsteht und den die kinetischen Theorien nicht enthalten. In Tabelle 10 ist das Ansteigen des Elektronenanteils, der die Wechselwirkung beschreibt, vom Ag zum Sb bzw. Ni zu erkennen. Für das dem Cu sehr ähnliche Ag-Atom ist der Wechselwirkungsanteil so gering, daß in diesem Fall die einfachen Theorien die vollständige Transportwärme ergeben.

#### 6.4. Quantitative Bestimmung der Gesamttransportwärmern

Die bisherige Diskussion hat gezeigt, daß die bestehenden kinetischen Theorien es gestatten, die Transportwärme  $Q_2^{++}$  einer Verunreinigung annähernd quantitativ zu bestimmen und damit Richtung und Größe des Thermodiffusionseffektes vorauszusagen, wenn der Anteil aufgrund der

Wechselwirkung bekannt ist und hinzugefügt wird. Die Gesamttransportwärme beträgt dann (für Verunreinigungen in Kupfer):

$$Q_2^{++} = \Delta H_2 - \Delta H_{2f} + Q_{2E}^{++} .$$

Trotzdem erklären diese Theorien die Transportwärme nur unbefriedigend, weil die zugrunde liegenden Vorstellungen physikalisch ungenügend sind. Bei der Betrachtung des Sprungmechanismus eines Teilchens werden die in verdünnten Legierungen auftretenden Assoziationseffekte nicht berücksichtigt. Die Existenz eines Energieflusses ist nur unter Aufrechterhaltung eines Temperaturgradienten ( $\nabla T \neq 0$ ) möglich. Nach der thermodynamischen Definition muß aber ein solcher auch für  $\nabla T = 0$ , z.B. infolge eines isothermen Massenflusses durch einen Konzentrationsgradienten, bestehen. Für ein isothermes System ist keine Aussage über die Energie möglich, die mit dem Sprung des Atoms transportiert wird. Entsprechend ihrer Berechnung mit den Gesamtenthalpien  $H_2$ ,  $H_{2f}$ ,  $H_o$  und  $H_{of}$  (nach Le Claire) stellt die Transportwärme eine Gesamtenthalpie dar. Nach der Theorie von Heitkamp muß sie aber als freie Enthalpie aufgefaßt werden, damit sie atomistisch richtig gedeutet werden kann. Der Autor stellt seine Überlegungen unabhängig vom Vorhandensein eines Temperaturgradienten an, so daß die Theorie auch für  $\nabla T = 0$  gültig ist. Nach diesem Modell, das in Kapitel 2, Abschnitt 2.3 ausführlich erläutert worden ist, kann die Transportwärme  $Q_2^{++}$  durch Berechnung der drei Teiltransportwärmern bestimmt werden. Sie lautet:

$$Q_2^{++} = Q_{2H}^{++} + Q_{2S}^{++} + Q_{2E}^{++} .$$

Der Elektronenanteil  $Q_{2E}^{++}$  ist aus der Arbeit von Gerl (24) für die Verunreinigungen Sb, Sn, In und Ag bekannt. Für Ni und Co wurde er nach dem dort angegebenen Verfahren berechnet. Die erforderlichen Werte der absoluten Thermokraft und des spezifischen Widerstandes des Kupfers in Abhängigkeit von der Konzentration der Verunreinigungen Co und Ni sind den Tabellenwerken von Landolt-Börnstein (53) entnommen. Die eigene Berechnung ergibt einen etwas größeren Elektronenanteil für Ni, als er von Gerl angegeben wird, weil der aus den experimentellen Daten bestimmte Streuparameter  $\alpha_1$  sich von dem aus der Literatur (54) vom Autor übernommenen unterscheidet ( $\alpha_1 = -1,71$  nach Berechnung,  $\alpha_1 = -1,60$  aus

der Literatur). Die Elektronenanteile  $Q_{2E}^{++}$  aller Verunreinigungen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Da die Temperaturabhängigkeit der Transportwärme annähernd linear und darüberhinaus sehr schwach ist, werden die weiteren Berechnungen bei der konstanten Temperatur  $T = 985 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, so daß  $RT = 2,5 \text{ kcal/mol}$  ist. Dieser Wert ist in bezug auf Kupfer als Grundmetall ( $T_{\text{Smp}} = 1083 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vernünftig, weil er ungefähr in der Mitte des Bereiches liegt, über den die meisten experimentellen Daten verfügbar sind.

Die Grundlage für die numerische Berechnung der Enthalpie- und Entropieanteile bildet die schon mehrfach zitierte Arbeit von Le Claire (35) über die Theorie der isothermen Verunreinigungsdiffusion in Metallen. Der konstante und der von  $Z$  abhängige Abschirmparameter  $q$  und  $\alpha$  sind dort angegeben (für  $Z$  gleich  $-3$  bis  $+4$  und ganzzahlig), so daß der Energieterm  $(Ze^2\alpha/a) \exp(-aq)$  leicht ermittelt werden kann. Mit den Differenzen der Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_1$  werden die Größe  $C$  (Gleichung (2.5)) und nach Gleichung (2.4) die relativen Sprungfrequenzen bestimmt, so daß der Vorfaktor  $g$  mit Gleichung (2.7) bekannt ist. Für seine Berechnung ist unter der, wie später noch gezeigt wird, gültigen Bedingung  $w_1 = w_3 = w_4 = w_0$  zu beachten, daß die beiden letzten Summanden von  $g$  nur 4 % des ersten betragen. Ihre spezielle Berechnung ist deshalb nicht erforderlich, und ihre Berücksichtigung kann pauschal erfolgen. Tabelle 9 vermittelt die Größen  $C$ ,  $\Delta Q_{\text{theor}}$  zum Vergleich mit  $\Delta Q_{\text{exp}}$ ,  $f_2$ ,  $v_2/v_0$ ,  $w_i/w_0$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $w_3/w_1$  und  $g$  der einzelnen Verunreinigungen in der Reihenfolge ihrer Berechnung.

Aus Gleichung (2.5) ist zu erkennen, daß die relative Schwingungsfrequenz der Verunreinigungsatome  $v_2/v_0$  die Frequenzfaktoren  $A_0$  und  $A_2$  der Arrhenius-Gleichungen der isothermen Selbst- und Verunreinigungsdiffusion und den Korrelationsfaktor  $f_2$  enthält, in den selbst auch wieder die präexponentiellen Faktoren  $A_0$  und  $A_2$  eingehen. Damit hängen der Enthalpie- und in stärkerem Maße der Entropieanteil der Transportwärme direkt von den Daten der isothermen Diffusion ab, deren genaue experimentelle Bestimmung deshalb von besonderer Relevanz ist. Für Cu hat Le Claire die Messungen von Mercer (55) mit  $A_0 = 0,62 \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $Q_0 = 49,56 \text{ kcal/mol}$  verwendet, die in die Berechnungen dieser Arbeit ebenso eingegangen sind wie die  $A_2$ -Werte der Literatur für Sb, Ag, Ni und Co. Bei den beiden aus der Literatur bekannten Diffusionsmessungen

des Sn in Kupfer (45,46) unterscheiden sich die Frequenzfaktoren  $A_2$  um den Faktor 10 ( $A_2 = 1,13 \text{ cm}^2/\text{s}$  (45) und  $A_2 = 0,11 \text{ cm}^2/\text{s}$  (46)) voneinander. Zusätzlich weichen sie erheblich von den Vorfaktoren der Verunreinigungen Sb und Ag ab. Die mit ihnen nach Le Claires Theorie durchgeführten Berechnungen von  $\Delta Q$  stimmen in keiner Weise mit  $\Delta Q_{\text{exp}}$  überein, so daß beide Werte nicht benutzt werden konnten. Deshalb sind analog der im experimentellen Teil beschriebenen Abschätzung der In-Diffusion Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie der Sn-Diffusion zu  $A_2 = 0,45 \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $Q = 43,5 \text{ kcal/mol}$  kalkuliert worden. Dadurch eventuell geänderte Gleichgewichtsverhältnisse in bezug auf den erreichten Grad des stationären Zustandes sind in Tabelle 2 berücksichtigt worden.

Die Le Clairesche Theorie kann selbstverständlich keine Aussagen über die Diffusion von Atomen machen, deren Ladungszustand dem eines Grundgitteratoms äquivalent ist. Für  $Z = 0$  verschwinden alle  $\Delta H_1$ ,  $C$  und  $\Delta Q_{\text{theor}}$ , so daß bis auf  $w_2/w_0 = v_2/v_0$  die relativen Sprungfrequenzen  $w_1/w_0 = w_3/w_0 = w_4/w_0 = 1$  sind. Dies ist der Fall bei Ag.  $v_2/v_0$  kann mittels der Annahme bestimmt werden, daß  $w_2 \sim m^{-1/2}$  ist, wobei  $m$  die Masse des Ag-Atoms bedeutet. Damit wird  $v_2/v_0 = w_2/w_0 \approx (m_{\text{Cu}}/m_{\text{Ag}})^{+1/2}$ . Diese Proportionalität kann nach Mullen (56) nur dann angenommen werden, wenn die gesamte Aktivierungsenergie zur Ablösung des springenden Atoms benötigt wird. Da diese Vorstellung sehr gut den Betrachtungen über die Energieverteilung nach den einfachen kinetischen Theorien entspricht, kann der Wert für  $v_2/v_0$  als brauchbare Näherung gelten. Aus Gleichung (2.5) folgt (mit  $C = 0$ ) der Korrelationsfaktor  $f_2$ , dessen Zahlenwert bei Gültigkeit obiger Annahme gleich dem des Isotopie-Effektes von Ag in Kupfer sein sollte. Der Effekt ist allerdings noch nicht untersucht worden.

Analog zu den Verunreinigungsatomen mit positivem  $Z$  ist es üblich, gelösten Atomen der Übergangsmetalle in Kupfer negative  $Z$ -Werte zuzuschreiben, die gleich der Differenz zwischen den Ordnungszahlen des gelösten und des Grundgitterelementes sind. Danach besäßen Ni und Co die Ladungszahlen  $Z = -1$  und  $Z = -2$ . Mit diesen Valenzen stimmen die von Le Claire berechneten  $Q$ -Werte nur im Vorzeichen, nicht aber in der Größe mit den experimentellen Werten überein. Aufgrund verschiedener Überlegungen, die die Änderungen magnetischer und elektronenstruktureller

Effekte durch die Substitution der Verunreinigungen der Übergangsmetalle in Kupfer berücksichtigen, erreicht er eine gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen  $Q$ -Werte mit  $Z = -0,75$  für Ni und  $Z = -0,50$  für Co. Jones (57) und Haworth und Hume-Rothery (58) erhalten ähnliche  $Z$ -Werte für Cu-Ni-Zn- und Cu-Co-Zn-Legierungen. Die Werte von Le Claire werden für die numerische Bestimmung der Transportwärmern des Ni und Co verwendet, da nach Tabelle 9  $\Delta Q_{\text{theor}}$  und  $\Delta Q_{\text{exp}}$  ungefähr gleich sind. Die Abschirmparameter  $\alpha$  sind nach Alfred und March (59) mit der Lösung der Poisson-Gleichung für negative  $Z$ -Werte berechnet worden und betragen: für Ni  $\alpha = 1,30$  und für Co  $\alpha = 1,19$ . Damit sind auch die  $\Delta H_1$ -Werte zu ermitteln.

Gleichung (2.6) zur Bestimmung des Enthalpieanteils der Transportwärme enthält noch einen Term mit der unbekanntem Größe  $n$ . Der Bruchteil der assoziierten Paare Leerstelle-Verunreinigung hängt von der Stärke ihrer Bindung ab. Im einfachsten Fall, dem Fall der schwachen Bindung, sind alle Sprungfrequenzen  $w_1$  (und damit alle zugehörigen  $q_1^{++}$ ), die einen Platzwechsel einer Leerstelle mit einem Atom des Typs 0 charakterisieren, untereinander gleich, aber verschieden von der Sprungfrequenz  $w_2$  (und damit der Transportwärme  $q_2^{++}$ ), die den Platzwechsel Leerstelle-Verunreinigung kennzeichnet. Es gilt somit:  $w_1 = w_3 (= w_4)$  und  $n \ll 1$  (Howard und Manning (34)). Die annähernde Gleichheit der Sprungfrequenzen  $w_1$  und  $w_3$  geht aus Tabelle 9 hervor. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme realisieren also den Fall der schwachen Bindung der Assozierte Leerstelle-Verunreinigung. Hierauf haben auch Howard und Lidiard (41) im Zusammenhang mit den Messungen von Jaffe und Shewmon hingewiesen. Gleichung (2.6) nimmt nun die zur Berechnung von  $Q_{2H}^{++}$  endgültige Form an:

$$Q_{2H}^{++} = 5gN_L \frac{Ze^2\alpha}{a} e^{-aq} .$$

Zusammen mit dem Entropieanteil nach Gleichung (2.8) und dem Elektronenanteil nach Gerl ist die Transportwärme  $Q_2^{++}$  jetzt in bezug auf das Gittersystem vollständig berechnet. Tabelle 10 enthält alle Anteile, ihre Summe  $Q_2^{++}$  und die gemessenen Transportwärmern  $Q_2^{++'}$  für die einzelnen mittleren Meßtemperaturen. Die Werte der Transportwärmern  $Q_2^{++}$  zeigen deutlich ihre äußerst geringe Temperaturabhängigkeit. Sie belegen numerisch die Behauptung, daß die

Temperaturabhängigkeit der Transportwärme infolge der Meßungenauigkeit dieser Versuche nicht nachzuweisen ist.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen  $Q_2^{++}$  und  $Q_2^{++'}$ , d.h. die Gleichheit von Transportwärme im Gitter- und Endpunktsystem innerhalb der Meß- und der Genauigkeit der Theorie, bekräftigt die auf den experimentellen Ergebnissen anderer Autoren (8) und der Berechnung von Huntington (32) fußende Annahme, daß Kupfer keine Eigentransportwärme besitzt ( $Q_0^{++} = 0$  kcal/mol). Das Verhältnis der chemischen Diffusionskoeffizienten  $D_0/D_2$ , das zur Umrechnung der Transportwärme vom Endpunkt- ins Gittersystem bei  $Q_0^{++} \neq 0$  kcal/mol benötigt würde (Gleichung (3.15)), ist für alle Verunreinigungen in Tabelle 9 aufgeführt. Für In und Ag liegt sein Wert dicht bei Null. Das bedeutet, daß  $Q_2^{++}$  und  $Q_2^{++'}$  auch dann noch relativ gleich sind, wenn  $Q_0^{++}$  einen nicht zu großen positiven oder negativen Wert annimmt. Geringer würde die Übereinstimmung der Transportwärmern für Sn und Sb, so daß  $Q_0^{++}$  nur noch wenig von 0 kcal/mol abweichen dürfte. Eindeutig bestätigt wird der Schluß  $Q_0^{++} = 0$  kcal/mol durch die Thermodiffusion des Ni. Für diese Verunreinigung ist  $D_0/D_2 = 5,4$  (Tabelle 9). Entsprechend der Gleichung

$$Q_{Ni}^{++'} = Q_{Ni}^{++} - 5,4 Q_{Cu}^{++}$$

kann die Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Transportwärmern oder der Werte im Endpunkt- und Gittersystem nur erhalten bleiben, wenn die Eigentransportwärme des Kupfers Null ist. Eine weitere Stützung dieser Schlußfolgerung liefert der dicht bei 0 kcal/mol liegende experimentelle Wert der Transportwärme des Ag. Nach der isothermen Theorie verhält sich ein Verunreinigungsatom eines Elementes mit  $Z = 0$  wie ein gittereigenes Atom, so daß seine Transportwärme der des Gitteratoms näherungsweise gleichkommen sollte, wenn der für Cu und Ag allerdings äußerst geringe Elektronenanteil außer acht gelassen wird.

Es ist schon in den Abschnitten 2.2. und 2.3. des Kapitels 2 darauf hingewiesen worden, daß die Wechselwirkung Leerstelle-Phonon keinen spürbaren Beitrag zur Transportwärme eines reinen Metalles leistet. Aus der guten Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Transportwärme kann nun gefolgert werden, daß auch in einem verunreinigten

Metall die Streuung der Phononen an den Verunreinigungen die Größe des Thermoeffektes nur unwesentlich beeinflusst und damit der Wechselwirkungsanteil der Transportwärme überwiegend durch den Elektronenanteil wiedergegeben wird. Berechnungen des Phononenanteils sind bisher noch nicht durchgeführt worden. Gerl (24) deutet an, daß dieser Beitrag sich proportional zum Phononenstreuquerschnitt verhält, einer Größe, die bisher kaum bekannt ist.

Im Gegensatz zu den experimentellen Werten der Transportwärmern der Elemente Sb, Sn, In, Ag und Ni lassen sich die des Co nicht quantitativ mit Hilfe der neuen Theorie beschreiben. Da mit der Ladung  $Z = -0,50$  Co der Theorie der isothermen Diffusion gehorcht ( $\Delta Q_{\text{theor}} \approx \Delta Q_{\text{exp}}$ ), sollte dieser Wert folglich auch zur Berechnung der Transportwärme benutzt werden. Die Annahme einer höheren Valenz ( $Z = -2$ ) scheint daher nicht berechtigt. Die Ursache für die große negative Transportwärme des Co dürfte in dem hohen Elektronenanteil von  $\approx -70$  kcal/mol zu suchen sein. Die Elektronenanteile liegen für die Verunreinigungen der Übergangselemente zwar allgemein erheblich über denen der übrigen Metalle, trotzdem übertrifft  $Q_{2E}^{++}$  von Co zum Beispiel den Elektronenbeitrag des Ni noch um den Faktor  $\approx 4$ . Der Streuparameter  $\alpha_1$ , der die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Elektronenstreuung durch die Verunreinigungen ausdrückt, liegt mit  $-1,21$  in der Größenordnung desjenigen des Ni. Der beträchtliche Unterschied zwischen Co und Ni in der Kraft, die auf die Verunreinigung wirkt, kommt überwiegend durch die stark differierende Abhängigkeit  $\xi_i$  des spezifischen Widerstandes der Legierung von der Verunreinigungskonzentration zustande:  $\xi_i = d\varrho_i/dc_i = 6,35 \mu\Omega\text{cm/at}\%$  für Co und  $\xi_i = 1,25 \mu\Omega\text{cm/at}\%$  für Ni bei  $0^\circ\text{C}$ . Der Streuparameter  $\alpha_1$  für Ni ist aber schon aus Meßwerten bei höheren Temperaturen von  $400-700$  K ermittelt. Mit der unbegründeten Annahme, daß sich die Widerstandsabhängigkeit der Cu-Co-Legierung mit steigender Temperatur mehr jener der Cu-Ni-Legierung angleicht, wird für den Elektronenanteil der Transportwärme des Co der Wert des Ni eingesetzt. Die berechneten und gemessenen Transportwärmern des Co stimmen dann wesentlich besser überein ( $-11,8$  kcal/mol berechnet,  $-12,6$  kcal/mol gemessen).

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die Thermodiffusion in verdünnten Legierungen untersucht. Dazu wurden die Transportwärmen der in Kupfer substitutionell gelösten Verunreinigungen Sb, Sn, In, Ag, Ni und Co bei verschiedenen Temperaturen durch Ermittlung der Konzentrationsverteilung der radioaktiv markierten Fremdatome im stationären Zustand gemessen. Der Thermo-transport aller Verunreinigungen war gut meßbar. Die Spurenelemente reicherten sich an der heißen Seite an, so daß die gemessenen Transportwärmen negativ waren.

Aus der Diskussion der Resultate ergeben sich folgende Aussagen:

- a) Die Meßgenauigkeit der Versuche reicht nicht aus, eine Temperaturabhängigkeit der Transportwärme festzustellen, weil diese vermutlich zu schwach ist.
- b) Ein qualitativer Zusammenhang zwischen der gemessenen Transportwärme und der Aktivierungsenergie der isothermen Verunreinigungsdiffusion existiert. Er entsteht durch die getrennte Abhängigkeit der Energien von der Ladungszahl  $Z$  der Spurenelemente. Die Transportwärme wird mit wachsendem  $Z$  negativer und mit steigender Aktivierungsenergie positiver.
- c) Die einfachen kinetischen Theorien, die auf dem Modell von Wirtz basieren, können die Transportwärmen nicht quantitativ wiedergeben. Sie werden nur dann erfüllt, wenn der Anteil der Transportwärme, der durch die Wechselwirkung Verunreinigung-Elektron entsteht, unberücksichtigt bleibt. Die Resttransportwärme ist dann annähernd gleich der Aktivierungsenergie der Wanderung der Fremdatome. Sie kann, bezogen auf das Gittersystem, quantitativ aufgrund dieser Theorien aus den isothermen Wanderungs- und Bildungsenthalpien der Verunreinigungs- und der Grundgitteratome berechnet werden.
- d) Nach den Vorstellungen von Heitkamp läßt sich die Transportwärme mit atomaren Größen verknüpfen. Im Gegensatz zu den einfachen kinetischen Theorien interpretiert diese Theorie die Transportwärme physikalisch richtig, indem sie die aufgrund der Assoziations-effekte in verdünnten Legierungen auftretenden unterschiedlichen

Sprungfrequenzen der Atome oder Leerstellen berücksichtigt, für  $\nabla T = 0$  Gültigkeit besitzt und die Transportwärme als freie Enthalpie auffaßt. Die quantitative Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Transportwärmern ist ausgezeichnet. Aus der Theorie folgt mit den experimentellen Werten, daß die Eigentransportwärme des Kupfers Null ist. Außerdem sagt die Theorie die aufgrund der Messungen vermutete sehr schwache Temperaturabhängigkeit der Transportwärme voraus.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) T. Hehenkamp, Th. Heumann Arch. Eisenhüttenwesen 33, 501 (1962)
- (2) H. Beisswenger, M. Bober, G. Schumacher J.Nucl.Mater. 21, 38 (1967)
- (3) R.A. Oriani J.Phys.Chem.Solids 30, 339 (1969)
- (4) O.D. Gonzales, R.A. Oriani Trans.Act.Met.Soc. AIME, 233, 1878 (1965)
- (5) J.W. Droege USAEC Report, Battelle Memorial Institute 1502
- (6) D. Jaffe, P.G. Shewmon Acta Met. 12, 515 (1964)
- (7) C.J. Meechan, G.W. Lehman J.Appl.Phys. 33, 634 (1962)
- (8) Y. Adda, G. Brebec, N.V. Doan, M. Gerl, J. Philibert Thermodynamics Vol. 2, Proceedings Series IAEC Wien 1966
- (9) R.A. Swalin, W.C. Olander, P. Lin Acta Met. 13, 1063 (1965)
- (10) R.A. Swalin, C.A. Yen Acta Met. 15, 245 (1967)
- (11) F.R. Winter, H.G. Drickamer J.Chem.Phys. 24, 492 (1956)
- (12) W. Biermann, D. Heitkamp, T.S. Lundy Acta Met. 13, 71 (1965)  
Report ORNL-3710 (1964)
- (13) W. Mock, Jr. Phys.Rev. 179, 663 (1969)
- (14) D.A. Blackburn Phys.Stat.Sol. 17, 3 (1966)
- (15) H. Hering, H. Wever Z.Phys.Chem. N.F. 53, 310 (1967)
- (16) J. Biersack, W. Diez Phys.Stat.Sol. 27, 139 (1968)
- (17) K. Wirtz Phys. Zeitschrift 44, 221 (1943),  
Zeitschrift Physik 124, 482 (1948)
- (18) W. Shockley Phys.Rev. 91, 1563 (1953),  
93, 345 (1954)

- (19) A.D. Le Claire Phys.Rev. 93, 344 (1954)
- (20) J.A. Brinkman Phys.Rev. 93, 345 (1954)
- (21) J.S. Koehler Diffusion in a Temperature Gradient AECU-4534 (1959)
- (22) A.R. Allnatt, S.A. Rice J.Chem.Phys. 33, 573 (1960)
- (23) L.A. Girifalco Phys.Rev. 128, 2630 (1962),  
130, 2599 (1963)
- (24) M. Gerl J.Phys.Chem.Sol. 28, 725 (1967)
- (25) H. Wever Z. Naturforschung 18a, 1215 (1963)
- (26) L.S. Darken, R.A. Oriani Acta Met. 2, 841 (1954)
- (27) R.A. Oriani J.Chem.Phys. 34, 1773 (1961)
- (28) P.G. Shewmon J.Chem.Phys. 29, 1032 (1958)
- (29) V.B. Fiks Sov.Phys.-Sol. State 3, 724 (1961)
- (30) V.B. Fiks Sov.Phys.-Sol. State 5, 2549  
(1964)
- (31) G. Schottky Phys.Stat.Sol. 8, 357 (1965)
- (32) H.B. Huntington J.Phys.Chem.Sol. 29, 1641 (1968)
- (33) D. Heitkamp im Druck
- (34) R.E. Howard, J.R. Manning J.Chem.Phys. 36, 910 (1962)
- (35) A.D. Le Claire Phil.Mag. 7, 141 (1962)
- (36) S.R. de Groot Thermodynamik irreversibler  
Prozesse  
Deutsche Übersetzung:  
Bibliographisches Institut  
Mannheim 1960
- (37) R.E. Howard, A.B. Lidiard Matter Transport in Solids  
Reports on Progress in Physics  
Vol. XXVII, 161-240 (1964)

- (38) A.B. Lidiard                      Mass Transfer along a Temperature Gradient, Thermodynamics Vol. II, 3 (1966)
- (39) D.N. Seidman, R.W. Balluffi      Phys.Stat.Sol. 17, 531 (1966)
- (40) D.A. Blackburn                    Phys.Stat.Sol. 23, 177 (1967)
- (41) R.E. Howard, A.B. Lidiard        Acta Met. 13, 443 (1965)
- (42) D. Heitkamp                      Phys.Stat.Sol. 24, 341 (1967)
- (43) C.A. Mackliet                     Phys.Rev. 109, 1964 (1958)
- (44) siehe D. Lazarus                  in Solid State Physics Vol. 10, 71 (1960)
- (45) siehe A.S. Nowick                J.Appl.Phys. 22, 1182 (1951)
- (46) V.S. Kovalchuk                    Fiz.Tverd. Tela 4, 490 (1962)
- (47) M.C. Inman, L.W. Barr            Acta Met. 8, 112 (1960)
- (48) S. Komura, N. Kunitomi          J.Phys.Soc. Japan 18, Suppl. II, 208 (1963)
- (49) S. Ohh                            Acta Met. 9, 387 (1961)
- (50) W. Schüle, A. Seeger,  
D. Schumacher, K. King              Phys.Stat.Sol. 2, 1199 (1962)
- (51) P. Lucasson, A. Lucasson,  
C. Budni, F. Denayron              J.Phys. 24, 508 (1963)
- (52) A. Seeger                        Z. Naturforschung 10, 251 (1955)
- (53) Landolt-Börnstein II              6. Teil, S. 945 (1959)
- (54) C.A. Domenicali, F.A. Otter      Phys.Rev. 95, 1134 (1954)
- (55) W.L. Mercer                      Ph.D. Thesis, Leeds University 1955, siehe (35)
- (56) J.G. Mullen                      Phys.Rev. 121, 1649 (1961)
- (57) H. Jones                        Phil.Mag. 44, 907 (1953)

(58) J.B. Haworth, W. Hume-Rothery      Phil.Mag. 43, 613 (1952)

(59) L.C.R. Alfred, N.H. March          Phys.Rev. 103, 877 (1956)

9. LISTE DER HÄUFIGSTEN SYMBOLE

Index 0	Grundgitteratome
Index 2	Verunreinigungsatome
a	Gitterkonstante
$A_0, A_2$	Frequenzfaktoren der Arrhenius-Gleichung
$c_0, c_2$	Konzentrationen
$D_0, D_2$	chemische Diffusionskoeffizienten
$D_0^+, D_2^+$	Tracerdiffusionskoeffizienten
$E_B$	molare Bindungsenergie der assoziierten Paare Verunreinigung-Leerstelle
$f_0, f_2$	Korrelationsfaktoren
G	molare freie Enthalpie
$H_0$	molare Wanderungsenthalpie der Leerstellen im reinen Metall
$H_2$	molare Wanderungsenthalpie der Verunreinigungen
$H_{of}$	molare Bildungsenthalpie der Leerstellen im reinen Metall
$H_{2f}$	molare Bildungsenthalpie der assoziierten Leer- stellen
$H_{vf}$	molare Bildungsenthalpie der Leerstellen in der Legierung
$\vec{J}_i, \vec{J}_q$	thermodynamische Flüsse, $i = 0, 2$
$L_{ik}, L_{iq}$	Onsager-Koeffizienten, $i = 0, 2; k = 0, 2$
n	Bruchteil der assoziierten Leerstellen in der verdünnten Legierung
$N_L$	Loschmidtsche Konstante
q	Abschirmparameter
$q_i^{++}$	molare Transportwärmern, dem Sprungtyp i zuge- ordnet ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ )
Q	molare isotherme Aktivierungsenergie
$Q^+$	molare Transportwärme

$Q_0^+, Q_2^+$	molare Transportwärmern
$Q_H^+, Q_S^+$	molarer Enthalpie-, Entropieanteil der Transportwärme
$Q_0^{++}, Q_2^{++}$	molare Transportwärmern im Gittersystem
$Q_{2E}^{++}, Q_{2H}^{++}, Q_{2S}^{++}$	molarer Elektronen-, Enthalpie-, Entropieanteil der Transportwärme im Gittersystem
$Q_2^{++}$	molare Transportwärme im Endpunktsystem
$\Delta Q_0^+, \Delta Q_2^+$	molare Transportwärmern, um den Elektronenanteil vermindert
$\Delta Q_0^{++}, \Delta Q_2^{++}$	molare Transportwärmern im Gittersystem, vermindert um den Elektronenanteil
R	universelle Gaskonstante
S	molare Entropie
$S^+$	molare Transportentropie
$\vec{X}_k, \vec{X}_v, \vec{X}_q$	thermodynamische Kräfte, $k = 0, 2$
$w_i$	Sprungfrequenzen der Leerstellen des Typs $i$ ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ )
Z	Ladungszahl
$\alpha$	Abschirmparameter
$\beta, \beta^i$	Faktoren
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$ ( $i = 0, 2, V$ )
$\nu_i$	Schwingungsfrequenzen der Leerstellen des Typs $i$ ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ )

Tabelle 1: Die Spurenelemente und ihre verwendeten Isotope

Element	Co	Ni	Ag	$\frac{\text{In}}{\text{Tl}}$	Sn	Sb
Z	(-2) -0,50	(-1) -0,75	0	+2	+3	+4
Isotop	Co-60	Ni-63	Ag-110m	$\frac{\text{In-114m}}{\text{Tl-204}}$	Sn-113	Sb-124
$T_{1/2}$	5,26 a	92 a	253 d	$\frac{50 \text{ d}}{3,56 \text{ a}}$	115 d	60,3 d
E [MeV]	$\gamma$ 1,17 1,33	$\beta^-$ 0,067	$\gamma$ 0,66 0,89 0,94	$\gamma$ 0,19 0,57 <u>0,72</u> $\beta^-$ 0,77	$\gamma$ 0,26	$\gamma$ 0,60 1,70 0,73

Tabelle 2: Versuchsdaten der Thermodiffusion des Sn

Versuch Nr.	$T_h$ [°C]	$T_k$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	L [mm]	t [h]	$\vartheta$ [h]	$e^{-\frac{t}{\vartheta}}$
1	996,5	967,7	28,8	1,05	153	28	0,004
2	1018,1	991,1	27,0	1,10	239	23	$\ll 0,001$
Sn 3	1020,3	992,0	28,3	1,00	82	18	0,01
4	1040,4	999,6	40,8	1,03	146	16	$\ll 0,001$
5	1033,8	1009,0	24,8	1,10	96	18	0,005

Tabelle 3: Versuchsdaten der Thermodiffusion des Sb

Versuch Nr.	$T_h$ [°C]	$T_k$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	L [mm]	t [h]	$\vartheta$ [h]	$e^{-\frac{t}{\vartheta}}$
1	959,7	949,0	10,7	1,25	360	31	$\ll 0,001$
2	1004,4	957,5	46,9	1,20	336	22	$\ll 0,001$
3	1007,1	986,6	20,5	0,95	126	11	$\ll 0,001$
Sb 4	1007,0	1000,1	6,9	0,95	150	9	$\ll 0,001$
5	1008,7	998,9	9,8	1,25	281	16	$\ll 0,001$
6	1038,3	1010,9	27,4	1,10	127	10	$\ll 0,001$
7	1031,6	1020,7	10,9	1,20	340	12	$\ll 0,001$
8	1033,1	1024,8	8,3	1,15	254	11	$\ll 0,001$

Tabelle 4: Versuchsdaten der Thermodiffusion des Ag, In und Tl

Versuch Nr.	$T_h$ [°C]	$T_k$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	L [mm]	t [h]	$\vartheta$ [h]	$e^{-\frac{t}{\vartheta}}$
1	1011,0	985,3	25,7	1,00	199	47	0,015
Ag 2	1015,0	1003,5	11,5	1,00	117	39	0,05
3	1034,4	1006,8	27,6	1,00	94	37	0,079
1	1003,5	978,7	24,8	1,00	96	32	0,05
2	1003,6	992,6	11,0	1,00	53	26	0,13
In 3	1011,1	991,9	19,2	1,02	44	27	0,20
4	1030,9	1008,7	22,2	0,95	93	18	0,006
5	1037,8	1009,9	27,9	1,00	103	18	0,003
Tl 1	1016,5	985,4	31,1	0,95	72	10	0,001

Tabelle 5: Versuchsdaten der Thermodiffusion des Co und Ni

Versuch Nr.	$T_h$ [°C]	$T_k$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	L [mm]	t [h]	$\theta$ [h]	$e^{-\frac{t}{\theta}}$	
Co	1	1027,5	944,2	83,3	1,20	504	565	0,41
	2	1009,6	990,3	19,3	1,10	864	377	0,10
	3	1030,5	1009,5	21,0	1,30	641	373	0,18
Ni	1	1016,4	1000,3	16,1	1,05	960	588	0,19

Tabelle 6: Transportwärmen des Sb, Sn, In und Tl

Nr.	$\bar{T}$ [K]	$Q_2^{++}$ [kcal/mol]	Nr.	$\bar{T}$ [K]	$Q_2^{++}$ [kcal/mol]	Nr.	$\bar{T}$ [K]	$Q_2^{++}$ [kcal/mol]
	Sb			Sn			In	
1	1227,6	-13,2±6,6	1	1255,3	-14,0±1,0	1	1264,3	-11,3±2,0
2	1254,2	-15,0±1,7	2	1277,8	-12,9±0,7	2	1271,3	(-23,5)
3	1270,1	-16,8±0,4	3	1279,4	-11,5±0,7	3	1274,7	-12,8±2,0
4	1276,8	(-51,5)	4	1293,2	(-5,8)	4	1293,0	-12,9±0,5
5	1277,0	-22,2±5,7	5	1294,6	-14,2±1,0	5	1297,1	-12,8±2,0
6	1297,8	-15,5±0,4					Tl	
7	1299,4	(-39,4)				1	1274,2	(+19,4)
8	1302,2	-15,9±2,1						

Tabelle 7: Transportwärmen des Ag, Co und Ni

Nr.	$\bar{T}$ [K]	$Q_2^{++}$ [kcal/mol]	Nr.	$\bar{T}$ [K]	$Q_2^{++}$ [kcal/mol]	Nr.	$\bar{T}$ [K]	$Q_2^{++}$ [kcal/mol]
	Ag			Co			Ni	
1	1271,4	-1,6±1,1	1	1259,1	(<-6)	1	1281,6	-12,1±4,4
2	1282,5	(-1,8)	2	1273,2	-10,6±1,3			
3	1293,8	-1,3±1,3	3	1293,2	-14,5±2,0			

Tabelle 8: Transportwärmen der Verunreinigungen

	$\frac{Q_2^{++}}{Q_2^{++}} = \frac{Q_2^{++}}{Q_2^{++}}$	$Q_2^{++}$ a)	$H_{2f}$	$H_2$	$\Delta Q_2^+$	$\beta = \frac{\Delta Q_2^+}{H_2}$	$\Delta Q_2^{++}$	$\Delta H_2 - \Delta H_{2f}$	$Q_2^+$	$\beta' = \frac{Q_2^+}{H_2}$
Sb	-16,4		21,7	10,4	+ 8,8	0,85	-12,9	-11,76	+ 5,3	0,51
Sn	-13,2		22,2	13,1	+12,8	0,98	- 9,4	- 9,62	+ 9,0	0,69
In	-12,5		22,8	16,1	+12,4	0,77	-10,4	- 7,17	+10,3	0,64
Ag	- 1,5	-7,0	24,5	25,0	+23,2	0,93	- 1,3	0	+23,0	0,94
Co	-12,6	-9,7	25,8	31,5	+32,2	$\approx 1$	+ 6,3	+ 3,21	+13,2	0,42
Ni	-12,1		25,3	29,0	+32,2	$\approx 1$	+ 6,9	+ 5,25	+13,2	0,46

Alle Energien und Enthalpien in kcal/mol

a) Werte von Jaffe und Shewmon (6) mit  $Q_0^{++} = -7,2$  kcal/mol

Tabelle 9: Relative Sprung- und Schwingungsfrequenzen

Z	$A_2$ $\left[ \frac{cm^2}{s} \right]$	C $\left[ \frac{kcal}{mol} \right]$	$\Delta Q_{theor}$ $\left[ \frac{kcal}{mol} \right]$	$\Delta Q_{exp}$ $\left[ \frac{kcal}{mol} \right]$	$f_2$	$\frac{v_2}{v_0}$	$\frac{w_2}{w_0}$	$\frac{w_1}{w_0}$	$\frac{w_3}{w_1}$	$\frac{w_3}{w_1}$	g	$\frac{D_0}{D_2}$
Sb	+4 0,34	-10,35	-7,07	-7,56	0,33	0,022	7,40	0,60	0,86	1,43	0,50	-0,25
Sn	+3 0,45	- 8,33	-5,93	-6,06	0,32	0,066	7,82	0,66	0,87	1,32	0,51	-0,19
In	+2 0,37	- 5,57	-5,04	-5,76	0,53	0,100	3,50	0,73	0,89	1,22	0,70	-0,04
Ag	0 0,63	0	0	-3,06	0,82	0,77	0,77	1	1	1	0,90	+0,13
Co	-0,50	1,93 + 0,55	+4,18	+4,54	0,87	3,65	0,75	1,14	1,09	0,96	0,91	+1,89
Ni	-0,75	2,7 + 0,41	+7,34	+6,94	0,94	4,47	0,33	1,25	1,14	0,91	0,94	+5,35

Tabelle 10: Berechnete Transportwärmen

	$\bar{T}$ [K]	$Q_{2E}^{++}$	$Q_{2H}^{++}$	$Q_{2S}^{++}$	$Q_2^{++}$	$Q_2^{++\dagger}$	$\overline{Q_2^{++\dagger}}$
Sb	1302,2	-3,63	-7,09	-6,20	-16,92	-15,9 $\pm$ 2,1	-16,4 $\pm$ 2,8
	1297,8	-3,62		-6,18	-16,89	-15,5 $\pm$ 0,4	
	1277,0	-3,56		-6,08	-16,73	-22,2 $\pm$ 5,7	
	1270,1	-3,54		-6,05	-16,68	-16,8 $\pm$ 0,4	
	1254,2	-3,50		-5,96	-16,55	-15,0 $\pm$ 1,7	
	1227,6	-3,42		-5,84	-16,35	-13,2 $\pm$ 6,6	
Sn	1294,6	-3,88	-5,90	-4,45	-14,23	-14,2 $\pm$ 1,0	-13,2 $\pm$ 0,9
	1279,4	-3,83		-4,40	-14,13	-11,5 $\pm$ 0,7	
	1277,8	-3,83		-4,40	-14,13	-12,9 $\pm$ 0,7	
	1255,3	-3,76		-4,32	-13,98	-14,0 $\pm$ 1,0	
In	1297,1	-2,09	-6,03	-5,21	-13,33	-12,8 $\pm$ 2,0	-12,5 $\pm$ 1,6
	1293,0	-2,09		-5,20	-13,32	-12,9 $\pm$ 0,5	
	1274,7	-2,06		-5,12	-13,21	-12,8 $\pm$ 2,0	
	1264,3	-2,04		-5,08	-13,15	-11,3 $\pm$ 2,0	
Ag	1293,8	-0,24	$\approx 0$	-0,77	- 1,01	- 1,3 $\pm$ 1,3	- 1,5 $\pm$ 1,2
	1271,4	-0,23		-0,75	- 0,98	- 1,6 $\pm$ 1,1	
Co	1293,2	-69,21	+3,46	+3,79	-61,96	-14,5 $\pm$ 2,0	-12,6 $\pm$ 1,7
	1273,2	-68,14		+3,73	-60,95	-10,6 $\pm$ 1,3	
Co a)	1293,2	-19,13	+3,46	+3,79	-11,88	-14,5 $\pm$ 2,0	-12,6 $\pm$ 1,7
	1273,2	-18,83		+3,73	-11,64	-10,6 $\pm$ 1,3	
Ni	1281,6	-18,96	+5,86	+4,48	- 8,62	-12,1 $\pm$ 4,4	-12,1 $\pm$ 4,4

Alle Energien in kcal/mol

a) mit dem Elektronenanteil des Ni berechnet

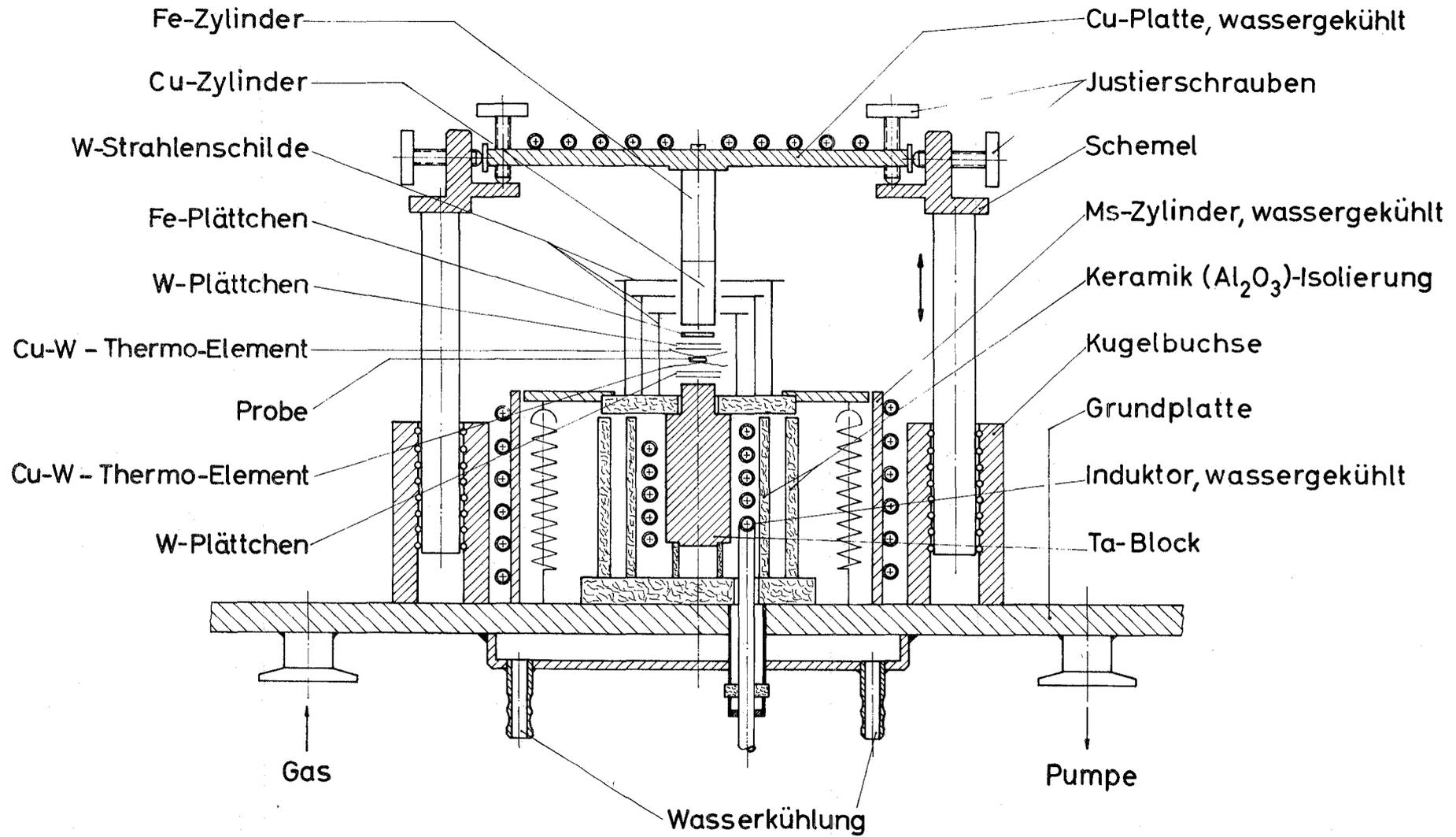


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Apparatur

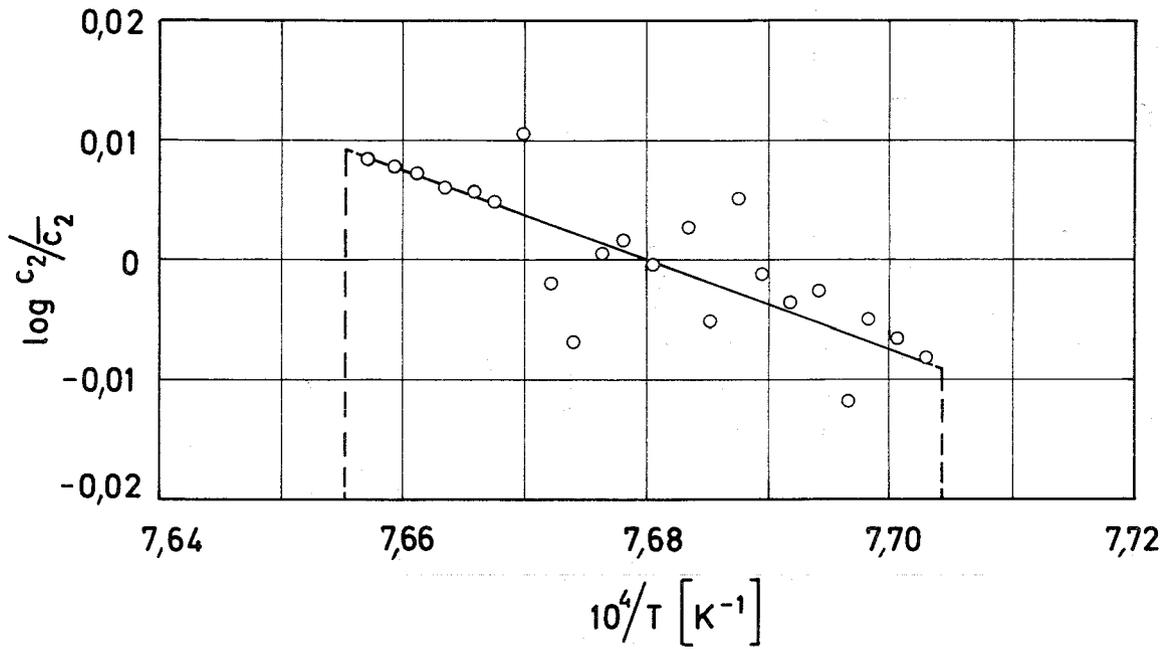


Abbildung 2: Konzentrationsprofil des Sb - Probe abgedreht  
(Versuch Nr. 8)

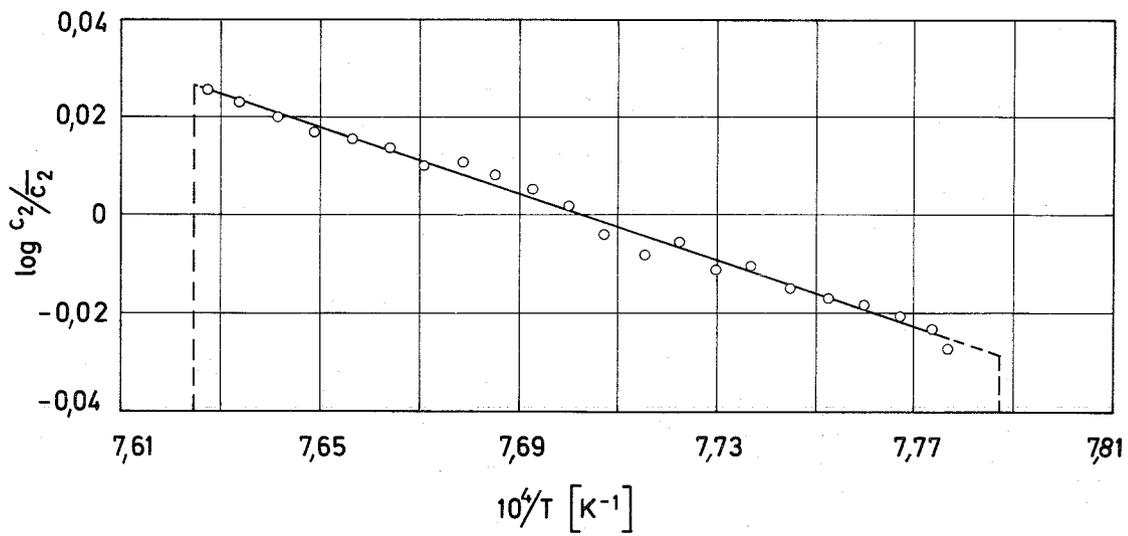


Abbildung 3: Konzentrationsprofil des Sb - Probe abgesichert  
(Versuch Nr. 6)

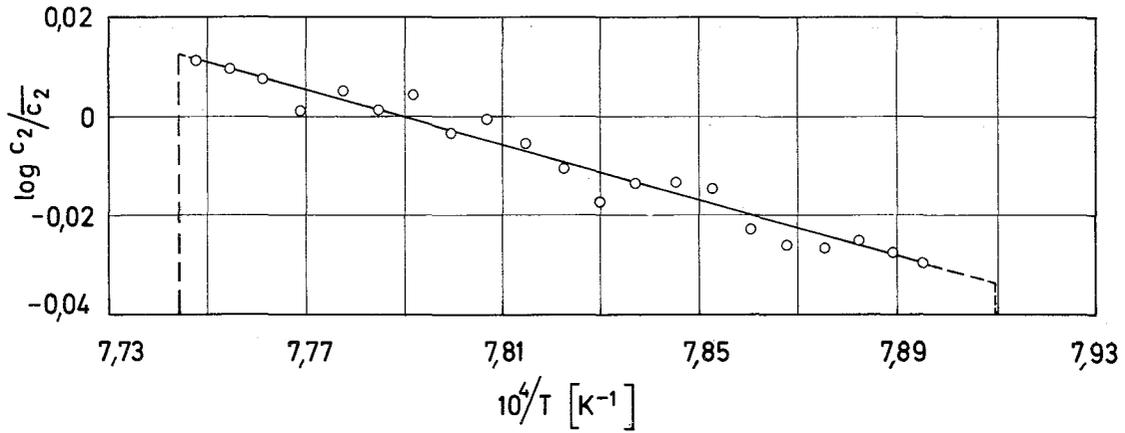


Abbildung 4: Konzentrationsprofil des Sn (Versuch Nr. 2)

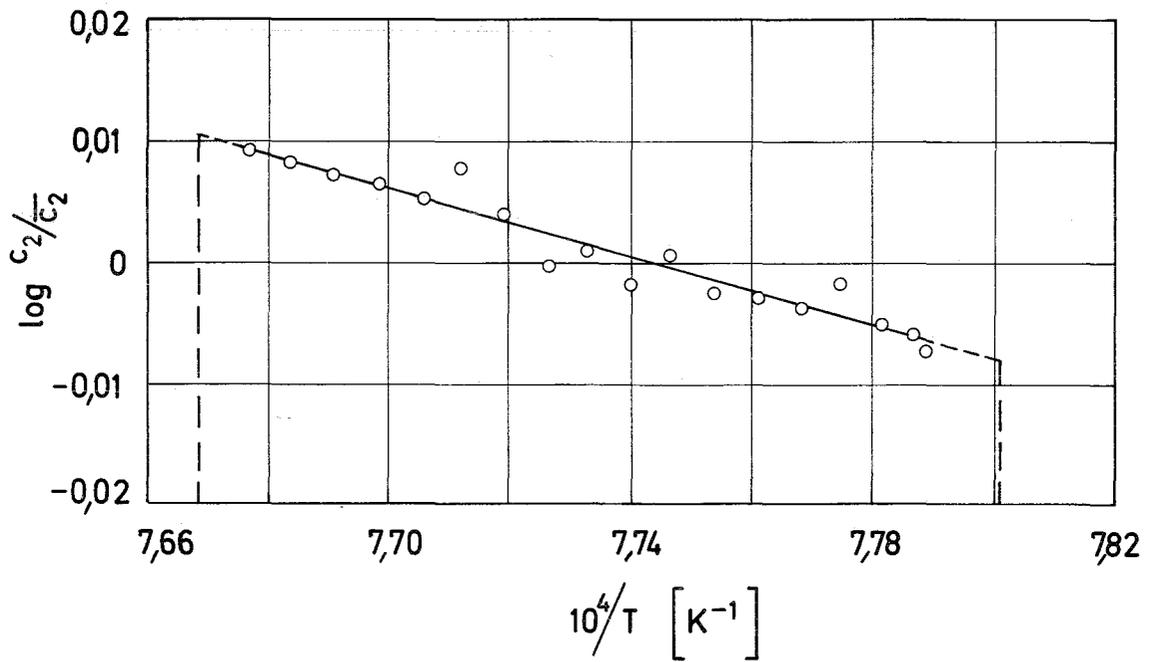


Abbildung 5: Konzentrationsprofil des In (Versuch Nr. 4)

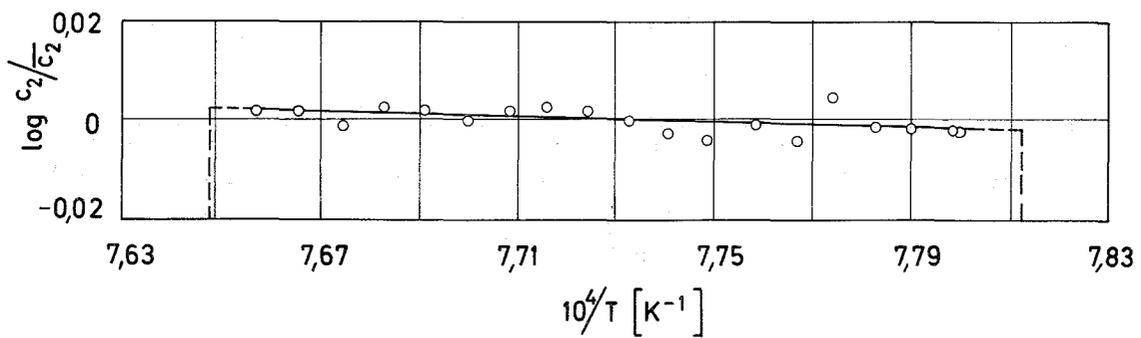


Abbildung 6: Konzentrationsprofil des Ag (Versuch Nr. 3)

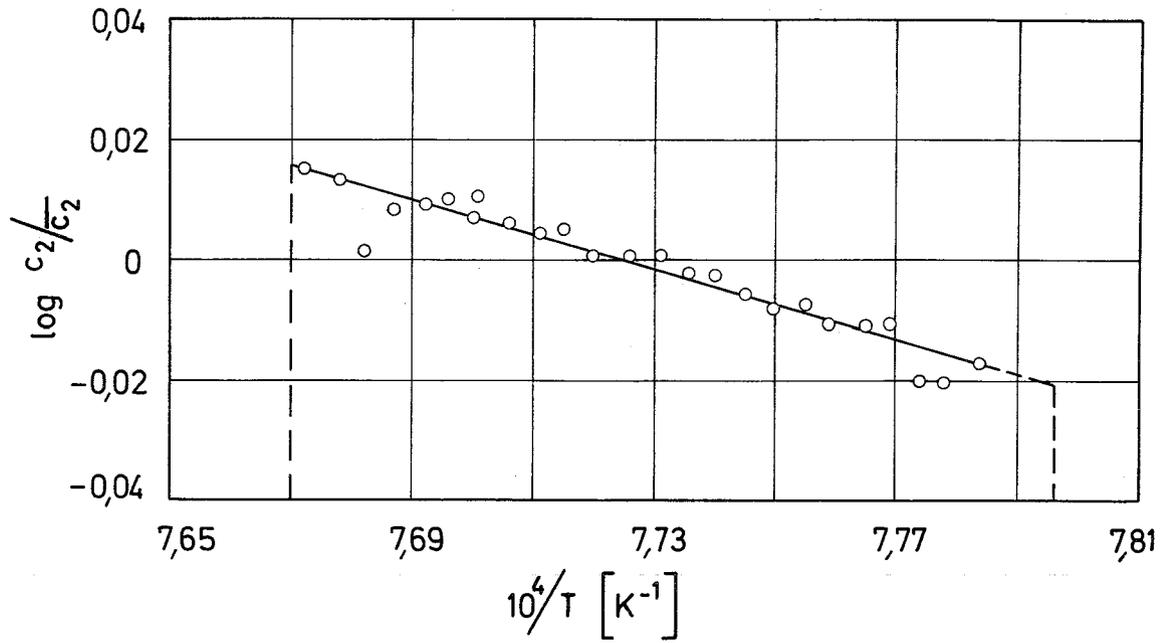


Abbildung 7: Konzentrationsprofil des Co (Versuch Nr. 3)

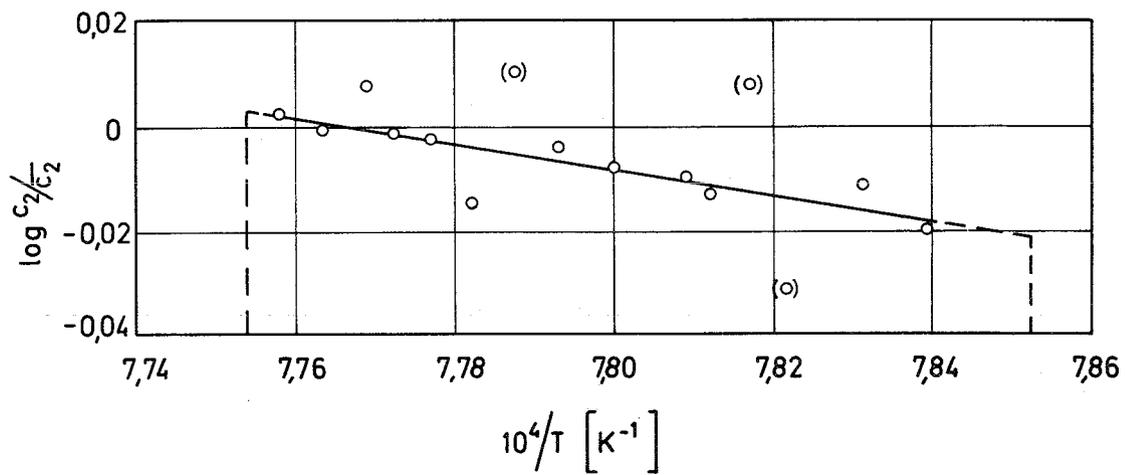


Abbildung 8: Konzentrationsprofil des Ni (Versuch Nr. 1)

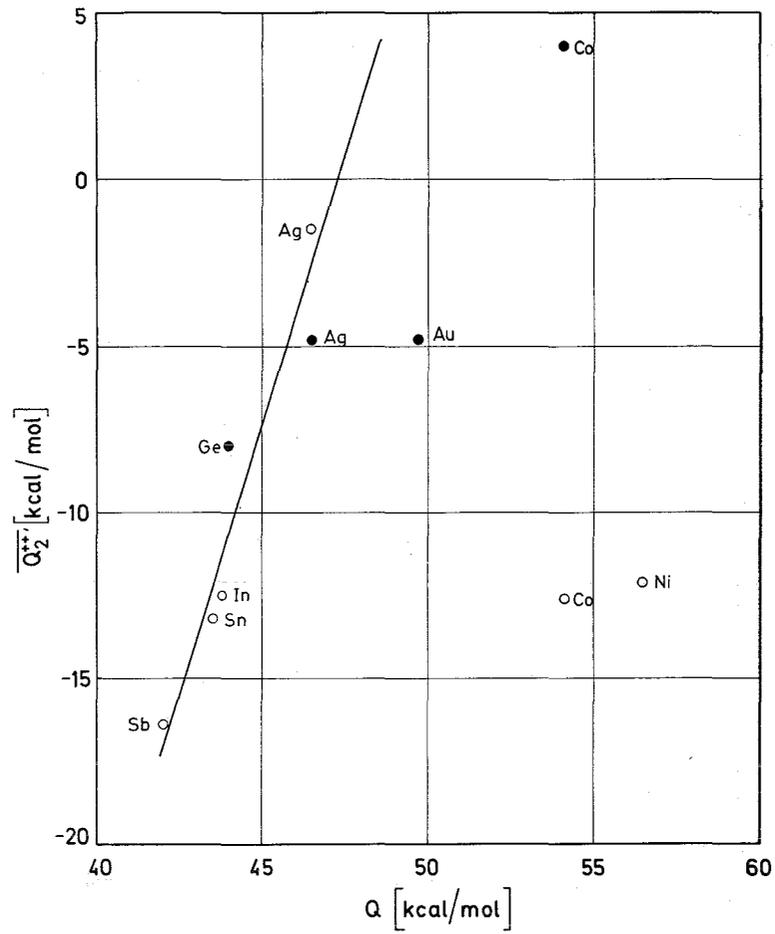


Abbildung 9: Gemessene Transportwärmen als Funktion der isothermen Aktivierungsenergien

- eigene Werte
- Werte von Jaffe und Shewmon (6)

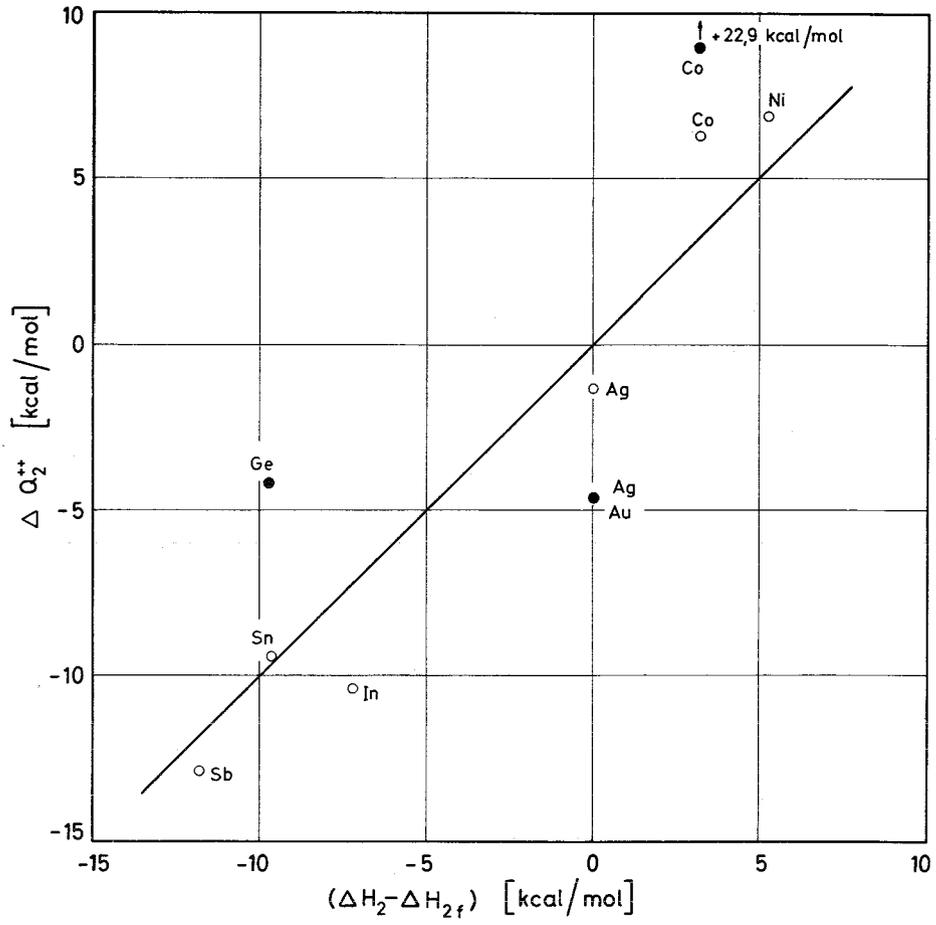


Abbildung 10: Darstellung der Teiltransportwarmen nach der Gleichung

$$\Delta Q_2^{++} = \Delta H_2 - \Delta H_{2f}$$

○ eigene Werte

● Werte von Jaffe und Shewmon (6)