

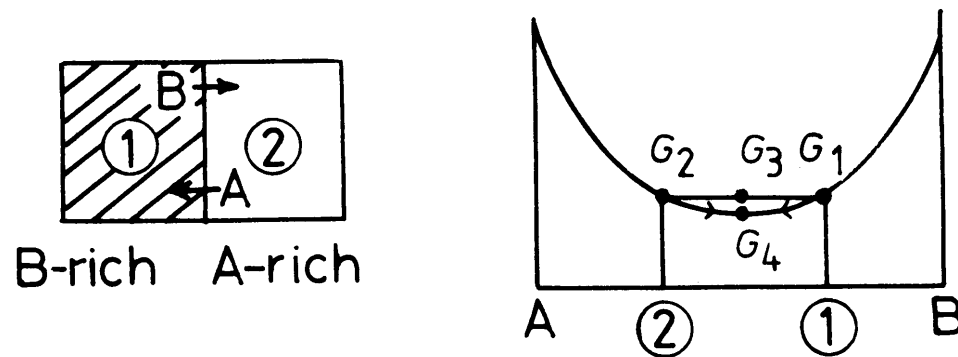
7 Diffusion

7.1 Atomare Diffusion in Legierungen

Treibende Kraft für Diffusion: Verminderung der Gibbsschen freien Energie G

Beispiel 1:

- * vollständig mischbares System A-B
- * Zwei Blöcke der Konzentrationen c_1 und c_2 werden in Kontakt gebracht

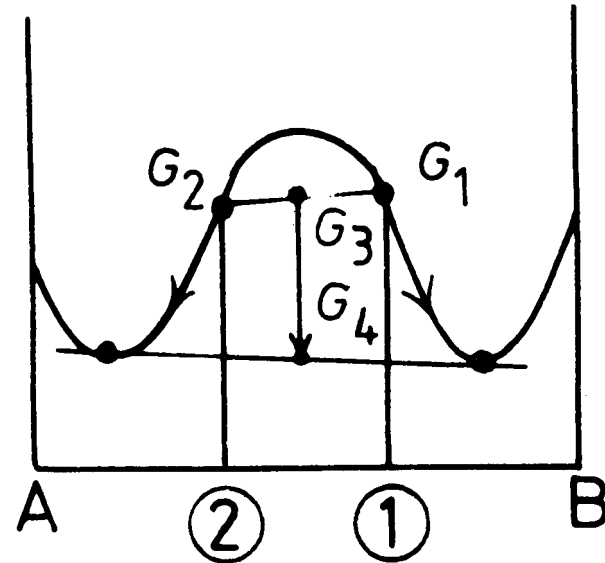
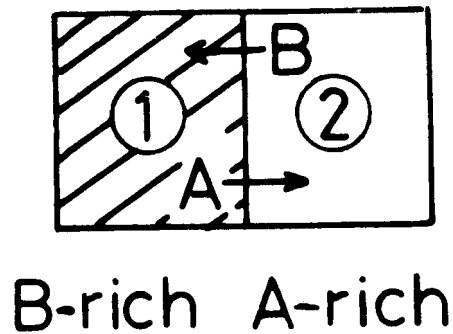


- * Ausgangszustand: G_3
- * Durch Konzentrationsausgleich (Bergabdiffusion) kann G auf den Wert G_4 verringert werden

==> treibende Kraft für Diffusion

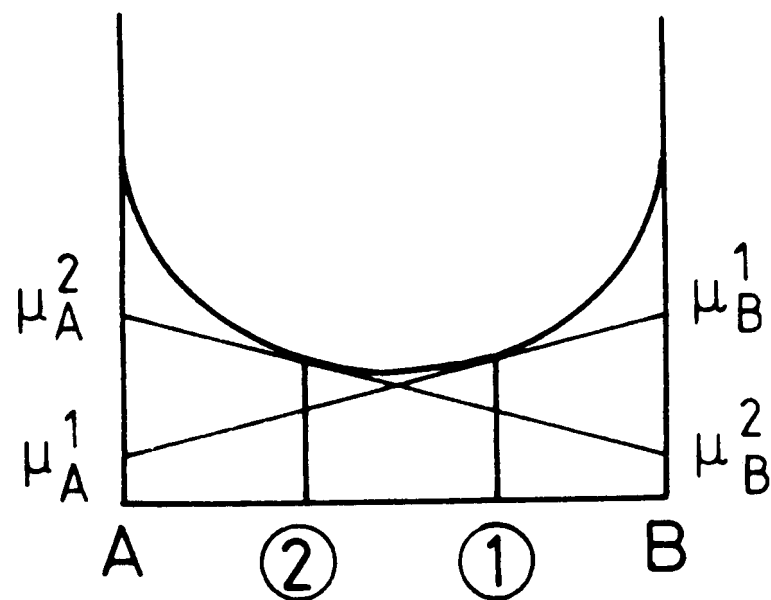
Beispiel 2:

- * System mit Mischungslücke
- * Zwei Blöcke mit Konzentrationen c_1 und c_2 werden in Kontakt gebracht



- * Ausgangszustand: G_3
- * Durch Entmischung (**Bergaufdiffusion**) kann G auf den Wert G_4 verringert werden
==> treibende Kraft für Diffusion

Die treibende Kraft für die Diffusion



Diffusion erfolgt in beiden Fällen entgegen dem Gradienten des chemischen Potentials !

In der Praxis:

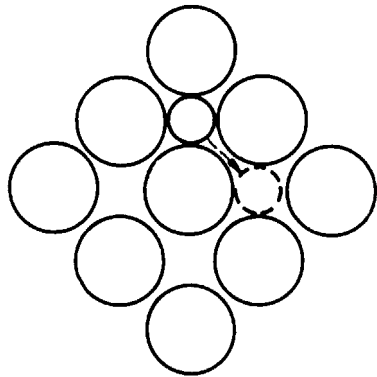
- * Bergabdifusion überwiegt
- * Konzentrationsgradienten leichter experimentell bestimmbar als Gradienten der chemischen Potentiale

Daher üblich: Beschreibung von Diffusion mit Konzentrationsgradienten als treibender Kraft (obwohl eigentlich nicht richtig)!

7.2 Diffusionsmechanismen

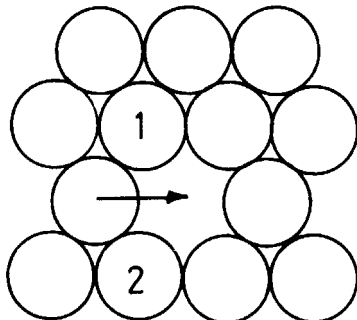
- * Diffusion über Zwischengitterplätze
- * Substitutionelle Diffusion über Leerstellenmechanismus

Diffusion über Zwischengitterplätze



- * Diffusion durch Sprünge auf benachbarte Zwischengitterplätze
- * nur für kleine Atome, die auf Zwischengitterplatz passen

Substitutionelle Diffusion (Leerstellenmechanismus)



- * Diffusion durch Sprung in vorhandene Leerstellen

7.3 Ficksche Gesetze zur Diffusion

Das erste Ficksche Gesetz

- Annahme:
- einfach kubischer Kristall aus A-Atomen
 - B-Atome auf Zwischengitterplätzen
 - Sprungfrequenz der B-Atome: Γ_B
 - Sprünge in jede Richtung gleich wahrscheinlich

Strom von B-Atomen aus Ebene 1 nach Ebene 2:

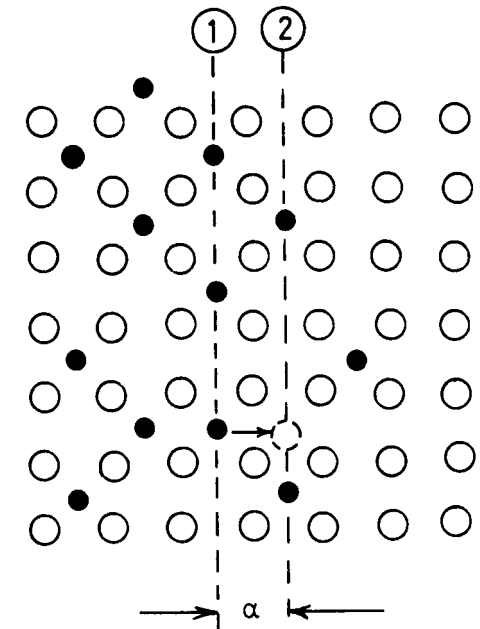
$$j_B^{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{6} \Gamma_B n_1$$

Strom von B-Atomen aus Ebene 2 nach Ebene 1:

$$j_B^{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{6} \Gamma_B n_2$$

Gesamtstrom der B-Atome:

$$j_B = j_B^{1 \rightarrow 2} - j_B^{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{6} \Gamma_B (n_1 - n_2)$$



n_1 : Zahl der B-Atome in Ebene 1

n_2 : Zahl der B-Atome in Ebene 2

Das erste Ficksche Gesetz:

$$j_B = -\frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \frac{\partial C_B}{\partial x} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

α : Abstand der Ebenen 1 und 2

Diffusionskoeffizient von B-Atomen:

$$D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2$$

Gilt für alle **kubischen Gitter** und auch für **substitutionelle Diffusion** (α muß geeignet gewählt werden)!

Bei nicht kubischen Gittern: Diffusionskoeffizient anisotrop!

7.4 Diffusion im stationären Zustand

stationärer Zustand: Konzentration $C(x)$ zeitlich konstant

Beispiel: Wasserstoffdiffusion durch die Wände einer H_2 -Flasche

- * Wandstärke: l
- * Diffusionskoeffizient von H_2 im Wandmaterial: D_H
- * H_2 -Konzentration innen: $C_i = C_H$
- * H_2 -Konzentration außen: $C_a = 0$

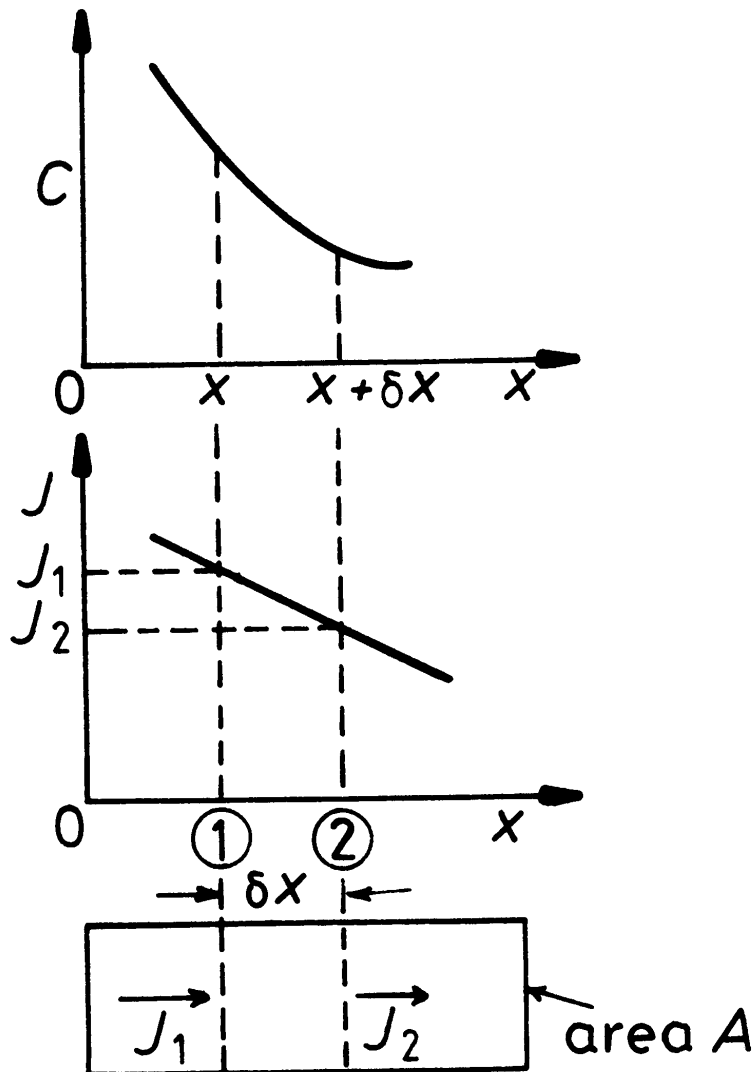
$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{0 - C_H}{l}$$

1. Ficksches Gesetz \implies konstanter H_2 -Strom durch Wand:

$$J_H = \frac{D_H C_H}{l}$$

7.5 Diffusion im nicht stationären Zustand

nicht stationärer Zustand: Konzentration C variiert als Funktion von Ort und Zeit



$$\delta C_B = \frac{(J_1 - J_2) A \delta t}{A \delta x}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C_B}{\partial t} = - \frac{\partial J_B}{\partial x}$$

\Rightarrow (mit 1. Fickschem Gesetz)

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right)$$

\Rightarrow (falls D konzentrationsunabhängig)

2. Ficksches Gesetz:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}$$

Beispiel:

Härtung eines Stahls durch Anreicherung mit Kohlenstoff

(Analoges Problem: Dotieren eines Halbleiters)

Angangskonzentration von Kohlenstoff im unbehandelten Stahl:

$$C(t=0) = C_0$$

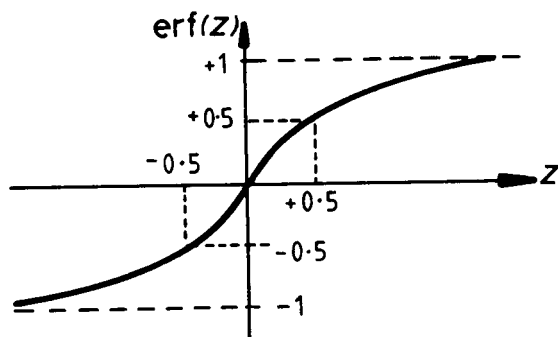
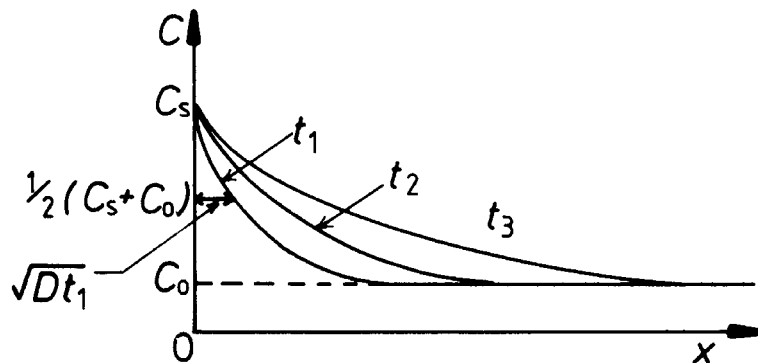
Stahl wird in Gasmisch aus CH_4 und CO geblüht.

Kohlenstoff diffundiert durch Oberfläche in den Stahl

Randbedingungen:

Oberflächenkonzentration: $C(x=0) = C_s$

Konzentration im Innern: $C(x \rightarrow \infty) = C_0$



Lösung der Diffusionsgleichung:

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_0) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

mit

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \Rightarrow x(C = \frac{1}{2}(C_s + C_0), t) = \sqrt{Dt}$$

Beispiel: Kohlenstoffhärtung von Austenitstahl

Prozeßzeit: $t=1000\text{s}$

Prozeßtemperatur: $T=1000^\circ\text{C}$

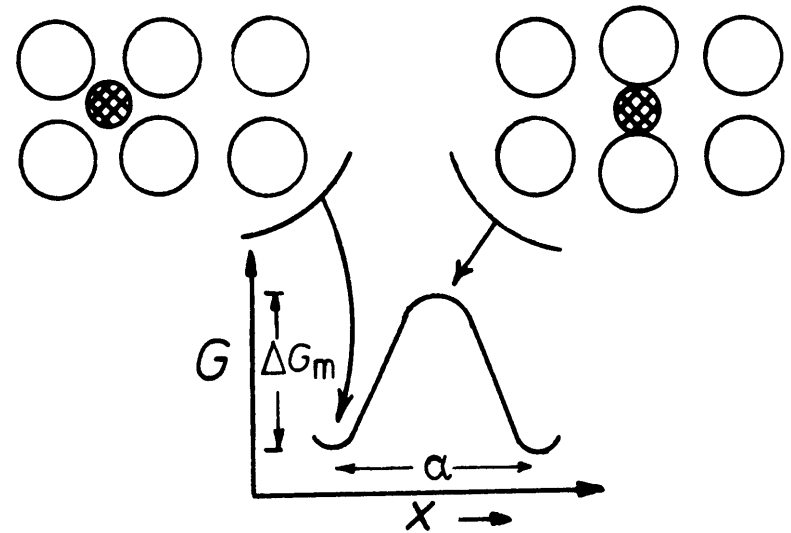
$D = 4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

$$x(C = \frac{1}{2}(C_s + C_0), t) = \sqrt{Dt}$$

\Rightarrow Dicke der mit Kohlenstoff angereicherten Schicht: $d=0.2\text{mm}$

7.6 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

a.) Diffusion über Zwischengitterplätze



Gitter muß bei Sprung eines Zwischengitteratoms verzerrt werden!

==> Aktivierungsenergie ΔG_m zur Wandung eines Zwischengitteratoms

$$\Gamma_B = z \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

z: Zahl der freien Plätze um das Atom
ν: Vibrationsfrequenz des Atoms

Der Diffusionskoeffizient bei Diffusion über Zwischengitterplätze

$$D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

Aufspaltung von ΔG_m in entropischen und enthalpischen Term: $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$

$$\Rightarrow D_B = \left[\frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \right] \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right) = D_{B0} \exp\left(\frac{-Q_{ZD}}{RT}\right)$$

mit $D_{B0} = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)$ und $Q_{ZD} = \Delta H_m$

Beispiel: Diffusion in bcc Eisen:

diffundierendes Element	D_0 [mm ² /s]	Q [kJ/mol]
C	2.0	84.1
N	0.3	76.1
H	0.1	13,4

Aktivierungsenthalpie sinkt mit abnehmender Größe der diffundierenden Atome (geringe Verzerrung des Gitters notwendig)!

b.) Substitutionelle Diffusion

1.) Atomare Selbstdiffusion

reines Metall der Atomsorte A

A-Atome wandern über Leerstellen durch das Gitter

Experimentelle Bestimmung der Selbstdiffusionsrate:

Beobachtung der Diffusion radioaktiver Isotope A* im Festkörper.

Sprung nur möglich, wenn Leerstelle verfügbar!

==>

Sprungrate proportional zur Zahl z nächster Nachbarn und zur Leerstellenkonzentration x_v :

$$\Gamma = \nu z x_v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

Leerstellenkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$x_v^e = \exp\left(\frac{\Delta G_v}{RT}\right)$$

ΔG_v : Aktivierungsenergie zur Bildung von Leerstellen

==>

$$D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp\left(\frac{-(\Delta G_m + \Delta G_v)}{RT}\right)$$

Aufspaltung in entropischen und enthalpischen Beitrag:

$$D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_v}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-(\Delta H_m + \Delta H_v)}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow D_A = D_0 \exp\left(\frac{-Q_{SD}}{RT}\right)$$

mit $D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_v}{R}\right)$ und $Q_{SD} = \Delta H_m + \Delta H_v$

typischer Wert für Vibrationsfrequenz: $\nu \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$

für fcc-Struktur: $z = 12$ und $\alpha = a/\sqrt{2}$

7.7 Diffusionskoeffizienten von Metallen

Class	Metal	T_m K	D_0 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Q kJ mol^{-1}	Q RT_m	$D(T_m)$ $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
bcc (rare earths)	ϵ -Pu	914	0.3	65.7	8.7	53
	δ -Ce	1071	1.2	90.0	10.1	49
	γ -La	1193	1.3	102.6	10.4	42
	γ -Yb	1796	1.2	121.0	8.1	3600
bcc (alkali metals)	Rb	312	23	39.4	15.2	5.8
	K	337	31	40.8	14.6	15
	Na	371	24.2	43.8	14.2	16
	Li	454	23	55.3	14.7	9.9
bcc (transition metals)	β -Tl	577	40	94.6	19.7	0.11
	Eu	1095	100	143.5	15.8	14
	Er	1795	451	302.4	20.3	0.71
	α -Fe*	1811	200	239.7	15.9	26
	δ -Fe*	1811	190	238.5	15.8	26
	β -Ti	1933	109	251.2	15.6	18
	β -Zr	2125	134	273.5	15.5	25
	Cr	2130	20	308.6	17.4	0.54
	V	2163	28.8	309.2	17.2	0.97
	Nb	2741	1240	439.6	19.3	5.2
	Mo	2890	180	460.6	19.2	0.84
Ta	3269	124	413.3	15.2	31	
W	3683	4280	641.0	20.9	3.4	
hcp*	Cd	594	c 5	76.2	15.4	0.99
			\perp c 10	79.9	16.2	0.94
	Zn	692	c 13	91.6	15.9	1.6
			\perp c 18	96.2	16.7	0.98
	Mg	922	c 100	134.7	17.6	2.3
			\perp c 150	136.0	17.8	2.9

Class	Metal	T_m K	D_0 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Q kJ mol^{-1}	Q RT_m	$D(T_m)$ $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
fcc	Pb	601	137	109.1	21.8	0.045
	Al	933	170	142.0	18.3	1.9
	Ag	1234	40	184.6	18.0	0.61
	Au	1336	10.7	176.9	15.9	1.3
	Cu	1356	31	200.3	17.8	0.59
	Ni	1726	190	279.7	19.5	0.65
	β -Co	1768	83	283.4	19.3	0.35
	γ -Fe [†]	1805	49	284.1	18.9	0.29
	Pd	1825	20.5	266.3	17.6	0.49
	Th	2023	120	319.7	19.0	6.6
Pt	2046	22	278.4	16.4	0.17	
tet*	β -Sn	505	c 770	107.1	25.5	0.0064
			\perp c 1070	105.0	25.0	0.015
diamond cubic	Ge	1211	440	324.5	32.3	4.4×10^{-5}
	Si	1683	0.9×10^6	496.0	35.5	3.6×10^{-4}

Data selected mainly from A.M. Brown and M.F. Ashby, 'Correlations for Diffusion Constants', *Acta Metallurgica*, **28**:1085 (1980).

* Data selected from N.L. Peterson, *Solid State Physics*, Vol. 22, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Eds.), Academic Press, New York, 1968.

[†] T_m for γ -Fe is the temperature at which γ -Fe would melt if δ -Fe did not intervene.

Experimentelle Befunde zu den Diffusionskoeffizienten von Metallen

Für Materialien mit gleichen Bindungstypen und Kristallstrukturen:

Q/RT_m , D_0 und $D(T_m)$ sind annähernd konstant!

$\implies D(T/T_m) \approx \text{const.}$

Erklärung:

stärkere interatomare Bindung

\implies * Erhöhung von T_m
* Erhöhung von ΔH_v , ΔH_m

$\implies Q/RT_m$ bleibt annähernd konstant!

7.8 Diffusion in Substitutionsmischkristallen

Annahme:

- * Binärer Substitutionsmischkristall aus Atomen A und B
- * A und B besitzen unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten in eine Leerstelle zu springen.

==> A und B haben unterschiedliche Diffusionskonstanten D_A und D_B

Ströme von A und B:

$$j_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$j_B = D_B \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Annahme:

- * Blöcke aus A- und B-Atomen sind in Kontakt
- * $D_A > D_B$
- * Zahl der Atome pro Einheitsvolumen bleibt konstant (C_0): $C_0 = C_A + C_B$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = - \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

==>

$$j_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \qquad j_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Leerstellenfluß:

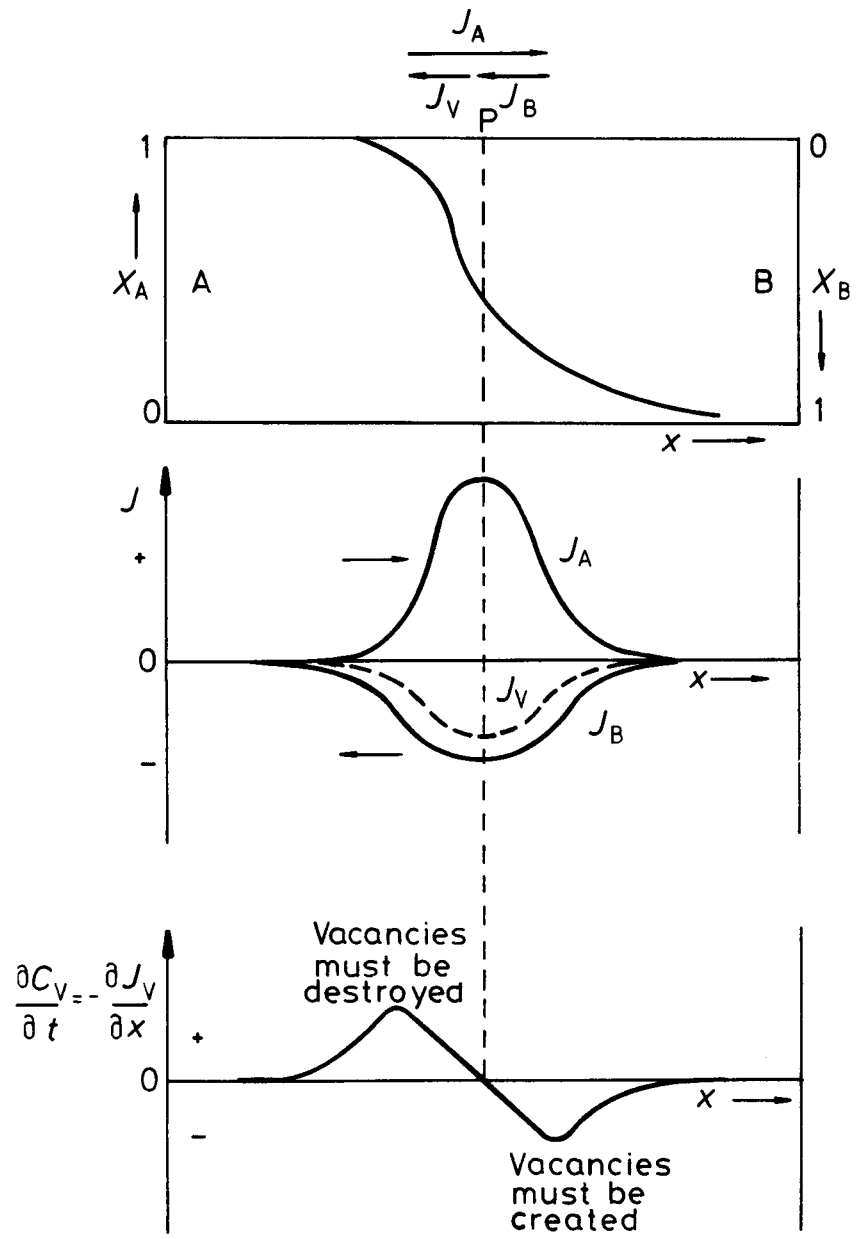
$$j_v = -j_A - j_B$$

==>

$$j_v = (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

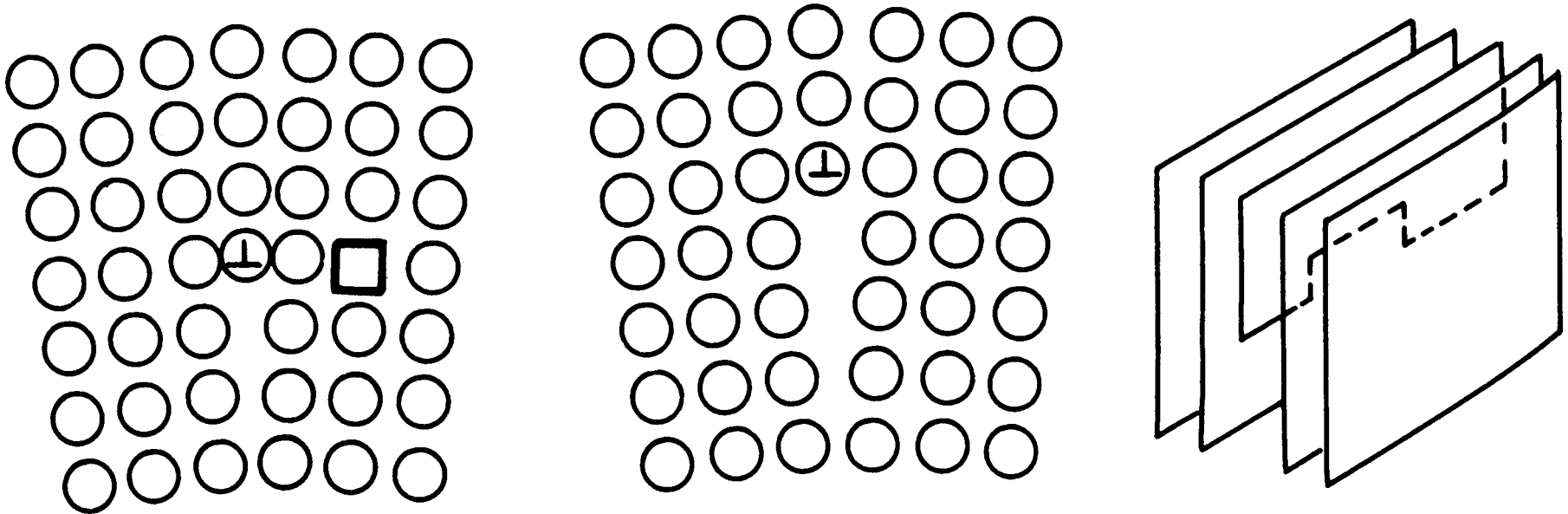
==>

Leerstellen müssen auf B-reicher Seite erzeugt und auf A-reicher Seite vernichtet werden!



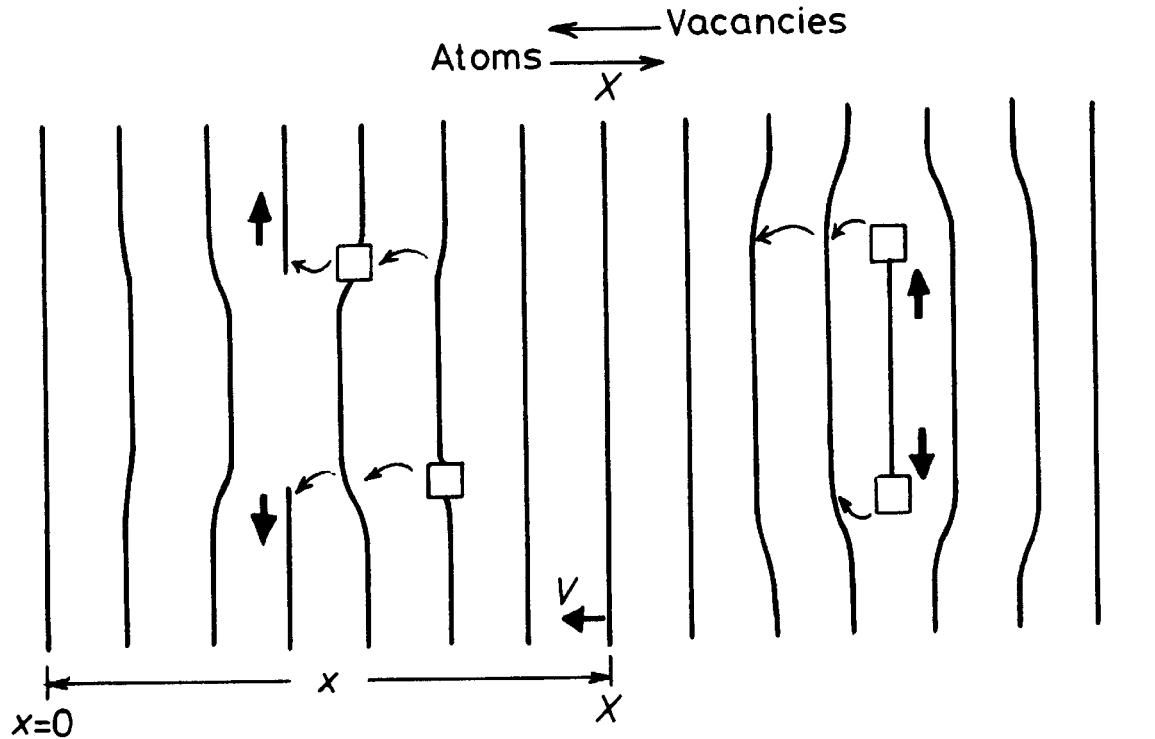
Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen

Quellen und Senken für Leerstellen: **Versetzungen**



Netzebenen werden auf B-reicher Seite eingefügt und auf A-reicher Seite aufgezehrt!

Wanderung der Versetzungen



Die Netzebenen wandern mit Geschwindigkeit v :

$$j_v = C_0 \cdot v$$

==> Erste Darkensche Gleichung:

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial X_A}{\partial x} \quad \text{mit} \quad X_A := \frac{C_A}{C_0}$$

7.8.1 Interdiffusion

Fluß von A-Atomen durch feststehende Ebene:

$$j_A' = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + v C_A$$

\implies

(Substitution von v)

$$j_A' = -(X_B D_A + X_A D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

\implies **Erstes Ficksches Gesetz für Interdiffusion:**

$$j_A' = -D^* \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Interdiffusionskoeffizient (zweite Darkensche Gleichung):

$$D^* = X_B D_A + X_A D_B$$

Zeitliche Änderung der Konzentration von A-Atomen:

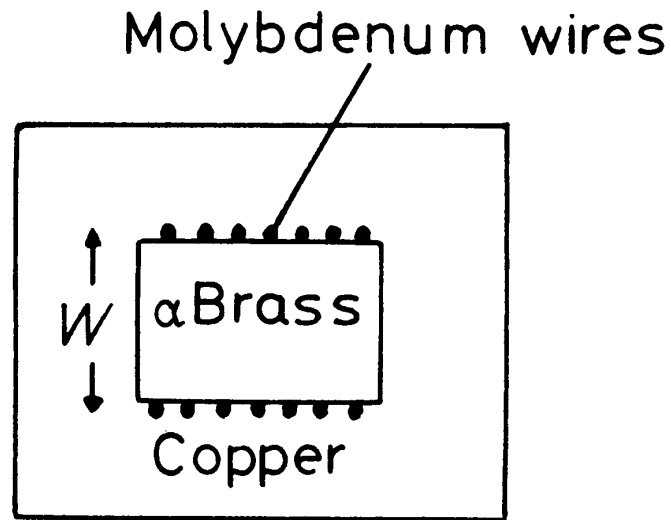
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \frac{\partial j_A'}{\partial x}$$

\implies **Zweites Ficksches Gesetz für Interdiffusion:**

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)$$

7.8.2 Der Kirkendall Effekt

α -Messing (Cu-30gew.% Zn) Block wird mit Mo-Drähten umwickelt und in Cu-Block eingebettet.



Nach Wärmebehandlung: Abstand der Mo-Drähte verringert

Erklärung:

$$D_{\text{Zn}} > D_{\text{Cu}}$$

\implies

Zn diffundiert schneller aus Messingblock heraus als Cu hineindiffundiert

\implies

Netzebenen wandern und nehmen Mo-Drähte mit!

7.9 Diffusion entlang Korngrenzen und freien Oberflächen

"Offenere Struktur" ==> höhere Sprungfrequenz

Diffusionskoeffizient für Korngrendiffusion:

$$D_K = D_{K0} \exp\left(\frac{-Q_K}{RT}\right)$$

Diffusionskoeffizient für Oberflächendiffusion:

$$D_O = D_{O0} \exp\left(\frac{-Q_O}{RT}\right)$$

Diffusionskoeffizient für Diffusion durch das Gitter:

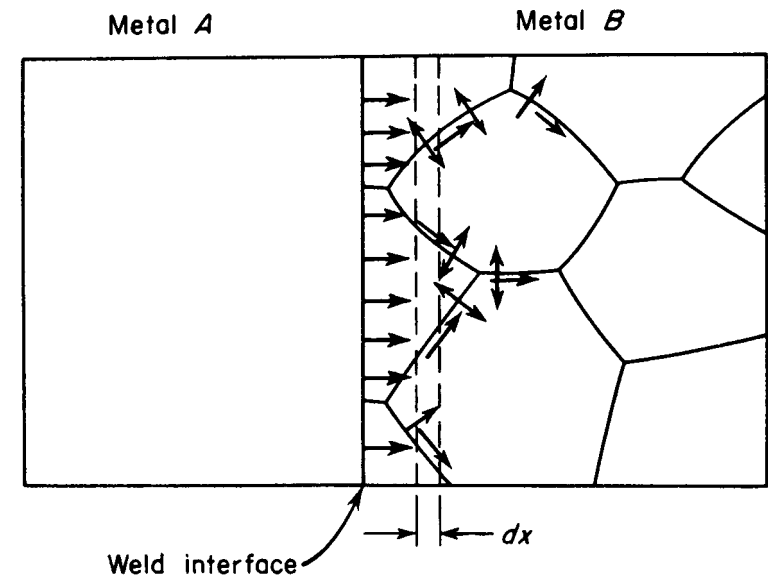
$$D_G = D_{G0} \exp\left(\frac{-Q_G}{RT}\right)$$

$$D_O > D_K > D_G$$

Korngrenzfläche meist größer als freie Oberfläche

==>

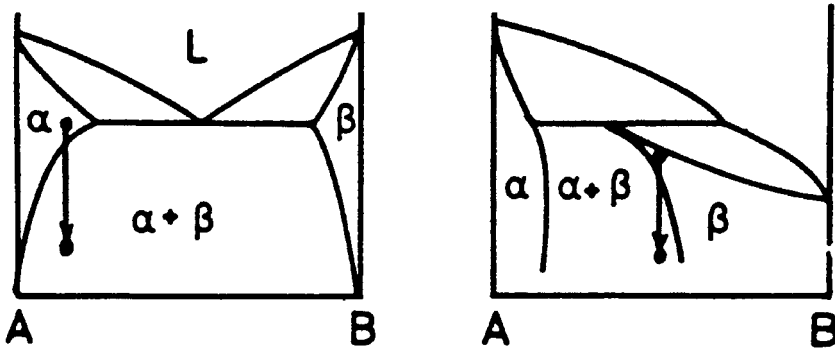
Korngrendiffusion meist dominant!



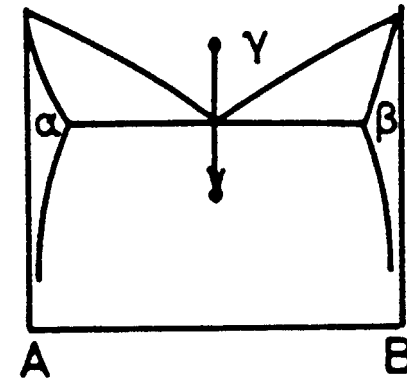
7.10 Phasenumwandlungen mit Diffusion

Beispiele:

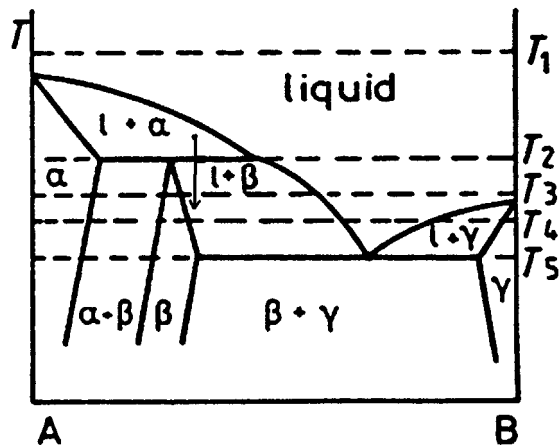
Ausscheidungsreaktionen



Eutektische/Eutektoide Transformation



Peritektische/Peritektoide Reaktionen



Inkongruentes Schmelzen/Erstarren

