

Zweistoffsysteme

Generell gilt:

$$G = H - TS = U + PV - TS =$$

$$= \left| U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \right| = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i$$

Zweistoffsystem: $k = 2$

$$G = \sum_{i=1}^2 \mu_i n_i = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 = \left| x_i = \frac{n_i}{n} \right| =$$

$$= (\mu_1 \cdot x_1 + \mu_2 \cdot x_2) \cdot n = \left| x_1 = 1 - x_2 \right| =$$

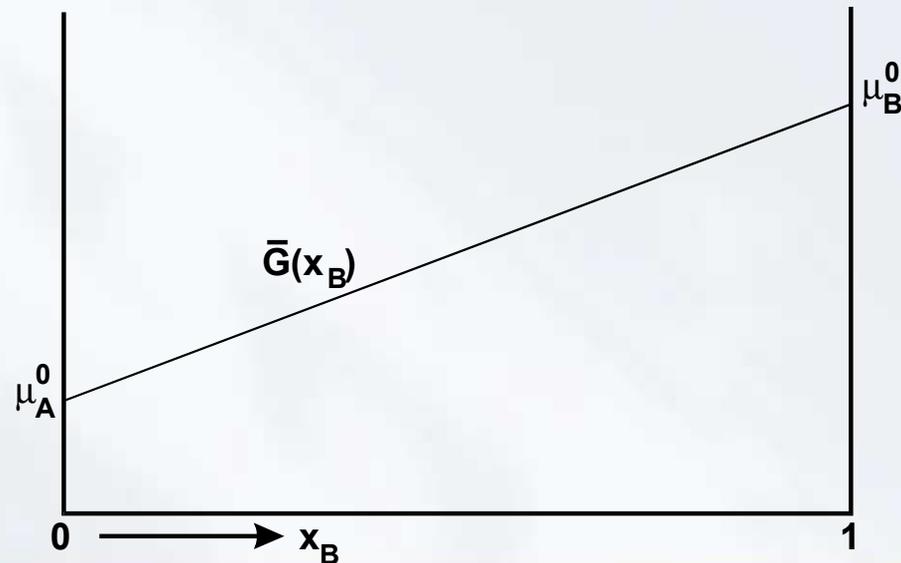
$$= [\mu_1(T, p, x_2) \cdot (1 - x_2) + \mu_2(T, p, x_2) \cdot x_2] \cdot n$$

Zweistoffsysteme vor der Mischung

Fügt man bei konstanter Temperatur und konstantem Druck eine Komponente A mit dem chemischen Potential μ_A^0 und eine Komponente B mit μ_B^0 in ein durch x_B gegebenes Verhältnis zusammen und es passiert sonst nichts, so ergibt sich die freie Enthalpie $\bar{G}(x_B)$ einfach summarisch zu

$$\bar{G}(x_B) = [\mu_A^0 \cdot (1 - x_B) + \mu_B^0 \cdot x_B] \cdot n$$

sodass $\bar{G}(x_B)$ in einem Diagramm durch eine Gerade zwischen μ_A^0 und μ_B^0 dargestellt wird.

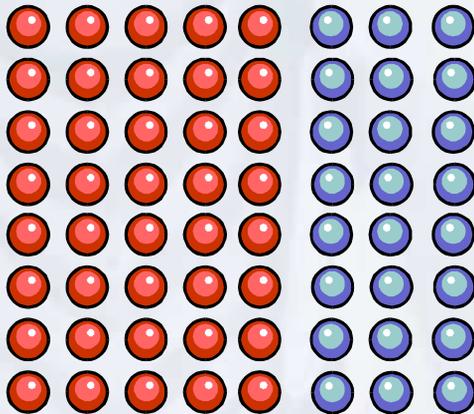


Mischung

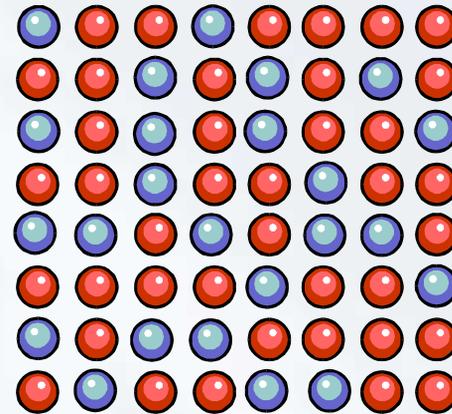
Schematisch:

- **Material A, Molenbruch x_A** $x_A \cdot n$ mol A n ... Molzahl
- **Material B, Molenbruch x_B** $x_B \cdot n$ mol B $x_A + x_B = 1$

vor der Mischung



nach der Mischung



$$\bar{G}(x_B) = [\mu_A^0 \cdot (1 - x_B) + \mu_B^0 \cdot x_B] \cdot n$$

$$G = \bar{G} + \Delta G_M$$

Freie Mischungsenthalpie

Gedankliche Vorgangsweise: Mischung in 2 Schritten

- 1. Substanzen A, B ohne Reaktion zusammenbringen**
- 2. Mischung der Komponenten → Mischungsterm**

Die Mischung (Lösung) der beiden Komponenten führt zur Bildung einer neuen Phase aufgrund der Wechselwirkung der Atome miteinander.

In $G = H - T \cdot S$ muss ein zusätzlicher Term für die Mischung berücksichtigt werden!

$$G = \bar{G} + \Delta G_M$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M$$

$$G = \bar{G} + \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M$$

... freie Mischungsenthalpie

Ideale Mischung

Mischungen, bei denen die **Wechselwirkungen zwischen den Komponenten** denen der **reinen Komponenten** entsprechen bezeichnet man als **Ideale Mischungen**

- Die **innere Energie U** des Systems ändert sich **nicht**, d. h. $\Delta U = 0$.
- **Ideale Mischung impliziert nicht**, dass es **überhaupt keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gibt !**

$$\Delta H = \underbrace{\Delta U}_{=0} + p \cdot \underbrace{\Delta V}_{\cong 0} = 0$$

$$G = \bar{G} + \underbrace{\Delta H_M}_0 - T \cdot \Delta S_M = \bar{G} - T \cdot \Delta S_M$$

Mischungsentropie

Modell der idealen Mischung (idealen Lösung):

- **einfachster Fall der Mischung, da ΔU_M bzw. $\Delta H_M = 0$**
- **innere Energie unabhängig von der Anordnung der B-Atome in der Matrix der A-Atome**
- **regellose Anordnung der Atome**
- **beim Mischen tritt keine Volumenänderung auf ($\Delta V_M = 0$)**

Aber: Entropieanstieg, da durch das Vermischen die reinen Stoffe in einem Zustand geringer Ordnung gebracht werden \rightarrow Mischungsentropie ΔS_M

$$G = \bar{G} - T \cdot \Delta S_M$$

$$\Delta S_M = -n \cdot R \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B)$$

**Stirling-Formel;
statist. Thermodynamik**

Freie Mischungsenthalpie: graphisch

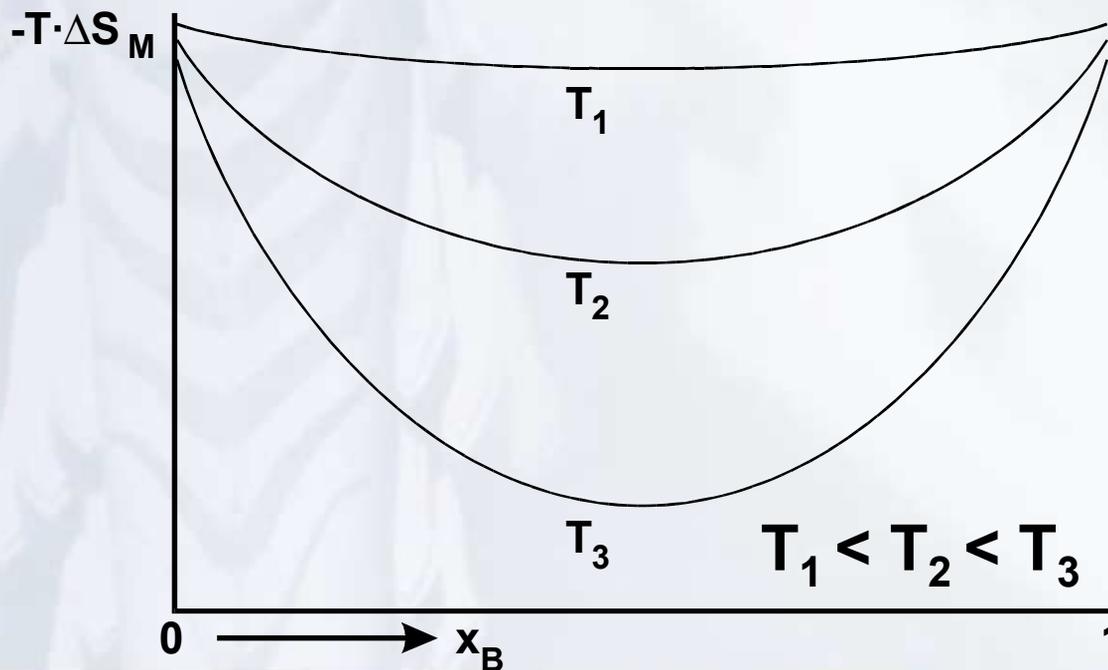
$$G_M = -T \cdot \Delta S_M$$

$$\Delta S_M = -n \cdot R \cdot \underbrace{\left(\underbrace{x_A}_{<1} \cdot \underbrace{\ln x_A}_{<0} + \underbrace{x_B}_{<1} \cdot \underbrace{\ln x_B}_{<0} \right)}_{>0} =$$

$$= -n \cdot R \cdot \left[(1 - x_B) \cdot \ln(1 - x_B) + x_B \cdot \ln x_B \right]$$

Freie Mischungsenthalpie

Mischungsentropie

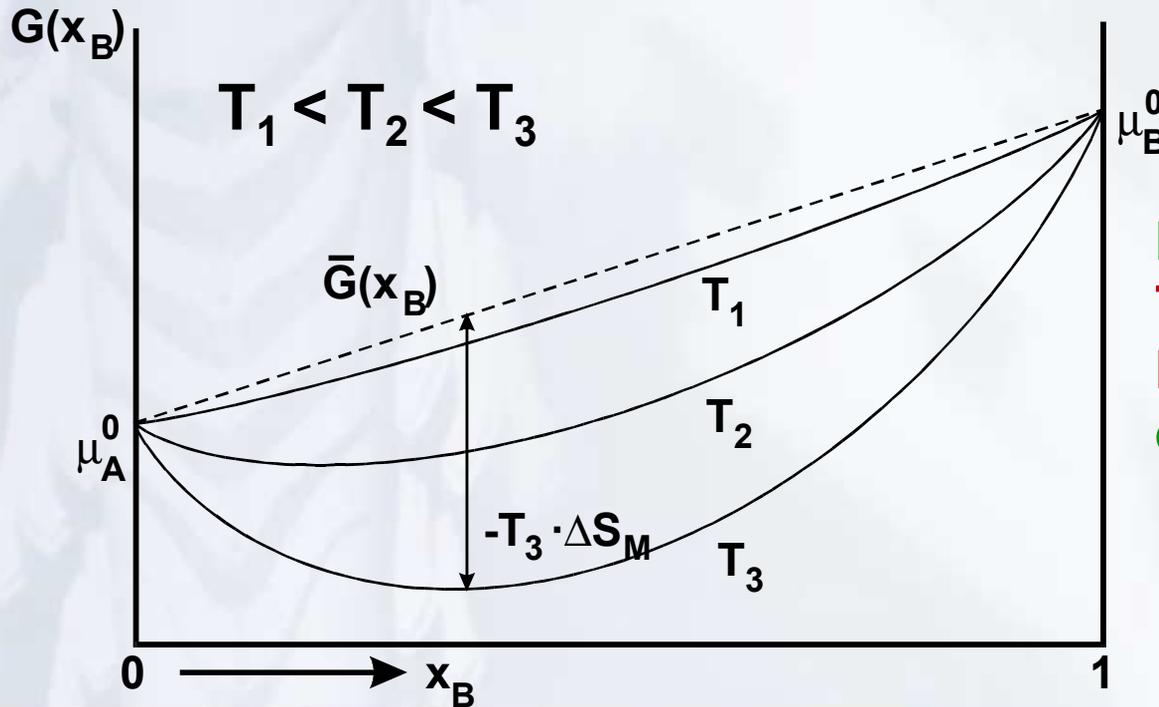


unendliche Steigung bei $x_B = 0$ und 1

→ sehr reine Materialien
sehr schwierig
herstellbar

Freie Enthalpie der idealen Mischung

$$\begin{aligned}
 G(x_B) &= \bar{G}(x_B) - T \cdot \Delta S_M \\
 &= n \cdot \left[\mu_A^0 \cdot (1 - x_B) + \mu_B^0 \cdot x_B \right] - T \cdot \Delta S_M
 \end{aligned}$$



Mit steigender
 Temperatur T spielt die
 Mischungsentropie ΔS_M
 eine wachsende Rolle

Chemische Potentiale in der idealen Mischung

Das chemische Potential beschreibt die **Änderung von G** beim **Hinzufügen/Wegnehmen von Atomen**.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

Binäres System A, B:

Zugabe von dn_A A-Teilchen und dn_B B-Teilchen:

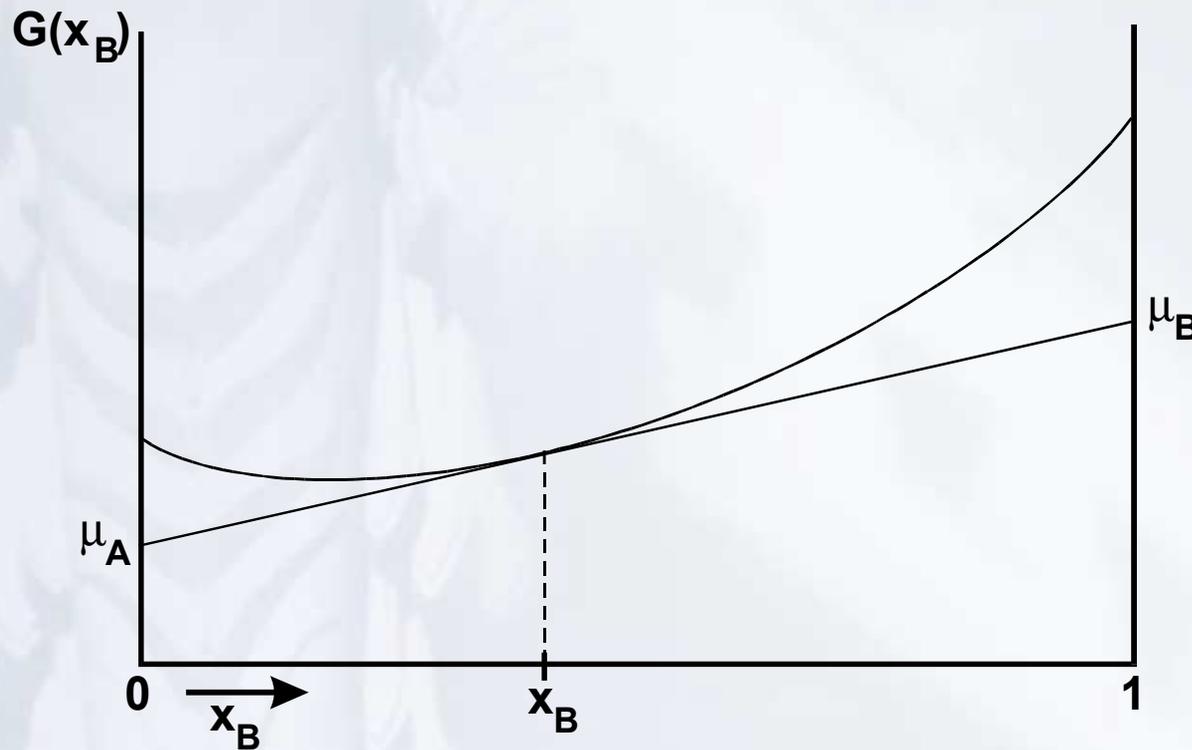
$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

Nach erfolgter Zugabe:

$$G = (\mu_A \cdot x_A + \mu_B \cdot x_B) \cdot n$$

Chemische Potentiale und freie Enthalpie

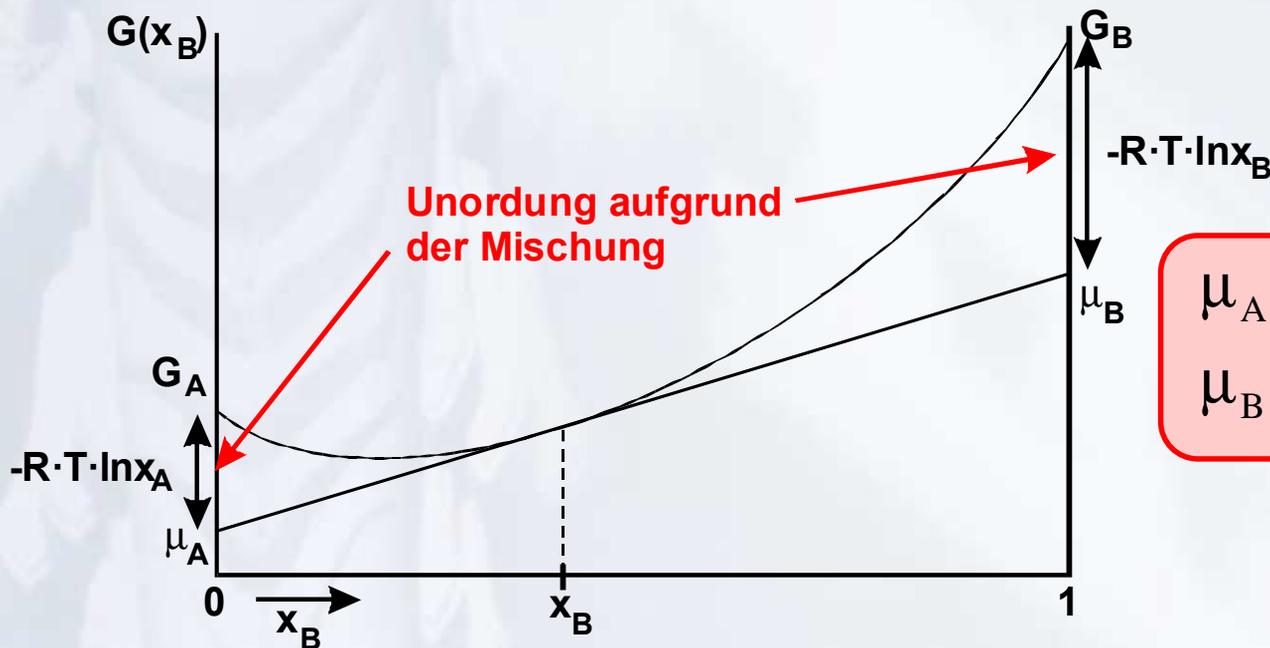
Bei Kenntnis der $G(x_B)$ - Kurve erhält man μ_A und μ_B durch Extrapolation der Tangente an der Stelle x_B .



μ_A und μ_B variieren systematisch mit der Gesamtzusammensetzung der Phase!

Chemische Potentiale: numerisch

$$\begin{aligned}
 G(x_A, x_B) &= n \cdot (x_A \cdot G_A + x_B \cdot G_B) + n \cdot R \cdot T \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B) = \\
 &= n \cdot [x_A \cdot (G_A + R \cdot T \cdot \ln x_A) + x_B \cdot (G_B + R \cdot T \cdot \ln x_B)] = \\
 &= n \cdot (\mu_A \cdot x_A + \mu_B \cdot x_B)
 \end{aligned}$$



$$\mu_A = G_A + R \cdot T \cdot \ln x_A$$

$$\mu_B = G_B + R \cdot T \cdot \ln x_B$$

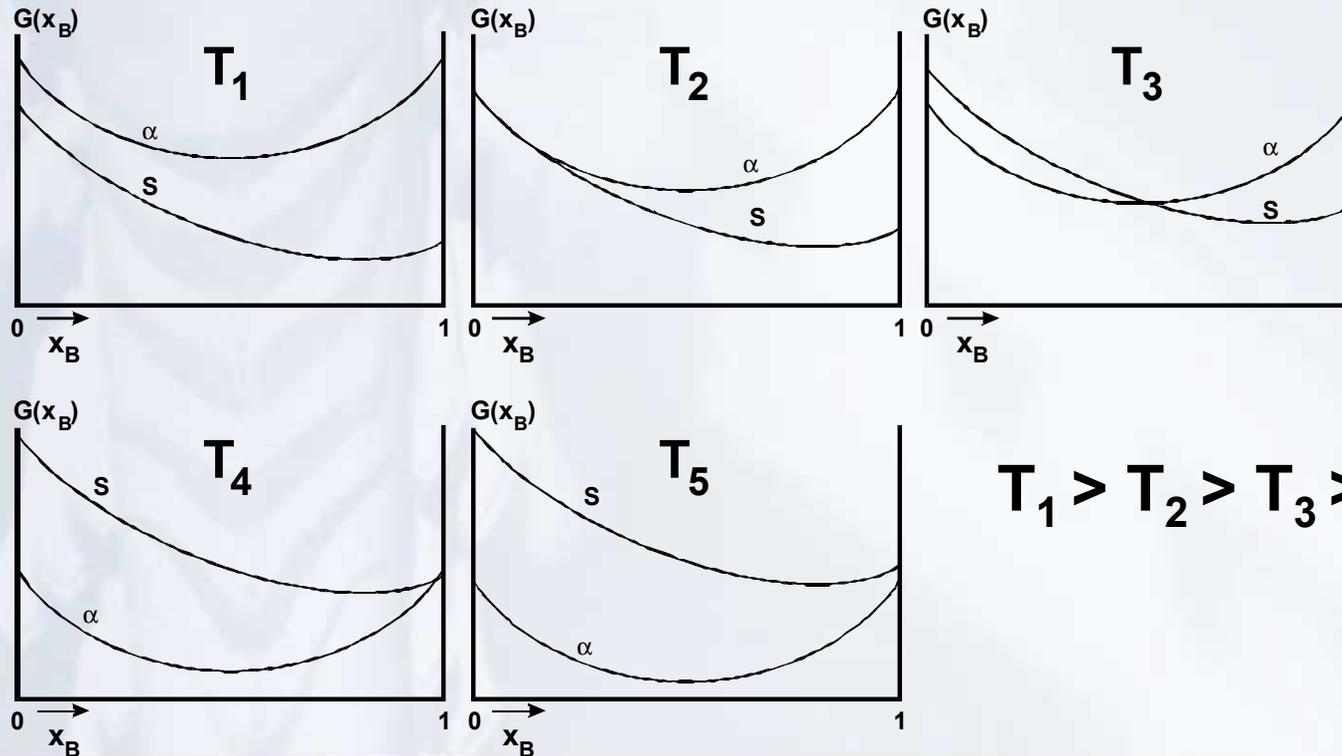
Zusammenfassung ideale Mischung

- Die ideale Mischung beschreibt Systeme, bei denen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gleichartig sind.
- Die Freie Enthalpie solcher Systeme wird im Wesentlichen durch die Mischungsentropie bestimmt.
- Die chemischen Potentiale der Einzelkomponenten variieren kontinuierlich über den gesamten Zusammensetzungsbereich.

Ideale Mischung: Vergleich zweier Phasen

Viele Grundzüge der Verhaltens von Zweistoffsystemen sind mittels der idealen Mischung darstellbar.

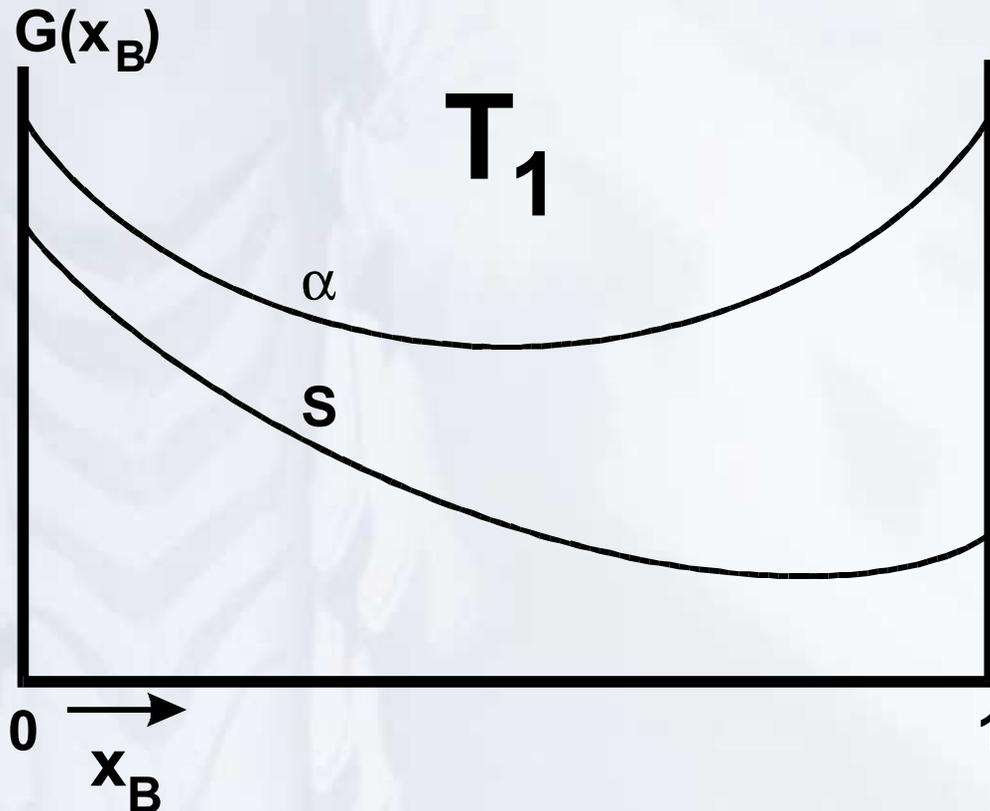
Beispiel: Gleichgewichtsbeziehungen von zwei Phasen α und S (α - feste Phase; S - Schmelze)



$$T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$$

T_1 : Schmelze stabil

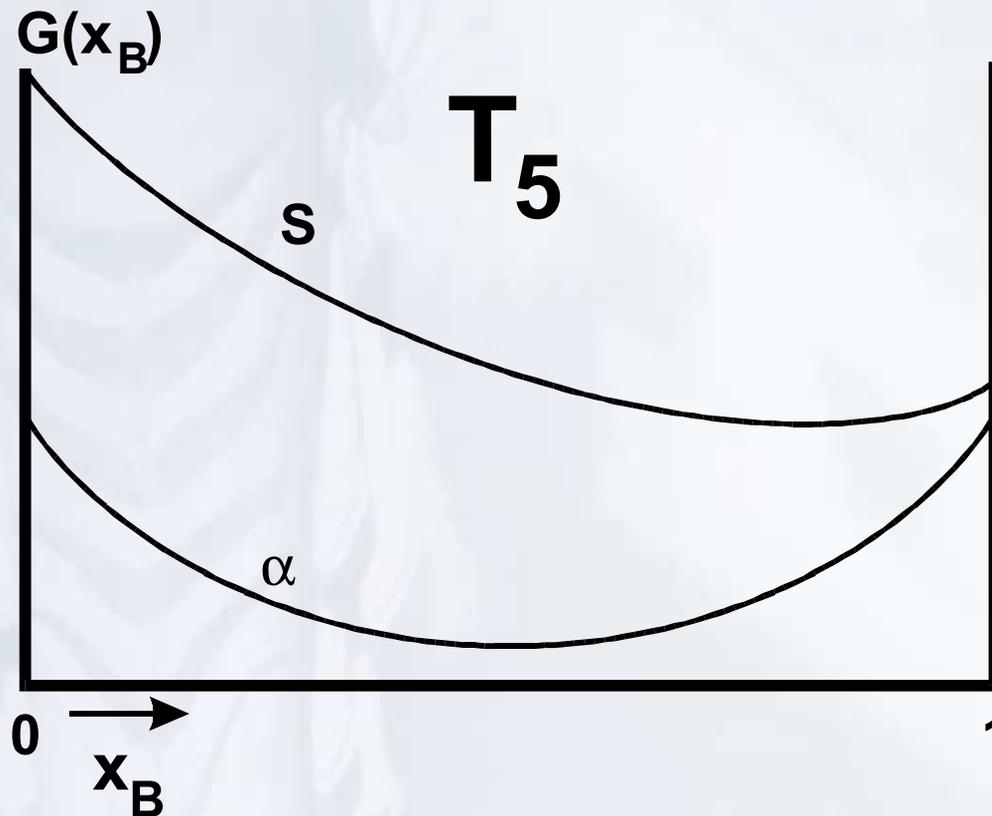
Bei T_1 (höchste Temperatur) gilt für alle x_B $G_S < G_\alpha$.
 → Schmelze stabil



hohe Temperatur:
 die flüssige Phase hat
 eine höhere Energie
 (Enthalpie), aber auch
 höhere Entropie als
 eine feste Phase,
 $H_S > H_\alpha$; $S_S > S_\alpha$.
 Der Entropieterm
 überwiegt in G
 → Schmelze stabil

T_5 : Feste Phase α stabil

Bei T_5 (geringste Temperatur) gilt für alle x_B $G_\alpha < G_S$.
 → Festkörper Stabil



geringe Temperatur:
 für $G = H - T \cdot S$ ist $T \cdot S$
 klein, der H - Beitrag
 überwiegt.

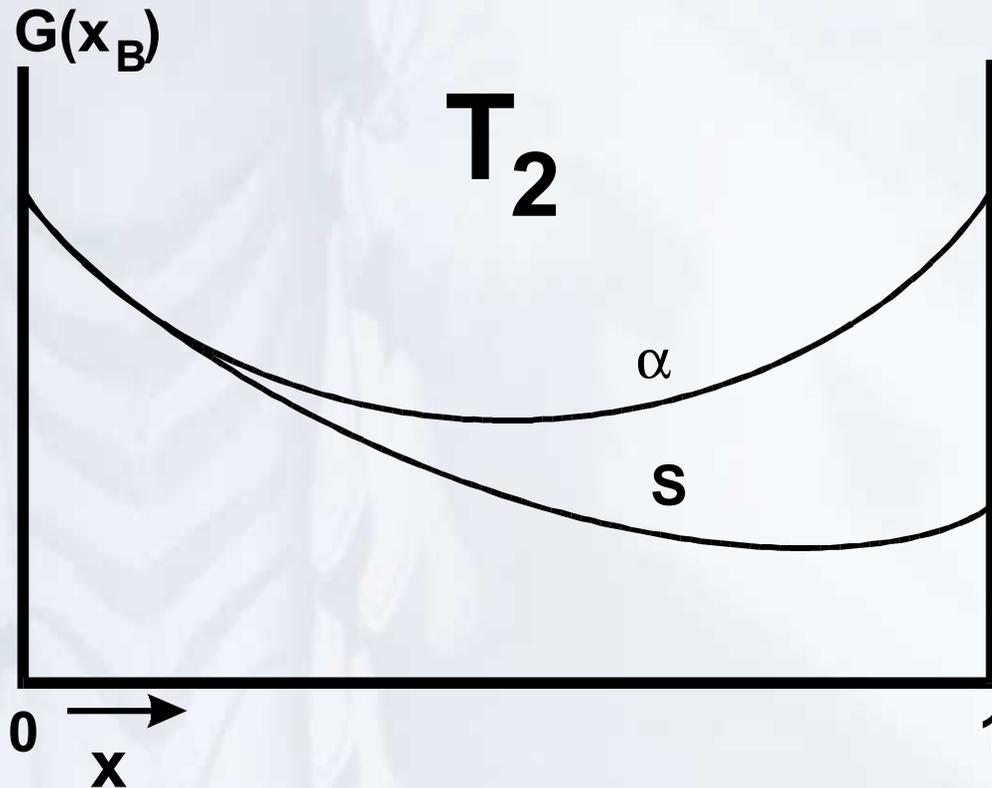
$$H_\alpha < H_S; G_\alpha < G_S$$

Der Enthalpieterm
 überwiegt in G

→ Festkörper stabil

T_2 : Erstarrungspunkt von A

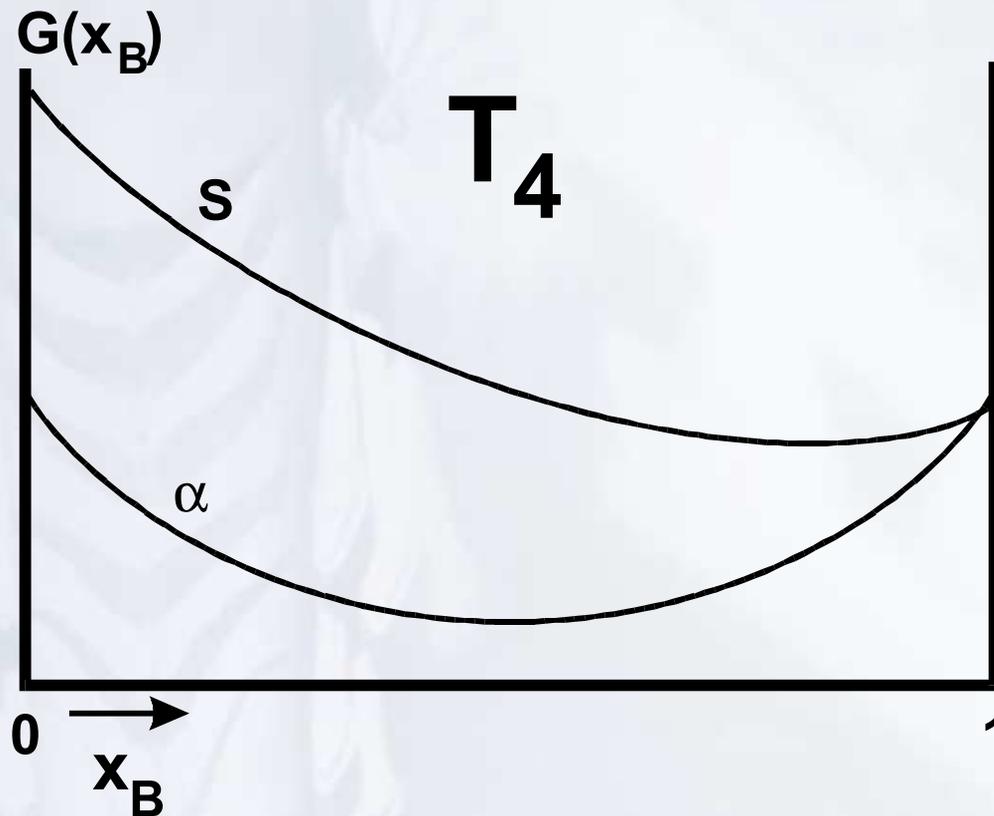
Bei T_2 gilt für $x_B=0$ $G_\alpha=G_s$, sonst immer noch $G_s < G_\alpha$.
 → Reinmaterial A erstarrt



Bei $T = T_2$ erstarrt das
 Reinmaterial A.
 Mischungen aus A und
 B ($x_B \neq 0$) befinden sich
 immer noch im
 flüssigen Zustand.

T_4 : Erstarrungspunkt von B

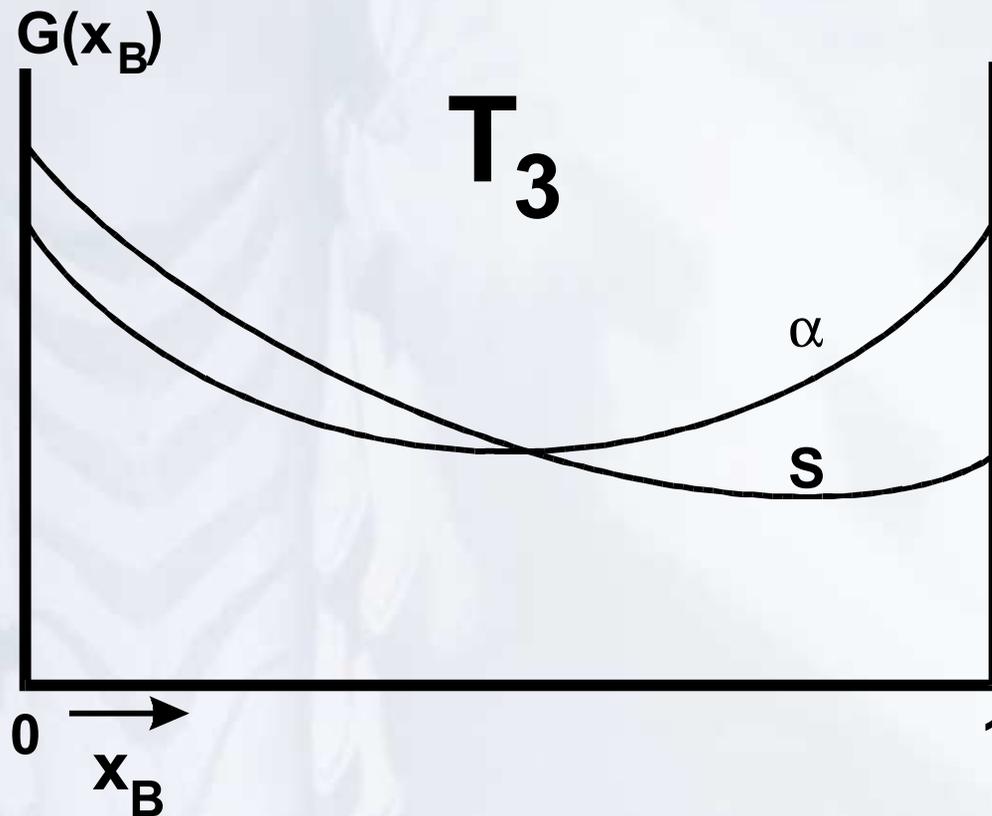
Bei T_4 gilt auch für $x_B=1$ $G_\alpha = G_s$, und sonst $G_\alpha > G_s$.
 → Reinmaterial B erstarrt



Bei $T = T_4$ erstarrt das
 Reinmaterial B.
 Mischungen aus A und
 B ($x_B \neq 0$) befinden sich
 alle im festen Zustand.

T_3 : Koexistenzgebiet fest/flüssig

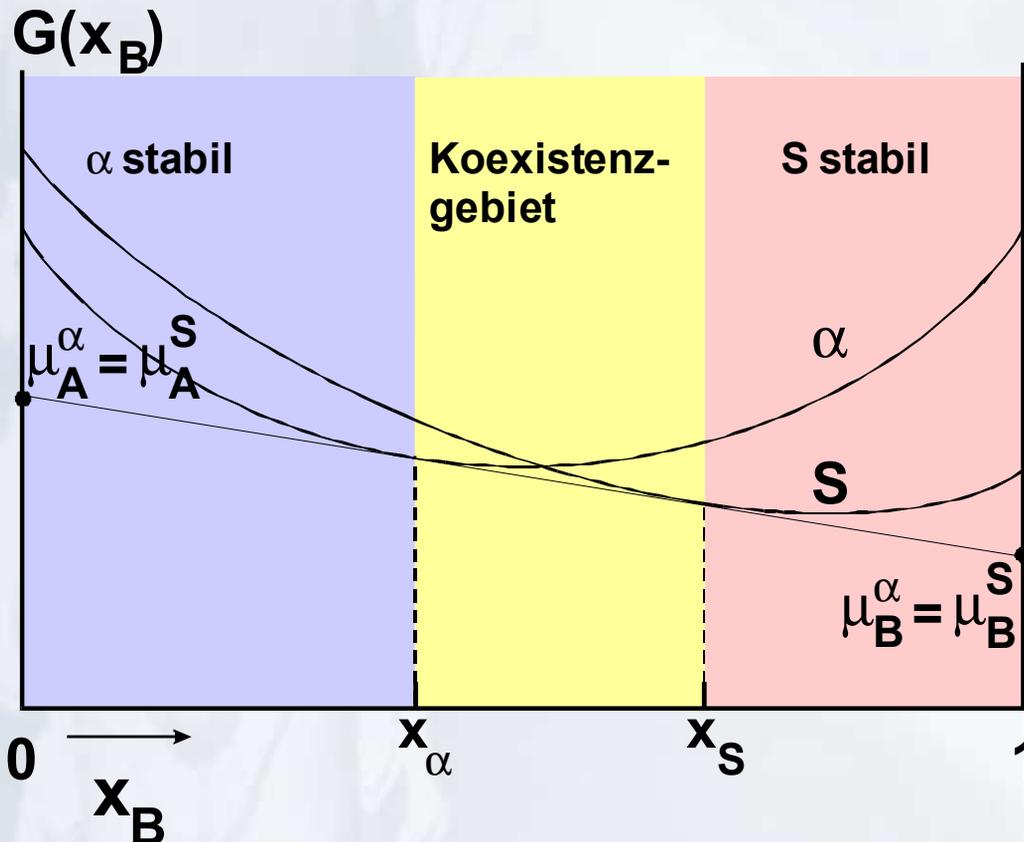
Bei T_3 schneiden sich die Kurven von G_α und G_S .
 → Koexistenz von fester und flüssiger Phase.



Bei $T = T_3$ ist die thermodynamisch günstigste Variante die Koexistenz einer Mischung aus festem Material der Zusammensetzung x_α und Schmelze der Zusammensetzung x_S . Es gilt $x_\alpha \neq x_B \neq x_S$.

Doppeltangentenregel

Liegt x_B im Bereich zwischen x_α und x_S , so koexistieren die feste Phase α und die flüssige Phase S.



Die Zusammensetzung der festen Phase, x_α und der Schmelze, x_S ist durch die gemeinsame Tangente der freien Enthalpie-Kurven gegeben. Dann sind die chemischen Potentiale von A und B in den beiden Phasen α und S gleich. In der Gibbs'schen Phasenregel gilt hier $p = 2$.

Hebelbeziehung

Die **Anteile** der festen Phase α und der flüssigen Phase S, m_α und m_S ergeben sich aus der Forderung nach der **Erhaltung der vorgegebenen Zusammensetzung x_B** .

$$m_\alpha = \frac{X_S - X_B}{X_S - X_\alpha}$$

$$m_S = \frac{X_B - X_\alpha}{X_S - X_\alpha}$$

$$\frac{m_\alpha}{m_S} = \frac{X_S - X_B}{X_B - X_\alpha}$$

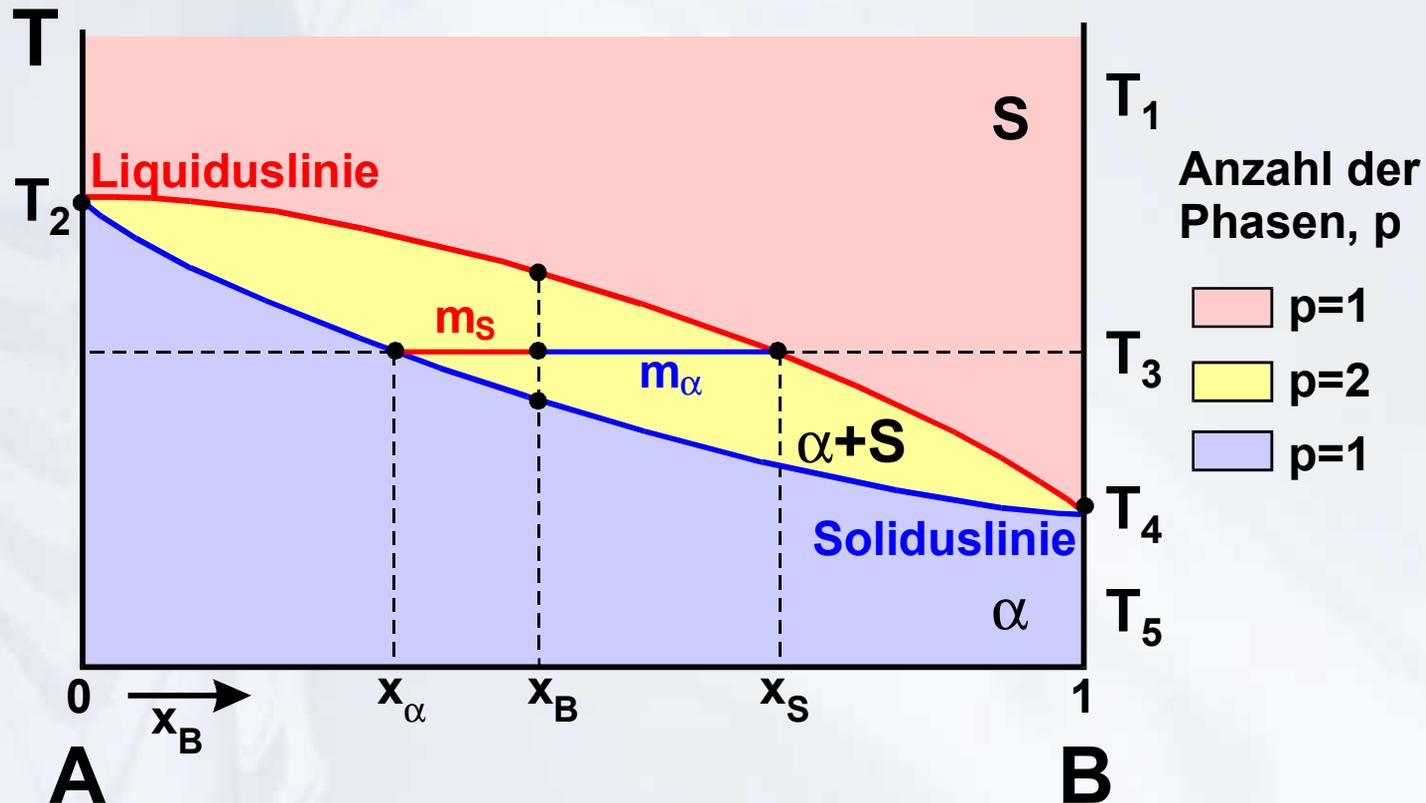
... **Hebelbeziehung**

$$m_\alpha \cdot X_\alpha + m_S \cdot X_S = \frac{X_S - X_B}{X_S - X_\alpha} \cdot X_\alpha + \frac{X_B - X_\alpha}{X_S - X_\alpha} \cdot X_S =$$

$$= \frac{X_S \cdot X_\alpha + X_B \cdot (X_S - X_\alpha) - X_\alpha \cdot X_S}{X_S - X_\alpha} = X_B \quad \text{q. e. d.}$$

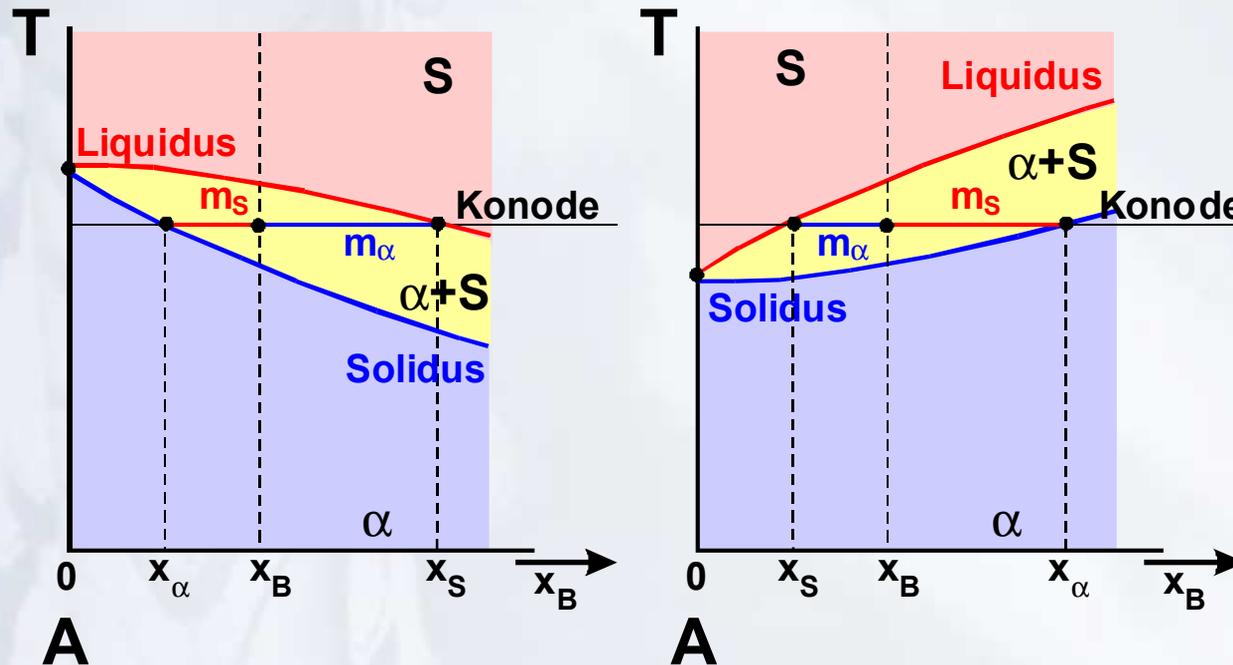
Phasendiagramm der idealen Mischung

Die Abhängigkeit der freien Enthalpien von α und S von der Temperatur T lässt sich in einem Phasendiagramm des Zweistoffsystems A und B zusammenfassen.



Phasendiagramm und Hebelbeziehung

Die Konzentration der Schmelze, x_S , kann größer oder kleiner sein als die der festen Phase α , x_α , je nachdem ob die Liquiduslinie und die Soliduslinie mit steigender Konzentration an- oder absteigen. Dementsprechend ändern sich auch die Mengenverhältnisse, m_S und m_α .



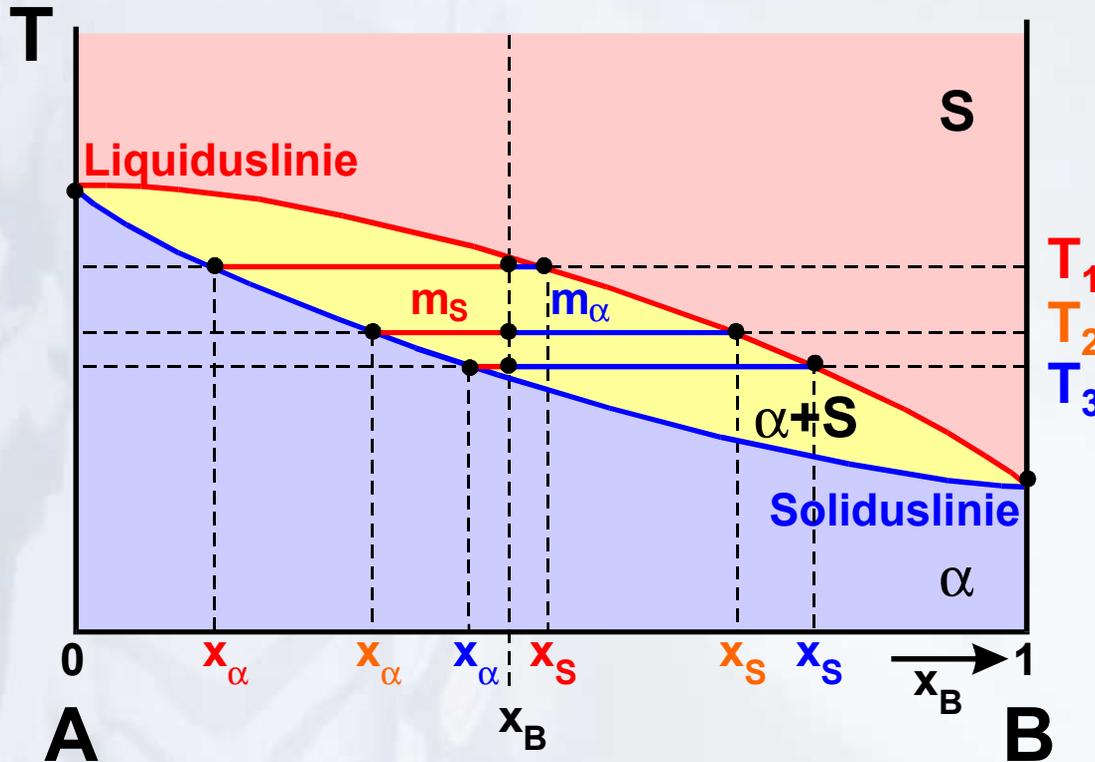
Konode: Linie konstanter Temperatur, deren Schnittpunkte mit Liquiduslinie und Soliduslinie x_S und x_α bestimmen.

Hebelbeziehung: generelle Aussagen

- Diese Beziehung gilt für alle Zweiphasengebiete, also auch für das Mengenverhältnis von zwei festen Phasen.
- Je dichter eine Konzentration an der Liquiduslinie ist, desto größer ist der Anteil der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Das Entsprechende gilt für eine Konzentration nahe der Soliduslinie.
- Die Bezeichnung "Hebelgesetz" ist aus der Mechanik entliehen:
Ein großer Anteil der Phase mit einem kurzen Hebel steht im Gleichgewicht (oder hält sich die Waage) mit einem kleinen Anteil der Phase an einem langen Hebel.

Verlauf der Kristallisation I

Abkühlung einer flüssigen Phase mit Zusammensetzung x_B :



Die Zusammensetzungen und Mengenverhältnisse von fester Phase α und Schmelze S variieren mit sinkender Temperatur. Beim Überschreiten der Soliduslinie hat der Festkörper wiederum die Zusammensetzung x_B .

Ein fixer Erstarrungspunkt (Schmelzpunkt) existiert nicht, nur ein Erstarrungsbereich (Schmelzbereich).

Verlauf der Kristallisation II

- Um das Gleichgewicht zu bewahren, muss sich die Zusammensetzung der zuvor entstandenen Kristallite kontinuierlich entlang der Soliduslinie ändern.
- Es muss ein ständiger Stoffaustausch zwischen den bereits ausgeschiedenen Kristalliten und der flüssigen Phase stattfinden.
- **Problem:** der zur Einstellung des Gleichgewichts erforderliche Stoffaustausch mit der bereits kristallisierten Phase findet aus kinetischen Gründen nicht, oder nur unvollständig, statt.
 - **Seigerung:** Ausbildung von festen Phasen mit lokal unterschiedlichen Zusammensetzungen.

Zusammenfassung Phasendiagramme

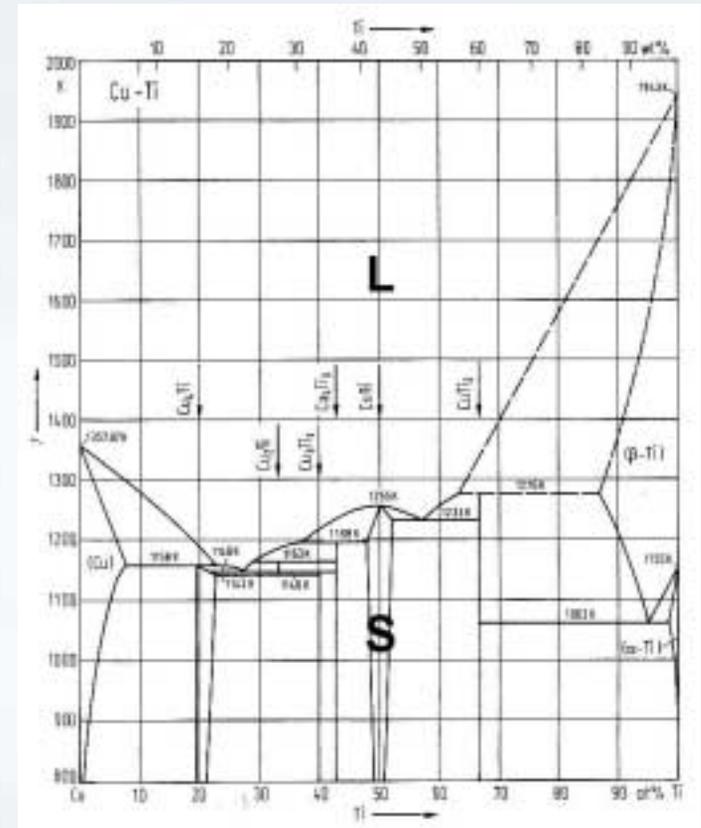
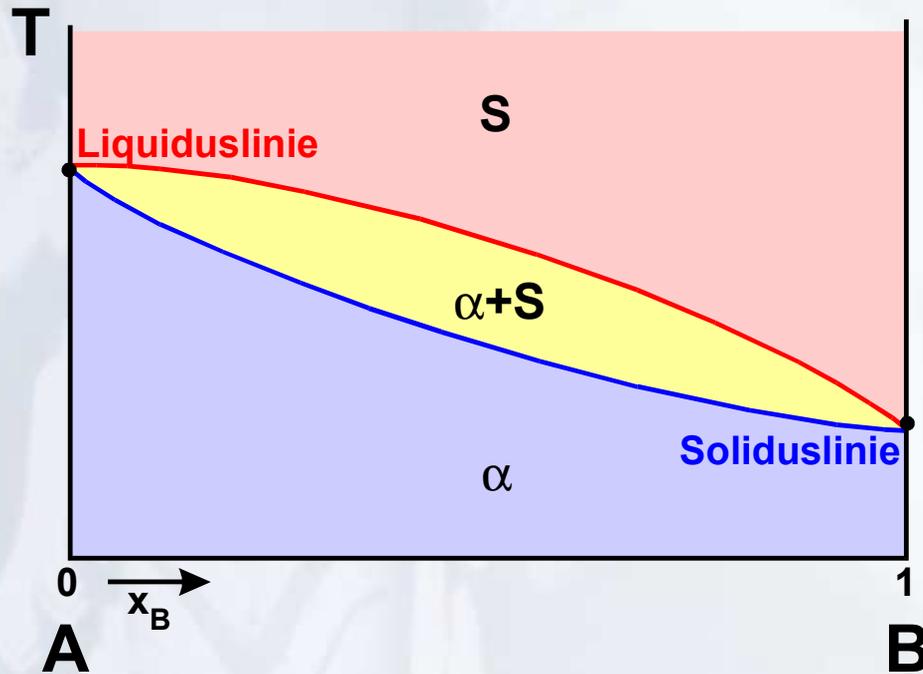
- **Phasendiagramme können aus der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpiekurven für verschiedene Aggregatzustände extrahiert werden.**
- **Für die ideale Mischung zweier Materialien gibt es immer einen Koexistenzbereich zwischen fester und flüssiger Phase. Ein exakter Schmelzpunkt existiert nicht, nur ein Schmelzbereich**
- **Im Koexistenzbereich liefert die Doppeltangentenregel die Zusammensetzungen von Schmelze und Festkörper, die Hebelbeziehung deren Mengenverhältnis.**

Die reale Mischung: Allgemeines

Von hier



Nach hier



Die reale Mischung: Ausgangspunkte

- Es werden Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zugelassen, d.h. $\Delta H_M \neq 0$.

→ exotherme/endotherme Effekte durch Reaktionen beim Mischen gemäß:

$$\Delta G_M = \underbrace{\Delta H_M}_{\Delta U_M} - T \cdot \Delta S_M$$

- Prinzipiell ist auch ein zusätzlicher Beitrag zur Mischungsentropie ΔS_M möglich .
- Meist liegen Mischungen vor, bei denen die Komponenten ungeordnet und statisch verteilt sind. Bei diesen entspricht die Mischungsentropie jener der idealen Lösung.
→ reguläre Mischung

Die reale Mischung: Mischungsenthalpie

Für die reale Mischung gilt:

$$\Delta H_M \neq 0$$

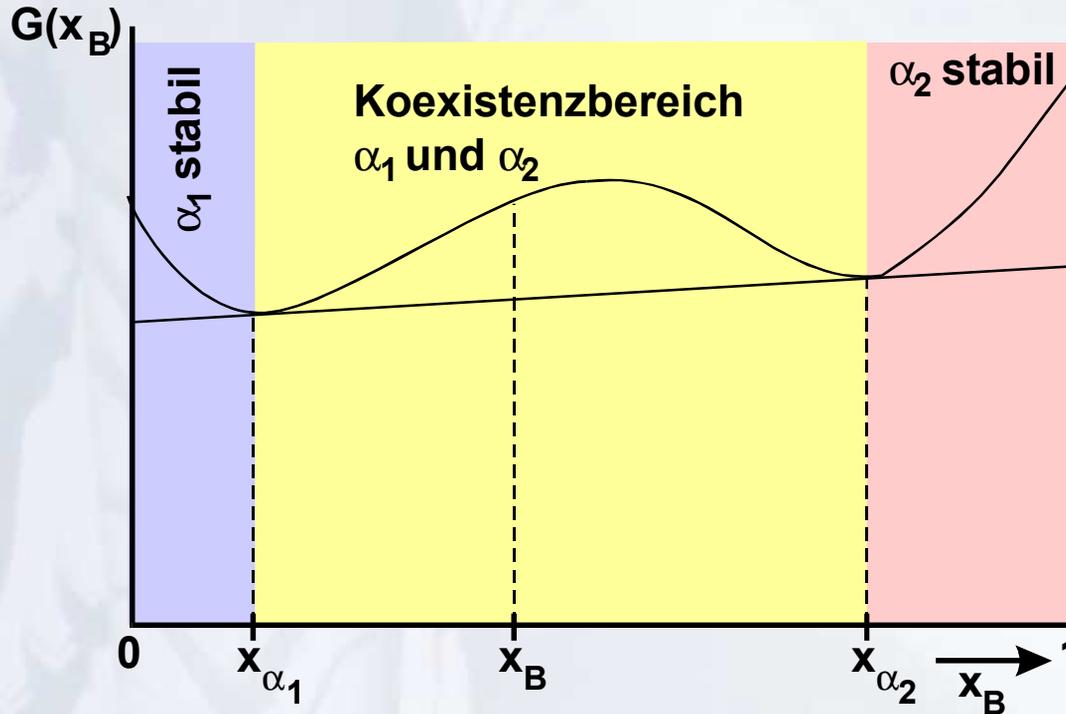
Die **Mischungsenthalpie** resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und ist damit **proportional** zu deren Konzentrationen:

$$\Delta H_M \propto X_A \cdot X_B$$
$$\Delta H_M(X_B) = \varepsilon(X_B) \cdot X_B \cdot (1 - X_B)$$

$\varepsilon(x_B)$: Konstante, welche durch die Wechselwirkungsenergien zwischen den einzelnen Komponenten bestimmt ist; ε ist konzentrationsabhängig.

Die reale Mischung: freie Enthalpie

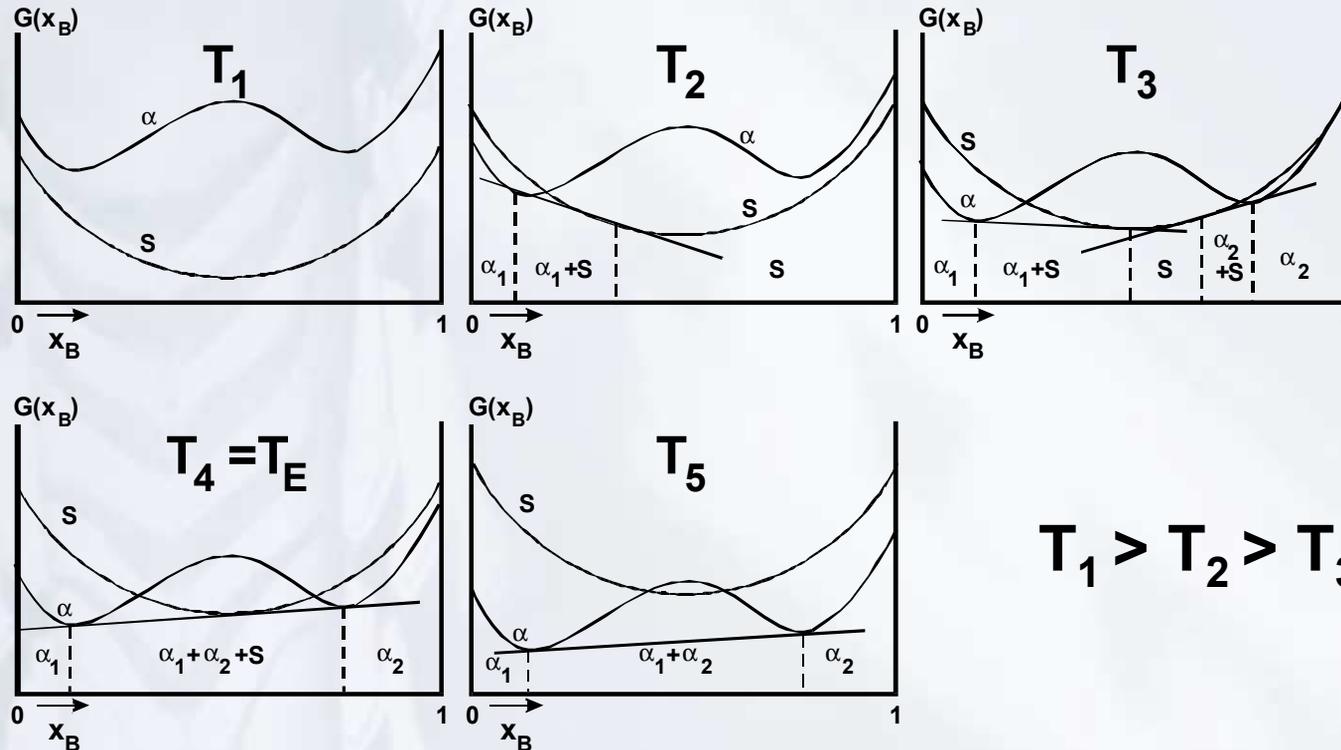
Mögliche Kurve der freien Enthalpie, $G(x)$, in der festen Phase:



Bereits in der festen Phase beinhaltet das System einen Koexistenzbereich der beiden Mischkristalle mit den Zusammensetzungen x_{α_1} und x_{α_2} .

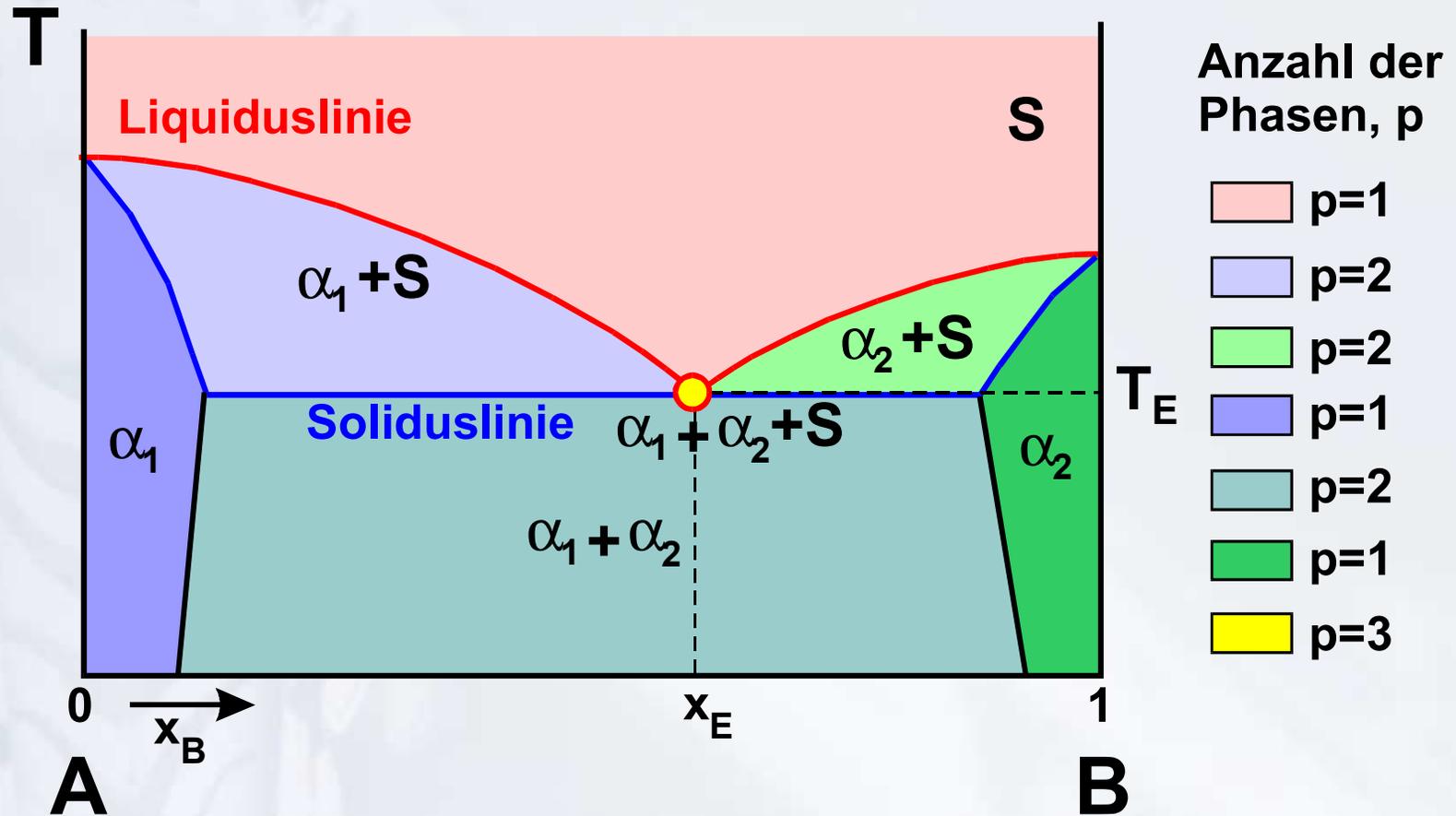
Die reale Mischung: Phasendiagramme

Die Konstruktion des Phasendiagrammes erfolgt **völlig analog zur idealen Mischung:**



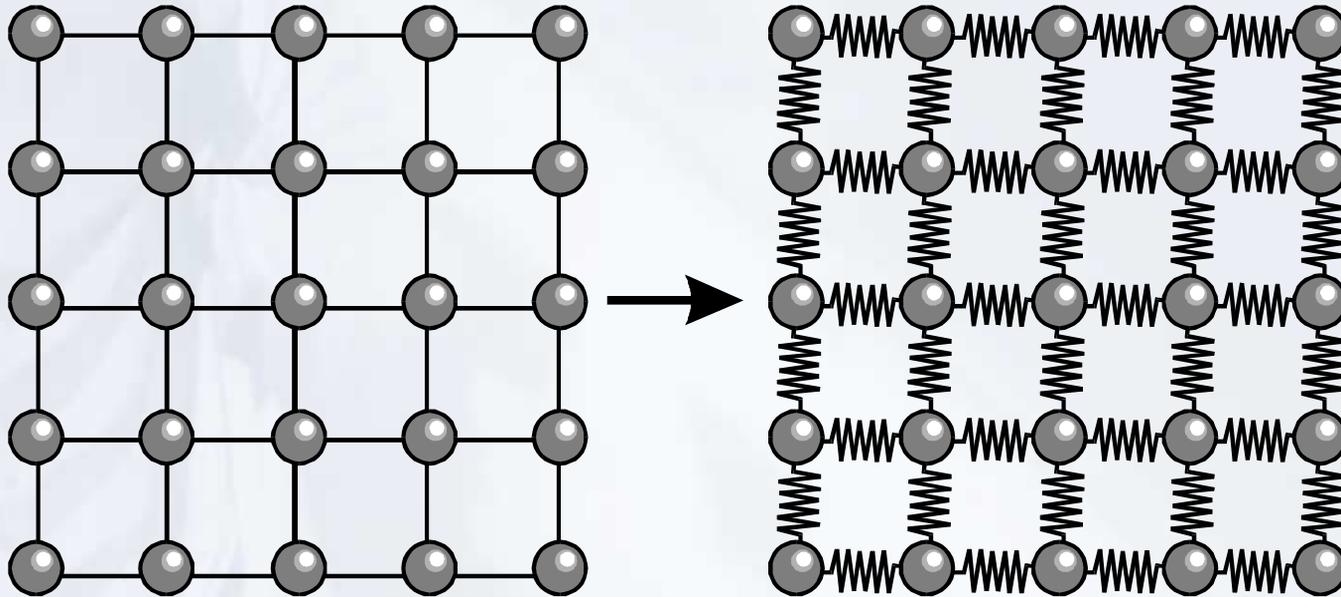
$$T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$$

Typisches eutektisches Phasendiagramm



Diffusion

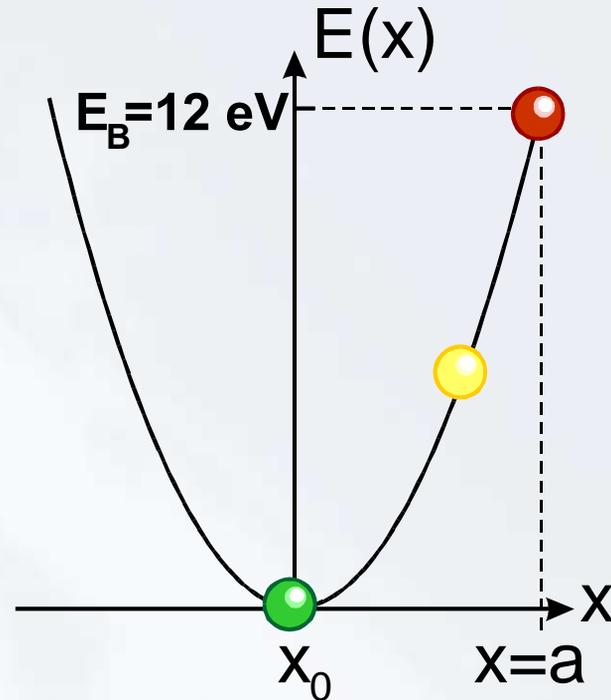
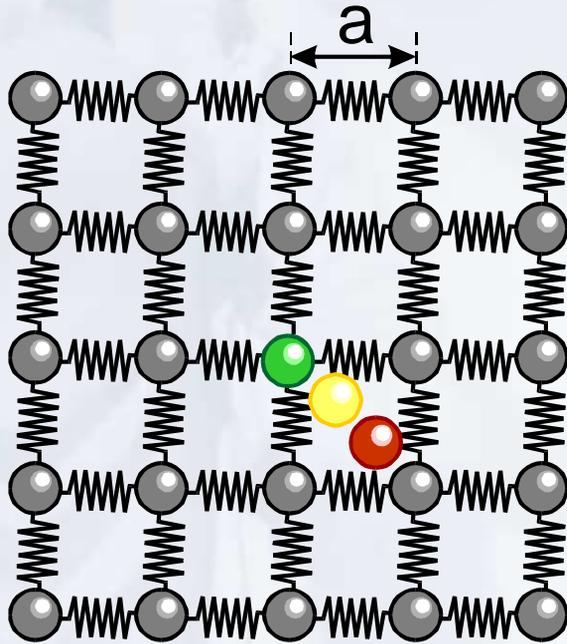
Der Festkörper als dynamisches System:



Kristallographisches Bild:
Fixe Gitterpositionen

Dynamisches Bild:
Atome können um
Ruhelage schwingen

Abschätzung der Schwingungsfrequenz I



$$E(x) = \frac{C \cdot (x - x_0)^2}{2}$$

Abschätzung der Schwingungsfrequenz II

$$E(x) = \frac{C \cdot (x - x_0)^2}{2}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_B}{m \cdot (x - x_0)^2}}$$

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_B}{m \cdot (x - x_0)^2}}$$

Numerische Werte:

$m = 10^{-25}$ kg, d. i. ca. 60 AME

$a = x - x_0 = 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-10}$ m

$E_B = 12 \text{ eV} = 12 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}$ J

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot 12 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} [\text{J}]}{10^{-25} [\text{kg}] \cdot (3 \cdot 10^{-10} [\text{m}])^2}} = \underline{\underline{3.28 \cdot 10^{12} \text{ Hz}}}$$

Bedeutung der Schwingungsfrequenz

$$\nu_0 = 10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}$$

- Mit der Frequenz ν_0 schwingen die Atome im Festkörper um ihre Ruhelage.
- ν_0 wird auch als "**Phononenfrequenz**" bezeichnet.
- Sie ist die "**Taktfrequenz**" für alle dynamischen Vorgänge im Festkörper.
- Die Atombewegung ist eine resultiert aus der im Festkörper gespeicherten **thermischen Energie**.

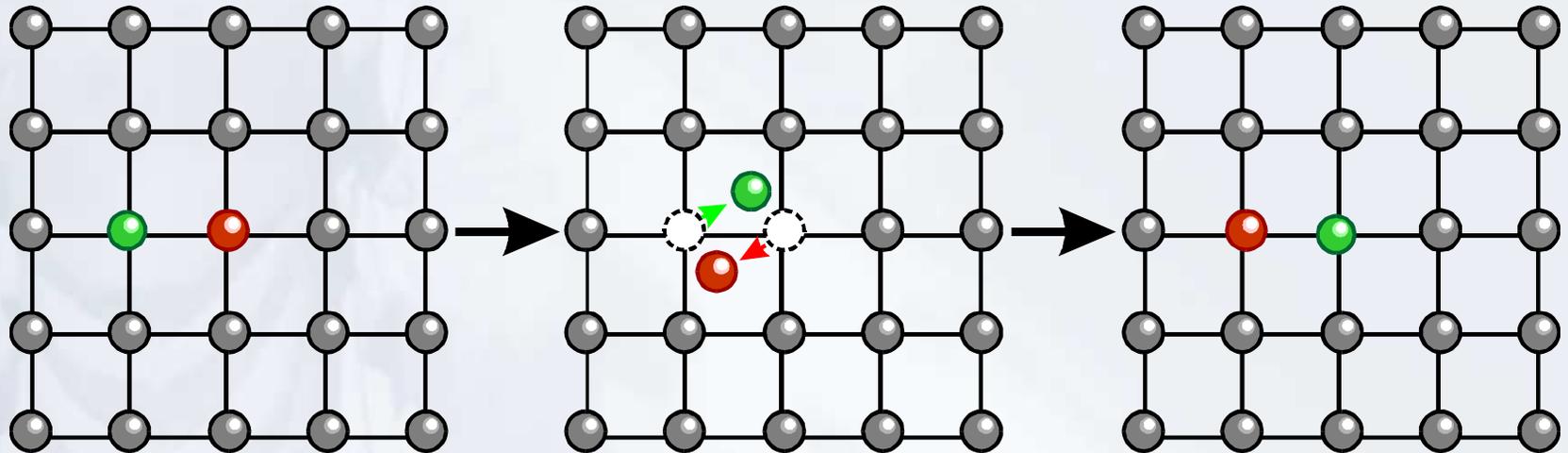
Atomistische Diffusionsmechanismen

Wie kann ein Atom seine Gleichgewichtslage verlassen?

- Festkörperschwingungen ("Phononen") überlagern sich
- Zufällige konstruktive Überlagerung kann Atome sehr weit aus der Gleichgewichtsposition auslenken.
- Das ausgelenkte Atom kann eine neue Gleichgewichtsposition einnehmen

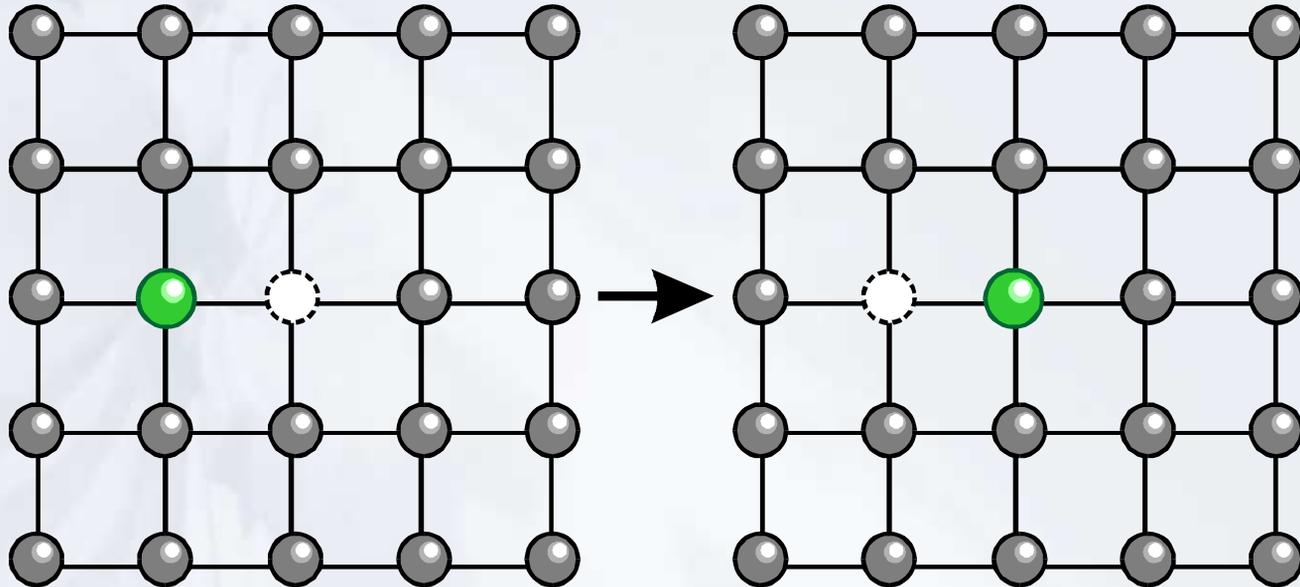
Wie geht das im Detail vor sich?

Austauschmechanismus



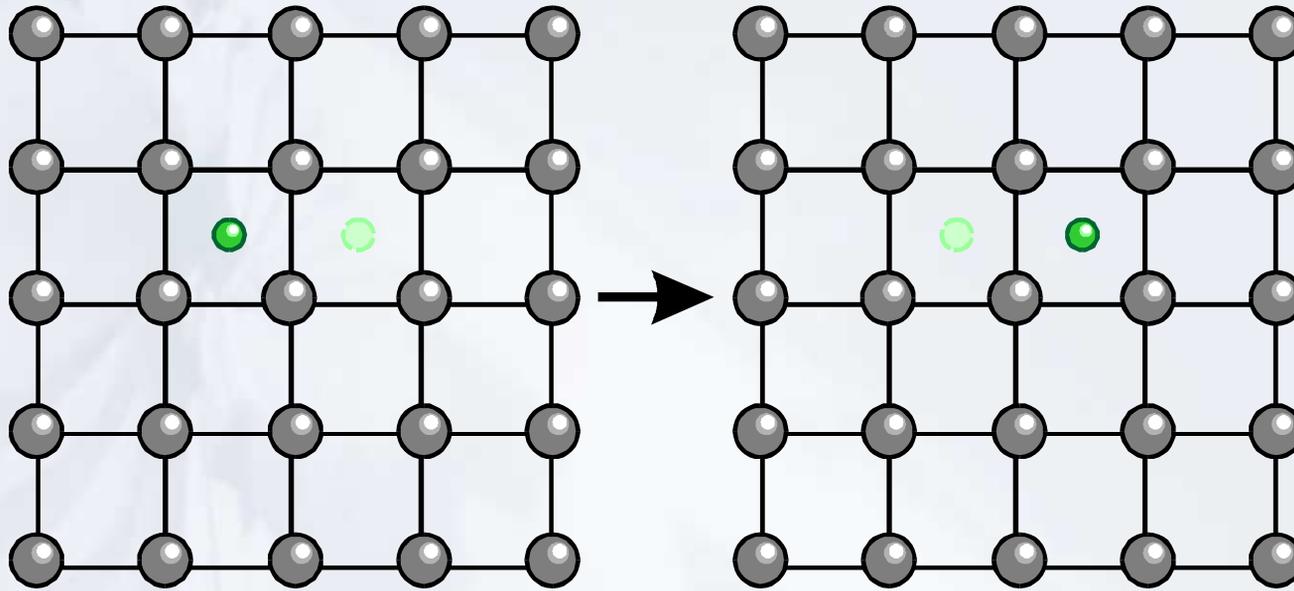
Dieser Selbstdiffusionsmechanismus ist extrem unwahrscheinlich, da er viele undefinierte Zwischenzustände ("transiente" Zustände) beinhaltet.

Fehlstellendiffusion



Wahrscheinlichster Diffusionsmechanismus für Reinmaterialien bzw. Mischsysteme mit ähnlichen Atomradien. Mit dem Fluss der Atome ist ein gleich grosser, entgegengesetzter Fehlstellenfluss verbunden.

Interstitielle Diffusion



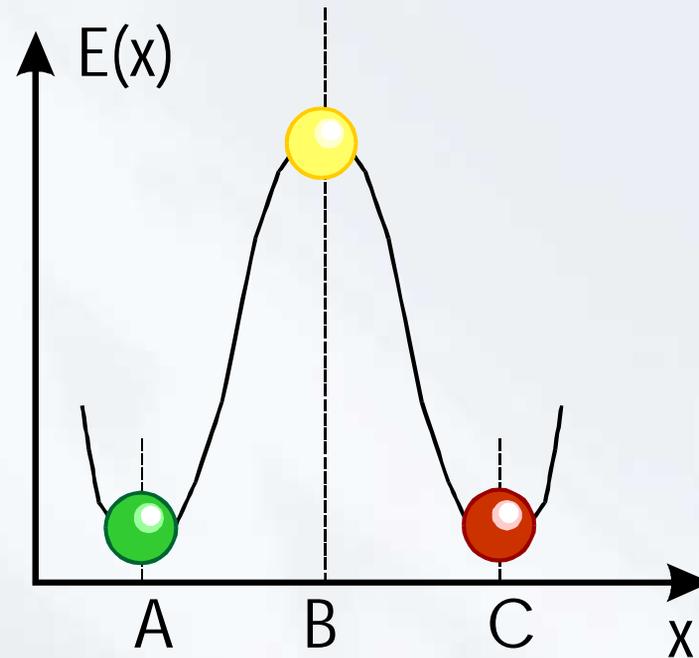
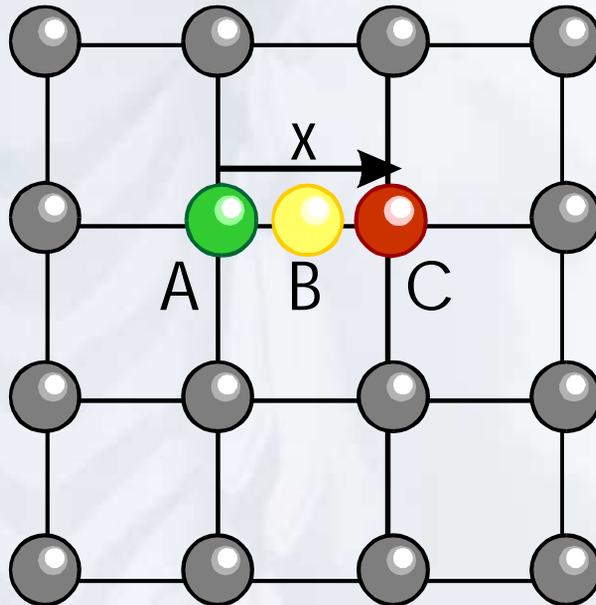
Wahrscheinlichster Diffusionsmechanismus für Mischsysteme mit stark unterschiedlichen Atomradien (z. B. C in Fe). Es gibt keinen entgegengesetzten Fehlstellenfluss.

Zusammenfassung Diffusionsmechanismen

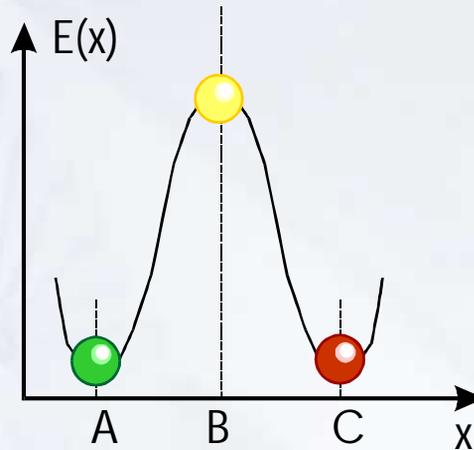
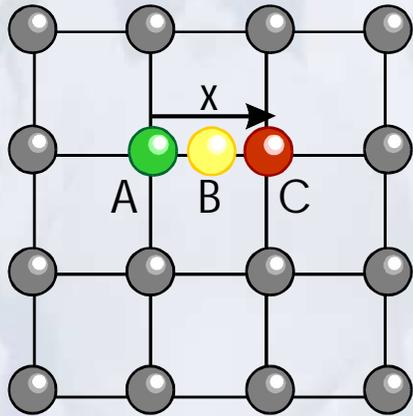
- **Fehlstellenunterstützte und Interstitielle Platzwechselfvorgänge sind die zwei wesentlichsten Diffusionsmechanismen in kristallinen Festkörpern.**
- **Diffusion in idealen, fehlstellenfreien Festkörpern ist sehr unwahrscheinlich.**
- **Gebiete mit hohem Materialtransport werden daher auch immer eine hohe Konzentration an Fehlstellen aufweisen. Das gilt insbesondere für Phasengrenzflächen, Korngrenzen und Oberflächen.**

Thermisch aktivierte Prozesse I

Energetische Situation eines Atoms beim Platzwechselvorgang am Beispiel der fehlstellenunterstützten Diffusion:



Thermisch aktivierte Prozesse II

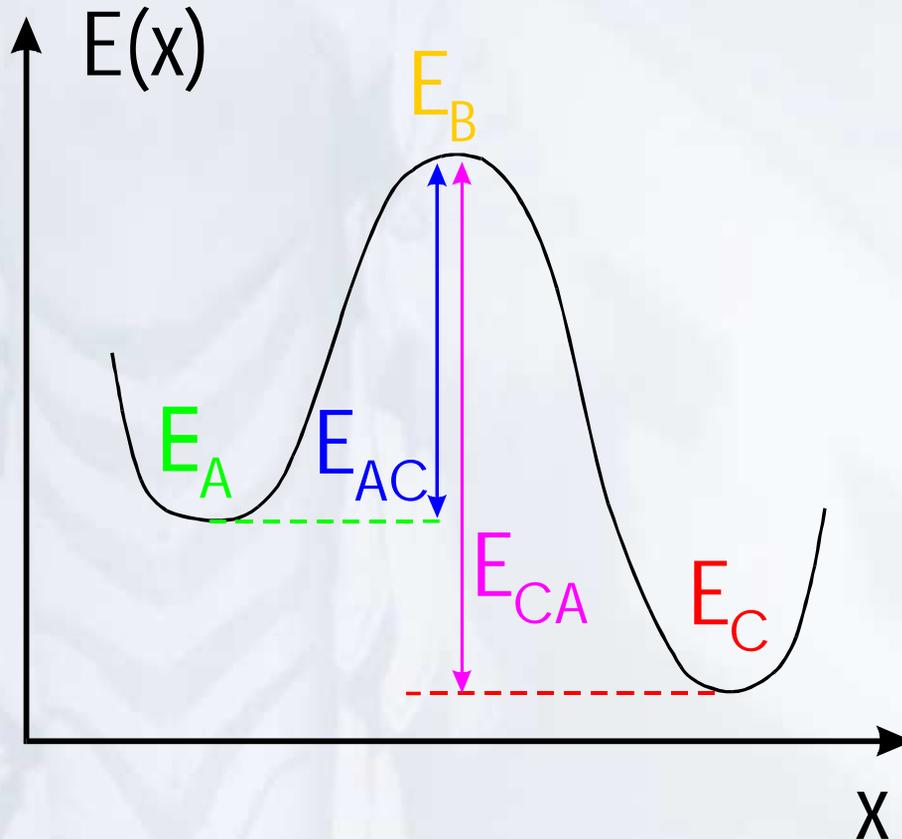


- A:** alte Gleichgewichtsposition
- B:** energetisch ungünstiger Zwischenzustand (transition state)
- C:** neue Gleichgewichtsposition in der ehemaligen Fehlstelle

Über den Weg entlang der x -Richtung wird die Gesamtenergie der Festkörpers aufgetragen. Es werden energetisch günstigere und ungünstigere Konfigurationen eingenommen. Den energetisch ungünstigsten Zustand (Punkt B) bezeichnet man als die "Aktivierungsbarriere". Diese muss beim Platzwechselfvorgang überwunden werden.

Thermisch aktivierte Prozesse III

Allgemeinste Situation:



Anfangszustand: E_A
 Übergangszustand: E_B
 Endzustand: E_C

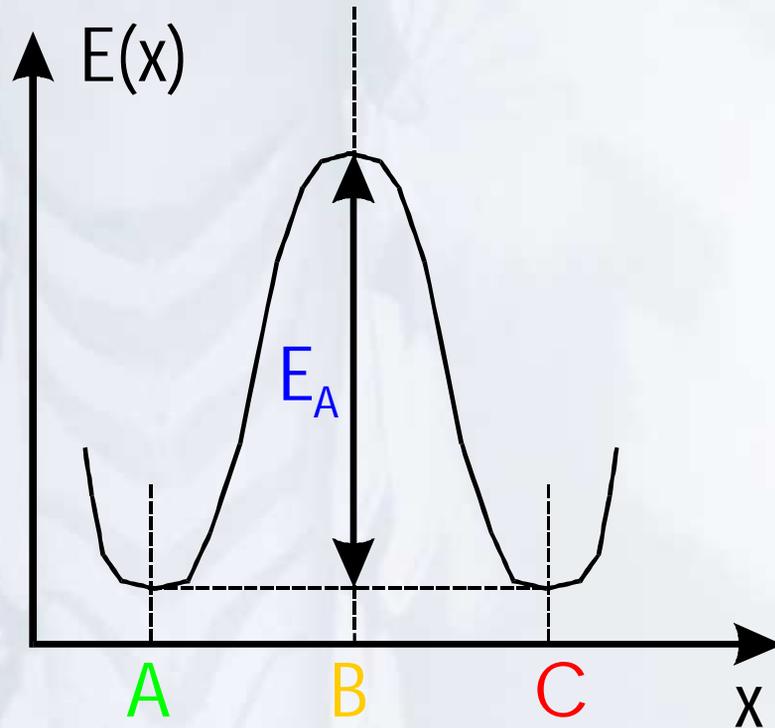
Aktivierungsenergien:
 Übergang $A \rightarrow C$: E_{AC}
 Übergang $C \rightarrow A$: E_{CA}

$$E_A \neq E_C$$

$$E_{AC} \neq E_{CA}$$

Diffusionsfrequenz

Einfache Aktivierungsbarriere E_A mit äquivalentem Anfangszustand A und Endzustand C:



Diffusionsfrequenz v_{Diff} :

$$v_{\text{Diff}} = v_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

k_B [J/K] ... Boltzmannkonstante

T [K] ... Absolute Temperatur

Größenordnung der Diffusionsfrequenz

$$v_{\text{Diff}} = v_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Numerische Werte:

$$E_A = 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$v_0 = 10^{13} \text{ Hz}$$

$$T = 300 \text{ K (27°C)} \rightarrow v_{\text{Diff}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$$

$$T = 1000 \text{ K (727°C)} \rightarrow v_{\text{Diff}} = 9 \cdot 10^7 \text{ Hz}$$

Eine Temperaturänderung von nicht einmal einer Größenordnung kann die Diffusionsfrequenz um 11(!) Größenordnungen verschieben!

Random Walk II

Realer zurückgelegter Weg, l

$$\langle l^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N_x} \Delta x_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N_y} \Delta y_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N_z} \Delta z_i^2 \right\rangle = (N_x + N_y + N_z) \cdot a^2 = N \cdot a^2$$

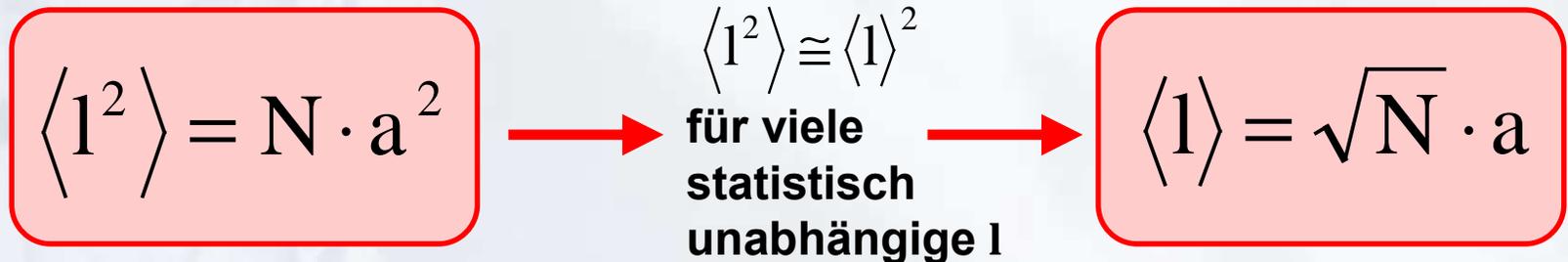
$N_x, N_y, N_z \dots$ Springzahlen in x, y, z - Richtung

$N \dots$ totale Springzahl

$a \dots$ Gitterkonstante

Die Länge eines Sprunges beträgt immer $\pm a$

Wichtige Beziehungen für l



Diffusionskoeffizient I

Mittlerer quadratischer Weg: Sprungzahl in 1 Sekunde:

$$\langle l^2 \rangle = N \cdot a^2 \qquad N_{\text{in } 1\text{s}} = \nu_{\text{Diff}} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Pro Sekunde zurückgelegter mittlerer quadratischer Weg :

$$\langle l^2 \rangle_{\text{in } 1\text{s}} = \nu_0 \cdot a^2 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Das ist gleichzeitig der Einteilchendiffusionskoeffizient :

$$D = \nu_0 \cdot a^2 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$$

Diffusionskoeffizient II

Mit

$$\langle l^2 \rangle_{\text{in } 1\text{s}} = v_0 \cdot a^2 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} = D$$

gilt die sogenannte "Einsteinbeziehung":

$$\langle l^2 \rangle = D \cdot \tau$$

bzw:

$$l \cong \sqrt{D \cdot \tau}$$

τ ... Diffusionszeit

Zahlenbeispiele

$$l \cong \sqrt{D \cdot \tau}$$

$$D = v_0 \cdot a^2 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

$$\tau = 1 \text{ s}$$

$$E_A = 1 \text{ eV}$$

$$a = 3 \text{ \AA}$$

$$v_0 = 10^{13} \text{ Hz}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$T = 300 \text{ K (27}^\circ\text{C)} \rightarrow l = 3.8 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cong \text{ortsfest}$$

$$T = 1000 \text{ K (727}^\circ\text{C)} \rightarrow l = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cong 3 \text{ }\mu\text{m}$$

Zusammenfassung: atomistische Modelle

- Platzwechselforgänge sind **thermisch aktivierte Prozesse**.
- Aufeinanderfolgende Platzwechselforgänge bilden einen **unkorrelierten Random Walk**.
- Die effektiv durch den Random Walk zurückgelegte Wegstrecke eines Einzelteilchens kann mit dem **Diffusionskoeffizienten** und mittels der **Einstein-Beziehung** berechnet werden.
- Die effektiv zurückgelegte Wegstrecke ist aufgrund der thermischen Aktivierung **extrem temperaturabhängig**.

Diffusion in kontinuierlichen Systemen

Die Kontinuumstheorie der Diffusion beschreibt den **Ausgleich von Konzentrationsgradienten in vollständig mischbaren Materialkombinationen.**

1. Fick'sches Gesetz:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \cdot \vec{\nabla} c(\vec{r}, t)$$

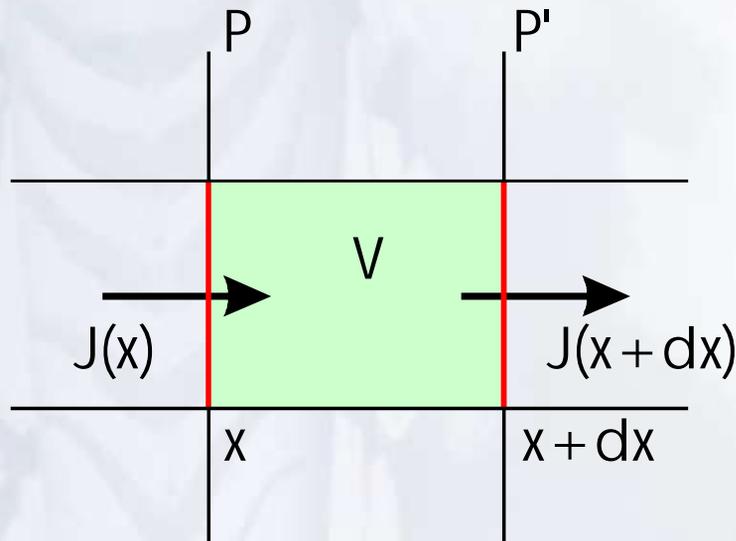
- j ... Materialstrom**
- D ... Diffusionskoeffizient**
- c ... Konzentrationsprofil**

Der Diffusionskoeffizient ist die zentrale Größe, welche mikroskopische (atomistische) Diffusionsmodelle mit der Kontinuumbeschreibung von Diffusionsvorgängen verbindet.

Kontinuitätsgleichung

Korreliert die Änderung der Konzentration in einem Volumen mit den Materialflüssen, welche durch die Grenzflächen des Volumens treten:

Eindimensionaler Fall (z. B. unendlich langer Stab mit Einheitsquerschnitt):



Akkumulationsfreier Fluss durch V

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}$$

Kombinieren mit 1. Fick'schem Gesetz

$$j = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Diffusionsgleichung

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}$$

+

1. Fick'sches Gesetz

$$j = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

**Eindimensionale
Diffusionsgleichung**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

**Dreidimensionale
Diffusionsgleichung**

Lösungen der Diffusionsgleichung I

Einsteinbeziehung: Lösung der Diffusionsgleichung unter der Anfangsbedingung eines δ -förmigen Konzentrationsprofiles:

Eindimensionaler fall:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Anfangsbedingung:

$$c(x, t = 0) = Q \cdot \delta(x)$$

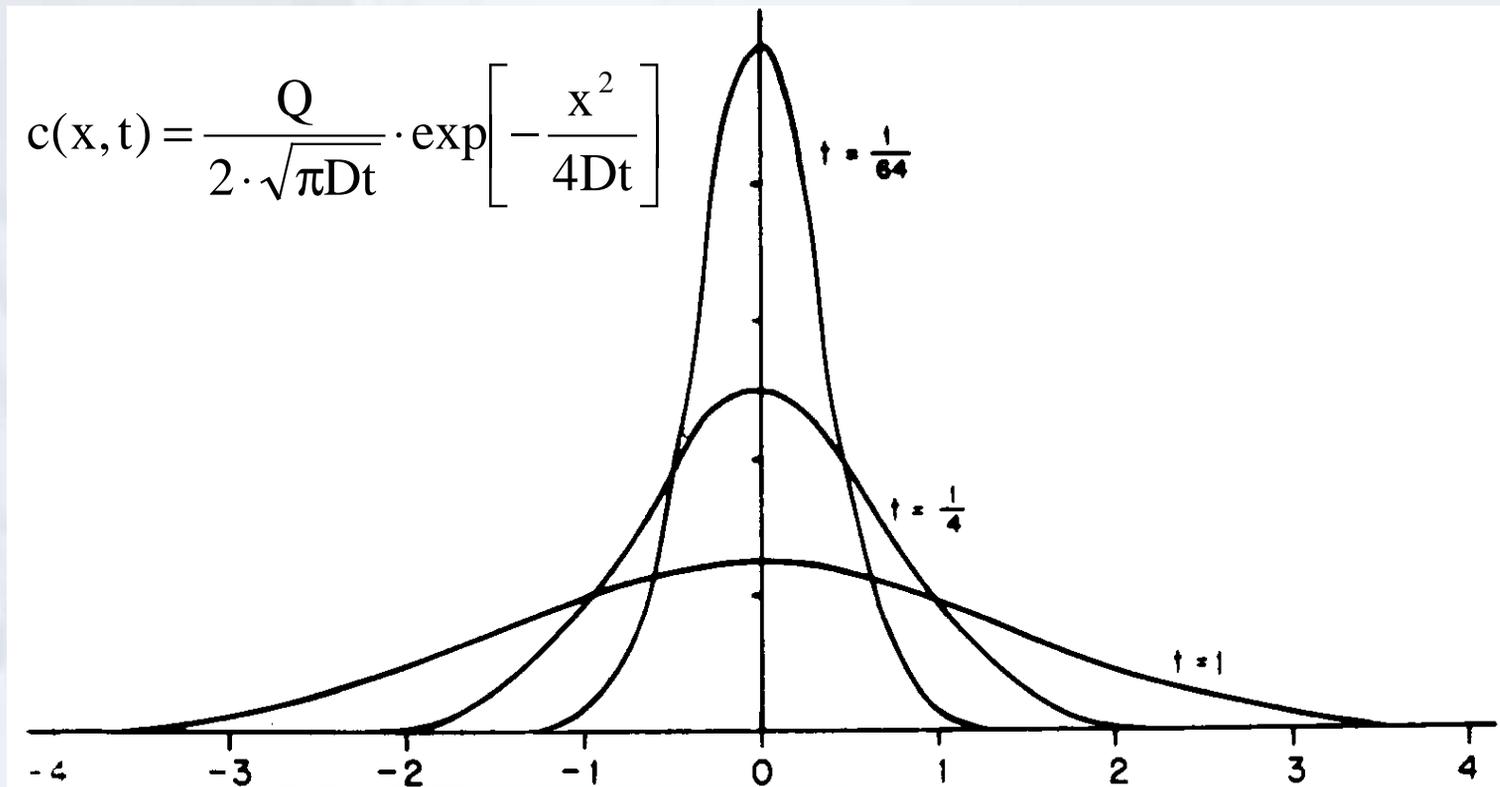
Lösung:

$$c(x, t) = \frac{Q}{2 \cdot \sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(x, t) \cdot dx = Q \quad \text{auch für } t \rightarrow 0$$

Lösungen der Diffusionsgleichung I

Einsteinbeziehung: graphische Darstellung der Lösungskurven:



Lösungen der Diffusionsgleichung I

Einsteinbeziehung: Übergang zur Einteilchen- darstellung:

Interpretation des Konzentrationsprofils $c(x,t)$ als
Wahrscheinlichkeitsprofil $p(x,t)$:

$$p(x,t) \cdot dx = \frac{\frac{Q}{2 \cdot \sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \cdot dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{Q}{2 \cdot \sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \cdot dx}$$

$p(x,t) \cdot dx$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zum
Zeitpunkt t in einem Ortsintervall $[x, x+dx]$ vorzufinden.

Lösungen der Diffusionsgleichung I

Einsteinbeziehung: Berechnung der mittleren quadratischen Wegstrecke:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot p(x, t) \cdot dx = 2Dt$$

Das entspricht im Wesentlichen (bis auf den Faktor 2) der Beziehung

$$\langle l^2 \rangle = D \cdot \tau$$

Für die beim Random Walk von einem Einzelteilchen Zurückgelegte mittlere quadratische Wegstrecke.

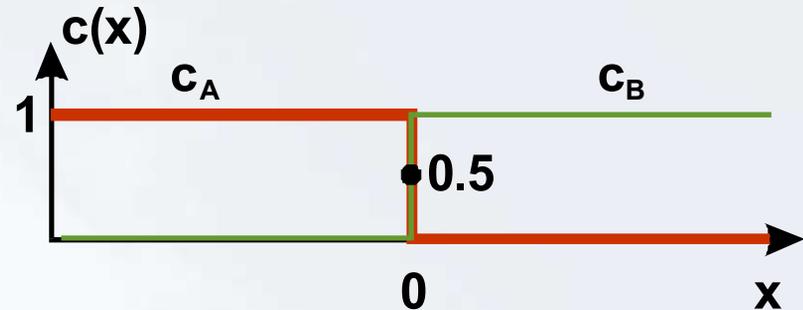
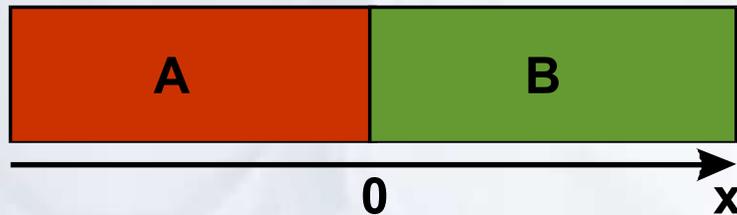
Lösungen der Diffusionsgleichung I

Einsteinbeziehung: Zusammenfassung:

- Die Diffusionsgleichung kann für ein δ -förmiges anfängliches Konzentrationsprofil gelöst werden.
- Auffassen dieser Lösung als Wahrscheinlichkeitsverteilung erlaubt die Berechnung eines mittleren quadrates der zurückgelegten Wegstrecke.
- Dieses stimmt mit der Lösung für das diffundierende Einzelteilchen überein.
- Damit kann die kontinuierliche Diffusionsgleichung über den Diffusionskoeffizienten an atomistische Modelle gekoppelt werden.

Lösungen der Diffusionsgleichung II

Diffusionspaar: Anfangsbedingungen:



Material A

$$x < 0 : c_A(x, t = 0) = 1$$

$$x = 0 : c_A(x, t = 0) = 0.5$$

$$x > 0 : c_A(x, t = 0) = 0$$

Material B

$$x < 0 : c_B(x, t = 0) = 0$$

$$x = 0 : c_B(x, t = 0) = 0.5$$

$$x > 0 : c_B(x, t = 0) = 1$$

Lösungen der Diffusionsgleichung II

Diffusionspaar: Annahmen und Lösung:

Annahme I: A und B sind vollständig Mischbar

Annahme II: Diffusionskoeffizient $A \rightarrow B =$
Diffusionskoeffizient $B \rightarrow A$

$$c_A(x, t) = \frac{1}{2} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right) \right]$$

$$c_B(x, t) = 1 - c_A(x, t)$$

**Gauss'sche
Fehlerfunktion:**

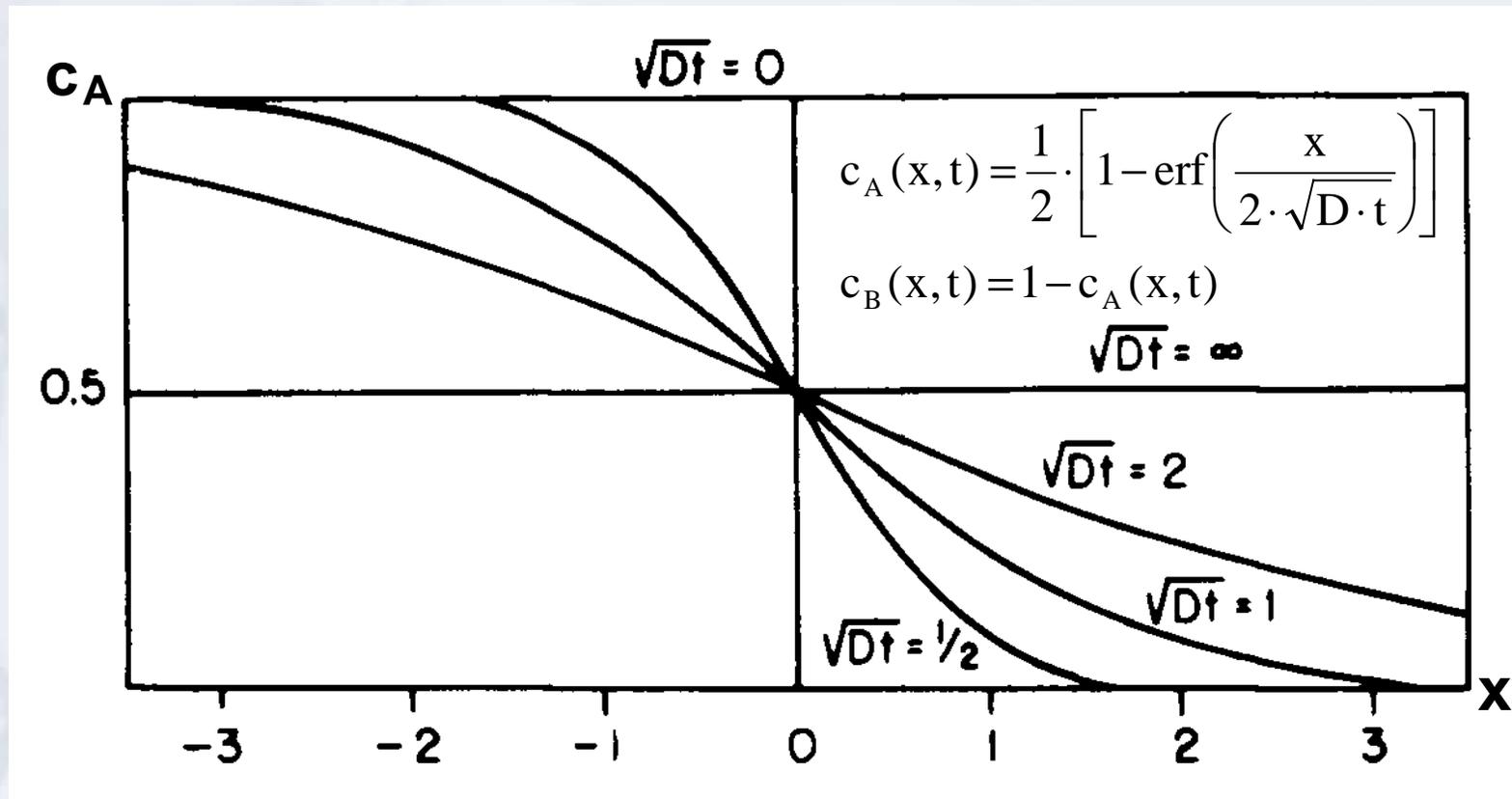
$$\operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\xi} \exp[-\eta^2] \cdot d\eta$$

$$\operatorname{erf}(-\xi) = -\operatorname{erf}(\xi)$$

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1$$

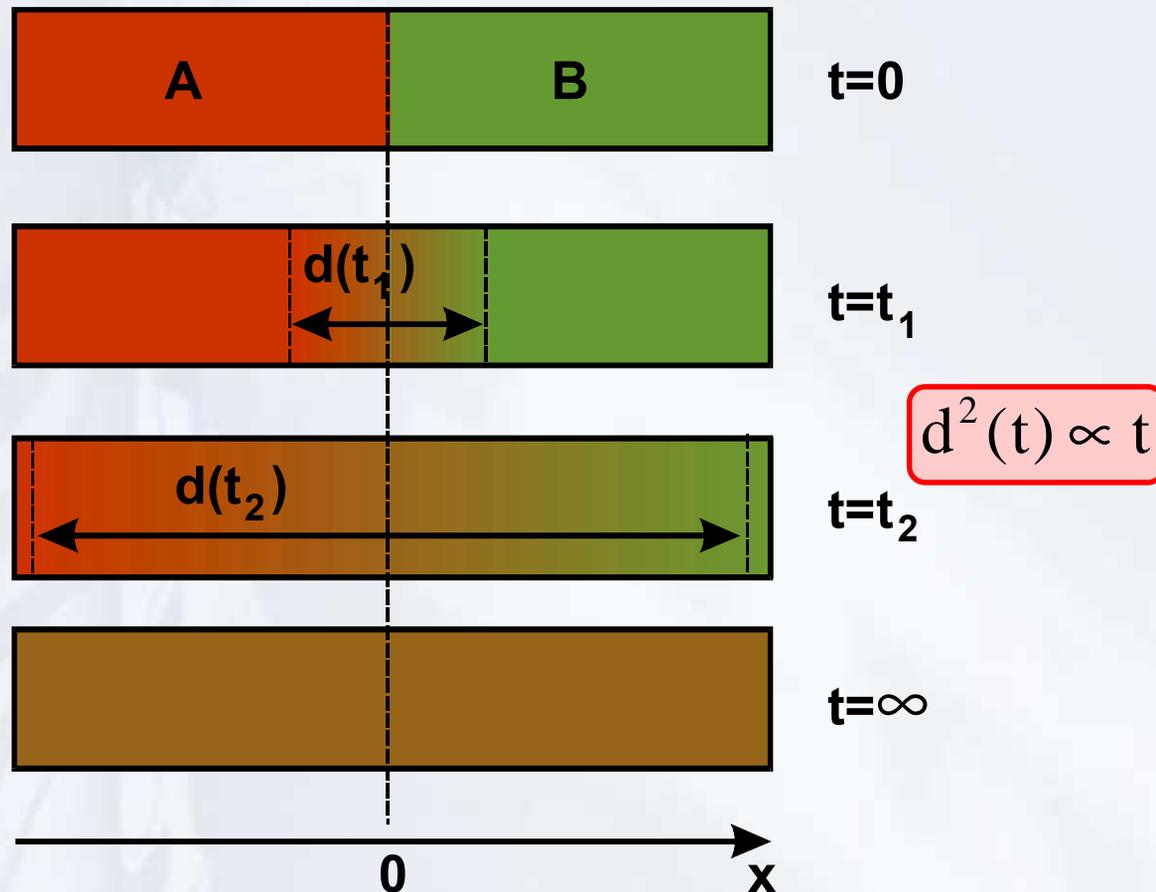
Lösungen der Diffusionsgleichung II

Diffusionspaar: Graphische Darstellung der Lösung:



Lösungen der Diffusionsgleichung II

Diffusionspaar: Schematische Darstellung:



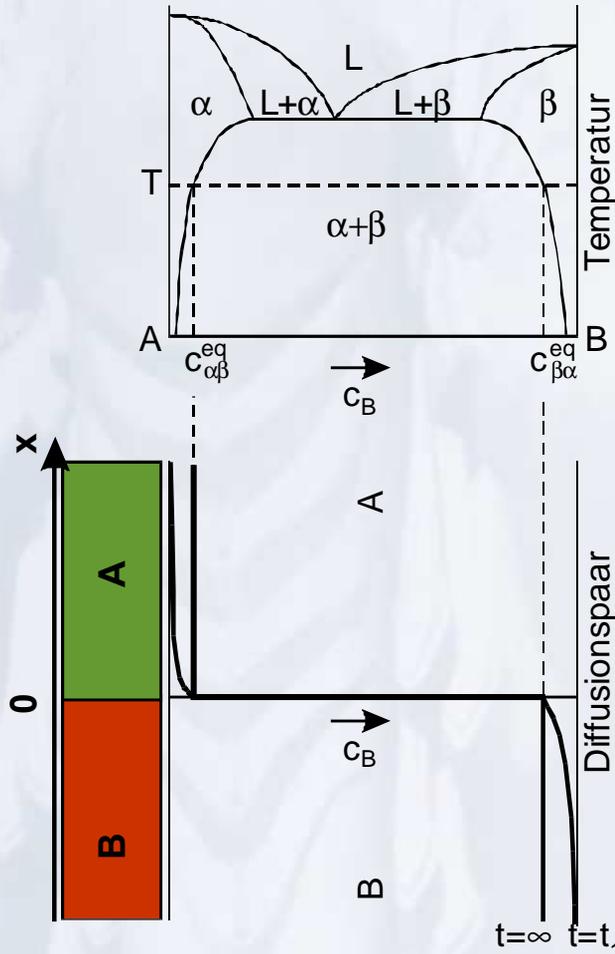
Lösungen der Diffusionsgleichung II

Diffusionspaar: Zusammenfassung:

- Die Diffusionsgleichung kann für ein **stufenförmiges anfängliches Konzentrationsprofil** gelöst werden.
- Dieses sogenannte **Diffusionspaar** wird bei **vollständiger Mischbarkeit von A und B** sowie **gleichen Diffusionskoeffizienten von A und B** nach **unendlich langer Zeit vollständig in eine Mischung mit $c_A=c_B=0.5$** umgesetzt.
- Die **Mischzone** breitet sich mit der **Wurzel der Interdiffusionszeit** aus ($d^2 \propto t$). Dieser funktionale Zusammenhang wird als "**parabolisches Gesetz**" bezeichnet.

Diffusion und Phasendiagramme I

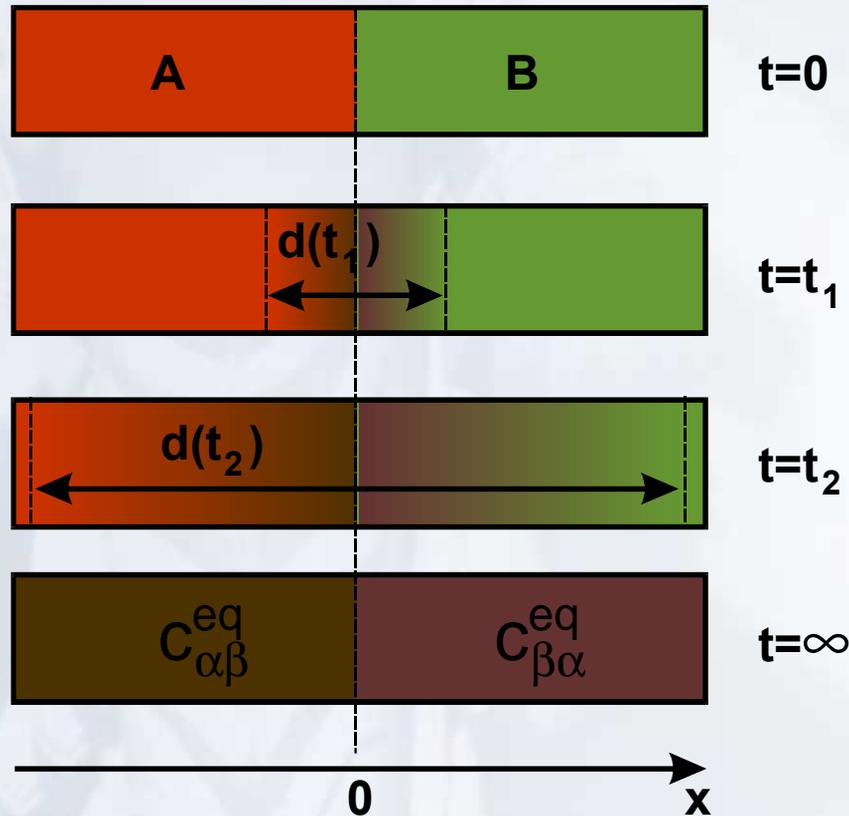
Terminale Phasen:



Ausgangspunkt: Bildung eines Diffusionspaares aus zwei Materialien A und B mit begrenzten Gleichgewichtslöslichkeiten $c_{\alpha\beta}^{eq}$ und $c_{\beta\alpha}^{eq}$. Zwischen $c_{\alpha\beta}^{eq}$ und $c_{\beta\alpha}^{eq}$ existiert ein Mischkristallbereich aus den begrenzenden Phasen α und β .

Diffusion und Phasendiagramme I

Terminale Phasen:



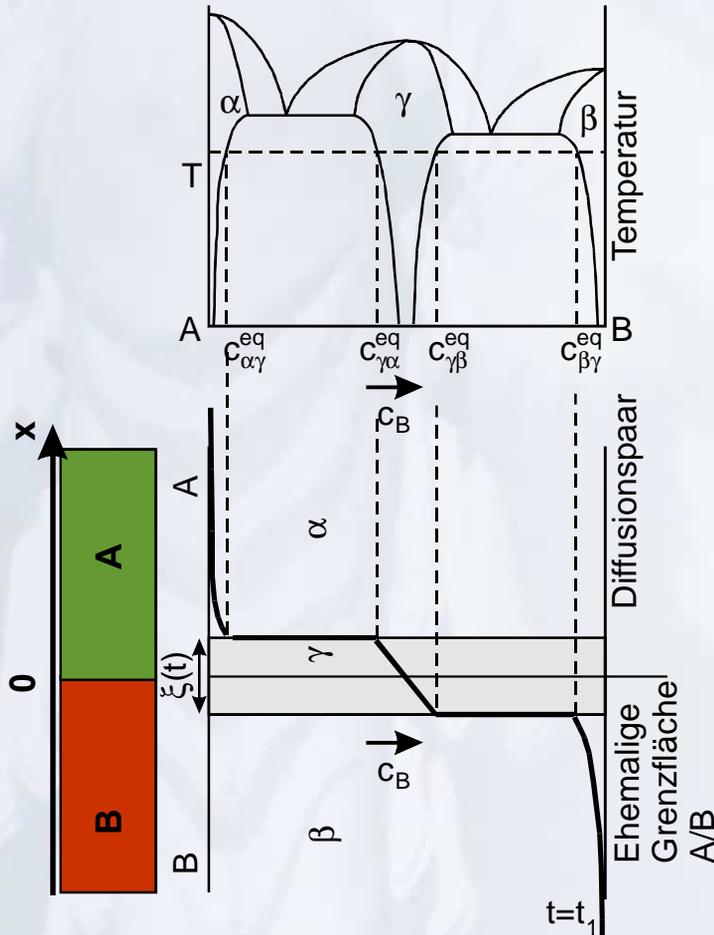
Das Diffusionspaar wird nach unendlich langer Interdiffusionszeit in zwei wohlabgegrenzte Bereiche der Konzentration $c_{\alpha\beta}^{eq}$ und $c_{\beta\alpha}^{eq}$ umgesetzt. Für die Breite der Interdiffusionszone, d , gilt immer noch das **parabolische Gesetz**, $d^2 \propto t$.

$c_{\alpha\beta}^{eq}$ bzw. $c_{\beta\alpha}^{eq}$ werden nicht überschritten, da Kristallite mit höheren Konzentrationen instabil sind.

Diffusion und Phasendiagramme II

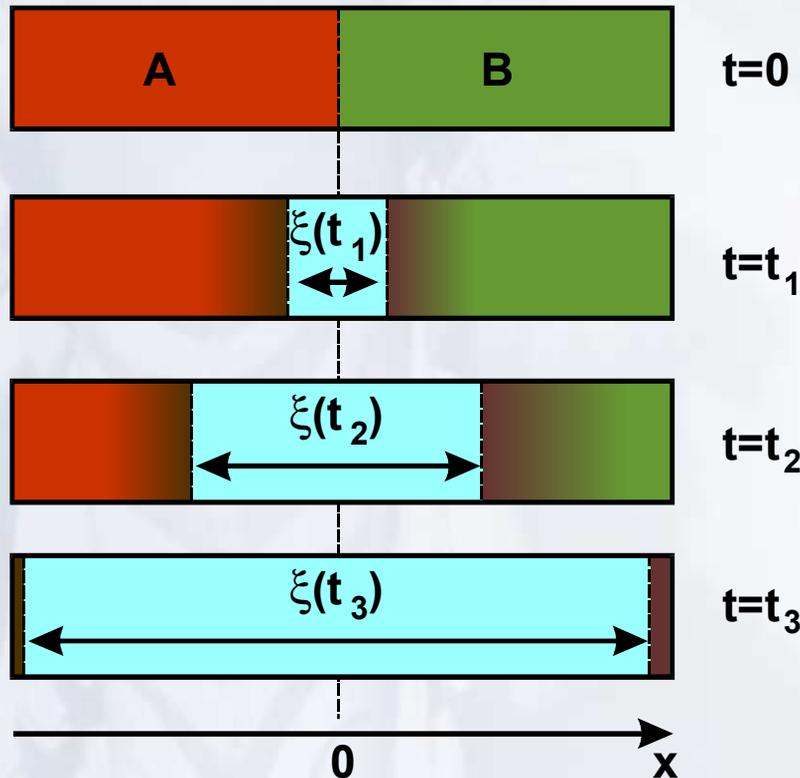
Intermediäre Phase:

Ausgangspunkt: Zwischen den Phasen α und β mit den Gleichgewichtslöslichkeiten $c_{\alpha\beta}^{eq}$ und $c_{\beta\alpha}^{eq}$ existiert eine intermediäre Phase γ mit einer geringeren freien Enthalpie G als der Mischkristallbereich $\alpha+\beta$. Im Bereich der Grenzfläche zwischen A und B des Diffusionspaares wird das thermodynamisch günstige γ gebildet.



Diffusion und Phasendiagramme II

Intermediäre Phase:

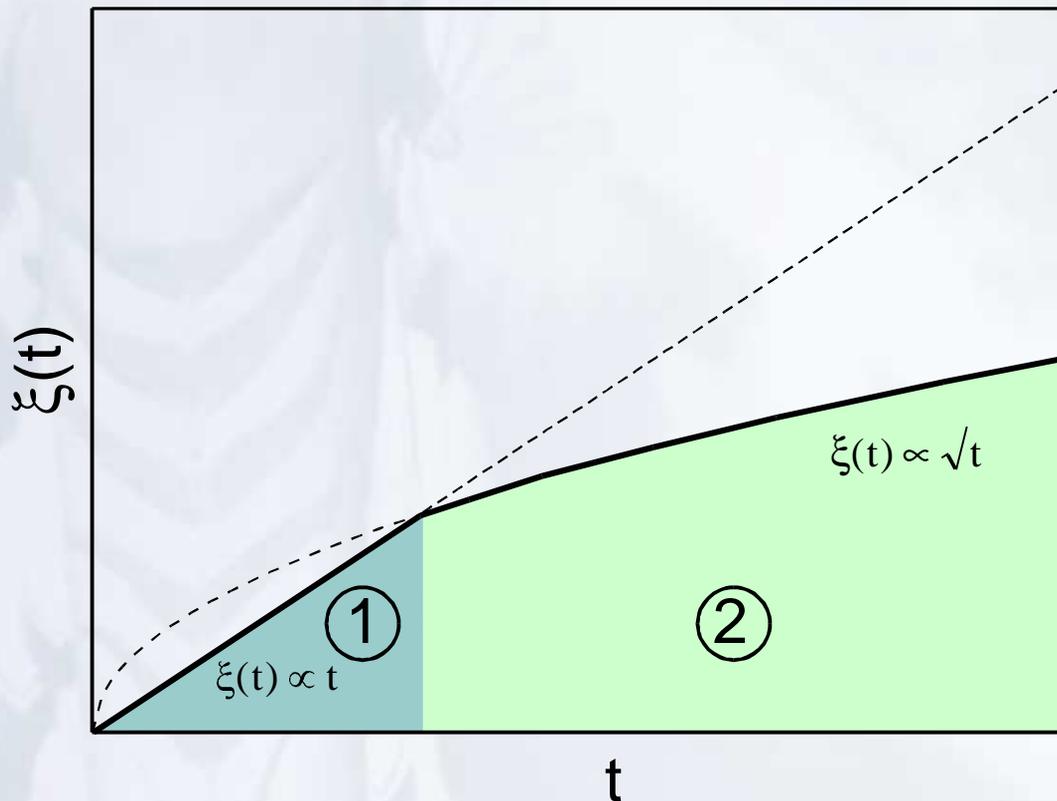


Das Diffusionspaar wird sukzessive in die Intermediäre Phase γ umgesetzt. Die ehemalige Grenzfläche zwischen A und B verschwindet vollständig.

Für die Dicke der γ -Phase, $\xi(t)$ gilt allerdings nicht mehr das reine parabolische Wachstumsgesetz.

Diffusion und Phasendiagramme II

Intermediäre Phase: Abhängigkeit der Dicke ξ der Phase γ von der Zeit t :



Bereich 1:
Reaktions-
kontrolliertes
Wachstum

Bereich 2:
Diffusions-
kontrolliertes
Wachstum

Diffusion und Phasendiagramme II

Intermediäre Phase: Begriffsdefinitionen:

- **Reaktionskontrolliertes Wachstum:**

Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Phase γ wird durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion $nA+mB \rightarrow \gamma$ an der Phasengrenzfläche bestimmt.

- **Diffusionskontrolliertes Wachstum:**

Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Phase γ wird durch den Nachschub der Reaktanten A und B zur Phasengrenzfläche bestimmt. Erfolgt der Materialtransport durch **Diffusion**, so gilt das **parabolische Wachstumsgesetz**.

Zusammenfassung: Diffusion und Phasen

- **Existieren begrenzende Phasen α und β , so führt Interdiffusion zur Umsetzung der Ausgangsmaterialien des Diffusionspaares, A und B, in α und β . Die ehemalige Grenzfläche zwischen A und B bleibt erhalten. Die Interdiffusionszone breitet sich gemäss dem parabolischen Wachstumsgesetz aus.**
- **Existiert eine intermediäre Phase, γ , zwischen α und β , so wird das Diffusionspaar in γ umgesetzt. Die ehemalige Grenzfläche zwischen den Ausgangsstoffen A und B verschwindet. Für das Wachstum von γ gibt es einen Übergang zwischen Reaktions- und Diffusionskontrolle.**