

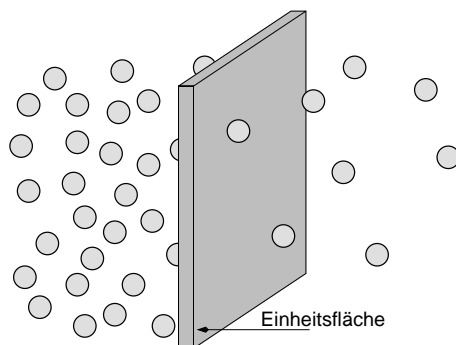
Diffusion

Die Diffusion ist die Bewegung von Atomen oder Molekülen. Zunächst ist jedoch klarzustellen, daß diese Bewegung nicht auf eine äußere Krafteinwirkung zurückzuführen ist. Vielmehr beruht die Diffusion auf der regellosen Bewegung der Teilchen. Ein Tropfen Tinte verteilt sich schnell in Wasser; auf Grundlage des selben Mechanismus können auch in einem Festkörper die Atome durch eine thermische Anregung durch den Festkörper wandern. Ein Konzentrationsunterschied von Atomen oder Molekülen führt zu einem Teilchenstrom, der den Konzentrationsunterschied ausgleicht. Der Diffusionsstrom \vec{j}_D , also die Anzahl der Teilchen die pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche fließen, ist dem Konzentrationsgradienten proportional.

Dies ist das 1. Ficksche Gesetz

$$\vec{j}_D = -D \frac{\partial x}{\partial \vec{r}} = -D \vec{\nabla} x \quad (8.1)$$

\vec{j}_D - Diffusionsstrom; D - Diffusionskonstante; $\frac{\partial x}{\partial \vec{r}}$ - örtliche Änderung der Konzentration. Die Diffusionskonstante hat die Dimension [m^2/s]; sie gibt an, wie viele Teilchen pro Zeiteinheit die Einheitsfläche passieren.



Diese Fläche ist zum Beispiel die Oberfläche des Tintentropfens im Wasser, oder die Kontaktfläche, die entsteht, wenn zwei Materialien mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Verbindung gebracht werden. Sie legt die ursprüngliche Lage fest, an der das Konzentrationsgefälle bei $t = 0$ einen Sprung aufgewiesen hat. Die Diffusionskonstante ist eigentlich ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe:

$$\vec{j}_D = - \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} \vec{\nabla} x \quad \text{ausgeschrieben:} \quad \begin{aligned} \vec{j}_{r_1} &= -D_{11} \frac{\partial x}{\partial r_1} - D_{12} \frac{\partial x}{\partial r_2} - D_{13} \frac{\partial x}{\partial r_3} \\ \vec{j}_{r_2} &= -D_{21} \frac{\partial x}{\partial r_1} - D_{22} \frac{\partial x}{\partial r_2} - D_{23} \frac{\partial x}{\partial r_3} \\ \vec{j}_{r_3} &= -D_{31} \frac{\partial x}{\partial r_1} - D_{32} \frac{\partial x}{\partial r_2} - D_{33} \frac{\partial x}{\partial r_3} \end{aligned}$$

D_{ij} - Ströme in Richtung i bei einem Gradienten in Richtung j . Die meisten Metalle haben eine hochsymmetrische kubische Kristallstruktur. Der Diffusionstensor vereinfacht sich dadurch stark.

$$D(\text{kub.}) = - \begin{vmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{vmatrix}$$

Im Fall kubischer Materialien kann man also aufgrund des einfachen Tensors von einer Diffusionskonstanten ausgehen. Für andere Materialien ist der Tensor komplizierter und die Diffusionskonstante ist richtungsabhängig.

Ein Diffusionsstrom bleibt bei gegebener Temperatur nur dann konstant, wenn auch das Konzentrationsgefälle konstant bleibt. Dies ist in der Praxis aber oft nicht der Fall, da ja gerade die Diffusion den Konzentrationsunterschied ausgleicht. Damit ändert sich auch der Diffusionsstrom. Ein zunächst großer Strom verringert sich in dem Maße, in dem der Konzentrationsunterschied abgebaut wird.

Der Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig, da die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozeß ist. Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

$$D = D_0 \cdot \exp \left[-\frac{H_{LD}}{kT} \right] \quad (8.2)$$

H_{LD} - Aktivierungsenthalpie; D_0 ist für die betrachteten Systeme eine Konstante. Typische Werte sind in Tabelle 8.1 angeführt, wobei auf die verschiedenen angeführten Mechanismen in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen wird.

Diffusionspaar	Q [kJ mol ⁻¹]	H_{LD} [eV]	D_0 [cm ² s ⁻¹]
Zwischengitterdiffusion			
C in kfz-Fe	138	1,43	0,23
C in krz-Fe	87,6	0,91	0,011
Selbstdiffusion (Leerstellendiffusion)			
Cu in kfz-Cu	208	2,16	0,36
Fe in kfz-Fe	279	2,89	0,65
Fe in krz-Fe	247	2,56	4,1
Ag in kfz-Ag	187	1,94	0,4
Nb in krz-Nb	411	4,26	1,3
Heterogene Diffusion (Leerstellendiffusion)			
Ni in Cu	243	2,52	2,3
Cu in Ni	258	2,67	0,65
Au in Ag	191	1,98	0,26
Ag in Au	168	1,74	0,072
Cu in Ag	196	2,03	1,2
Ag in Cu	201	2,08	0,63
O in Al ₂ O ₃	478	4,95	28,0
Al in Al ₂ O ₃	637	6,60	1900,0

Tabelle 8.1: Aktivierungsenergie Q , Aktivierungsenthalpie H_{LD} und die temperaturunabhängige Diffusionskonstante D_0 für verschiedene ausgewählte Systeme.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 8.1 für einige Systeme gezeigt.

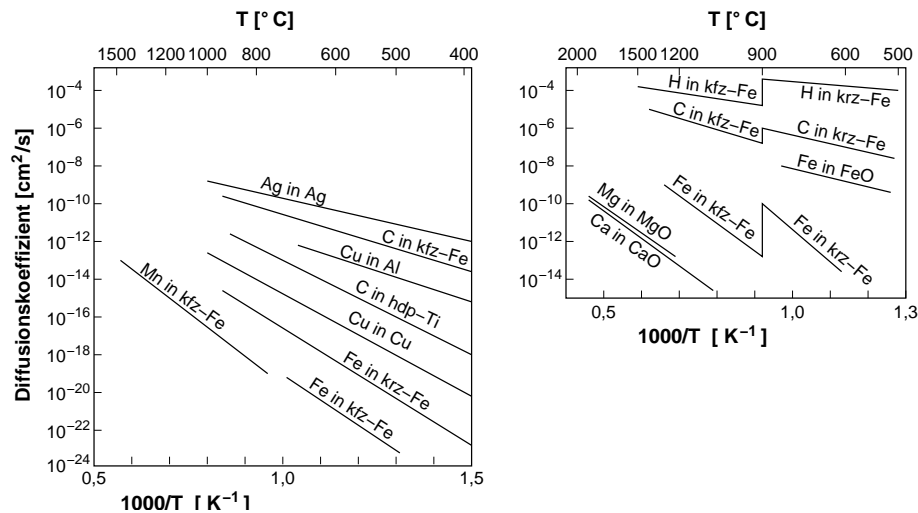


Abbildung 8.1: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Metallen (rechts) und für Selbstdiffusion sowie Fremdatomdiffusion ausgewählter Systeme (links).

Aus Abbildung 8.1 ist ersichtlich, daß kleine interstitielle Atome wesentlich schneller diffundieren als substitutionelle Legierungsatome. Die Zwischengitterdiffusion ist schneller als die Diffusion von Leerstellen oder Fremdatomen auf Gitterplätzen. Besonders langsam diffundieren Ionen in keramischen Werkstoffen, z.B. Mg in MgO.

In ionisch gebundenen Werkstoffen kann ein Ion nur auf einen Gitterplatz diffundieren, der die gleiche Ladung vorsieht. Um dorthin zu gelangen muß das Ion aber durch einen Bereich diffundieren, der von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist. Damit ist sofort ersichtlich, daß in diesen Materialien die Aktivierungsenthalpie höher ist als zum Beispiel in Metallen. Mit der Diffusion von Ionen ist auch ein Transport von Ladung verbunden. Da Diffusion und Ladungsträgertransport bei höheren Temperaturen schneller verlaufen, hängt in diesen Materialien die elektrische Leitfähigkeit in Folge des Verhaltens der Diffusion ebenfalls gemäß eines Arrhenius-Verhaltens von der Temperatur ab. Schmelzen von ionisch gebundenen Kristallen weisen eine hohe Leitfähigkeit auf, so daß diese auch induktiv auf hoher Temperatur gehalten werden können. Auf dieser Grundlage können nichtleitende ZrO-Kristalle nach der Skull-Methode gezüchtet werden.

Der Diffusionskoeffizient und der Diffusionsstrom wird für steigende Temperaturen größer. Bei hohen Temperaturen sind die Atome aufgrund ihrer größeren kinetischen Energie in der Lage, Energiebarrieren leichter zu überwinden und so zu anderen Gitterplätzen zu gelangen. Bei tiefen Temperaturen verliert die Diffusion an Bedeutung. Als grobe Abschätzung kann hierfür eine Grenze von $0,4 T_S$ (T_S - Schmelztemperatur) angenommen werden. Damit ist auch eine untere Grenze für Wärmebehandlungen gegeben, deren Ergebnis auf Diffusionsprozessen beruht.

Die Aktivierungsenthalpie H_{LD} ist proportional zur Schmelztemperatur. In mischbaren Legierungen folgt der Verlauf der Aktivierungsenthalpie dem Verlauf der Soliduslinie. Bei Zustandsdiagrammen mit einem Minimum der Soliduskurven zeigt die Aktivierungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration ebenfalls ein Minimum an der Stelle mit dem geringsten Wert für die Solidustemperatur.

Im Allgemeinen sind die Aktivierungsenthalpien für die Diffusion in dichtest gepackten Kristallstrukturen größer als in Strukturen mit niedrigerer Packungsdichte. Da die Aktivierungsenthalpie mit der Stärke der atomaren Bindung ansteigt, weisen Materialien mit hoher Schmelztemperatur eine entsprechend höhere Aktivierungsenthalpie auf. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie kann die Einheitsfläche (1. Ficksches Gesetz) beschrieben werden, durch die der Diffusionsstrom geht?
- Von welchen Größen hängt der Diffusionsstrom ab?

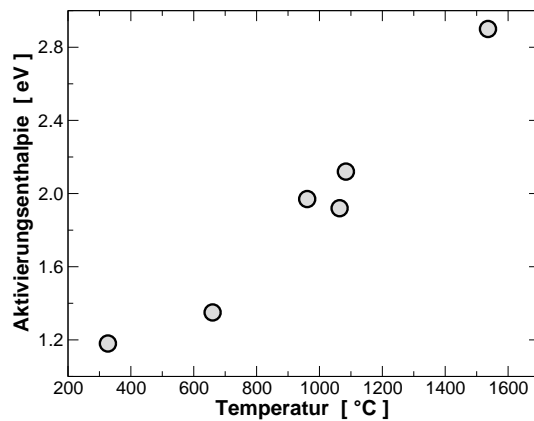


Abbildung 8.2: Die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion für verschiedene Elemente in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur.

Bei der kleinsten Aktivierungsenthalpie in einem System kann die Diffusion naturgemäß mit dem geringsten Aufwand gestartet werden. Im Gegensatz dazu bedeutet dies, daß der Diffusionskoeffizient in diesem Zustand den größten Wert annimmt. Bei fester Temperatur zeigt die Zusammensetzung die stärkste Diffusion, bei der die Diffusion mit dem geringsten Aufwand an Energie gestartet werden kann. Abbildung 8.3 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

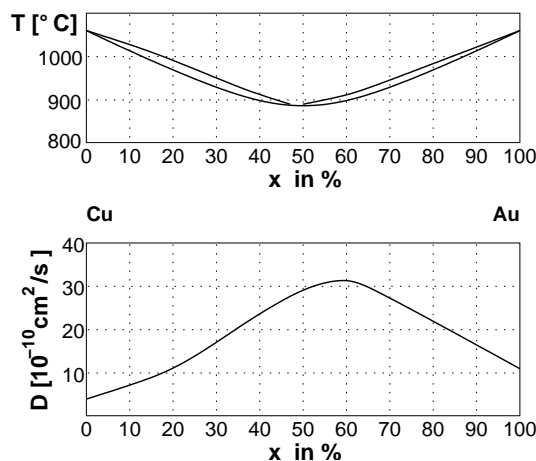


Abbildung 8.3: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur ($T = 840^\circ\text{C}$) im System Cu-Au. Großer $D \rightarrow$ kleine $H_{LD} \rightarrow$ großer j_D .

Beispiel: Ein Schichtaufbau besteht aus Nickel, Tantal und einer $50 \mu\text{m}$ dicken MgO-Trennschicht, die als Diffusionsbarriere dient. Während des Herstellungsprozesses muß dieser Teil des Schichtaufbaus kurze Zeit bei $T = 1400^\circ\text{C}$ behandelt werden. Bei dieser Temperatur entstehen Ni-Ionen, die durch die MgO-Schicht diffundieren können. Es soll abgeschätzt werden, wie viel Ni in die Ta-Schicht diffundieren kann. Der Diffusionskoeffizient von Ni in MgO bei $T = 1400^\circ\text{C}$ beträgt: $9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und die Gitterkonstante von Ni beträgt $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

An der Ni/MgO Grenze beträgt die Ni-Konzentration 100%, an der Ta/MgO Grenze 0% im Ausgangszustand. Die Konzentration der Nickelatome an der Ni/MgO beträgt:

$$x_{\text{Ni/MgO}} = \frac{\# \text{ Ni-Atome pro EZ}}{\text{Volumen EZ}} = \frac{4}{(3,6 \cdot 10^{-8})^3} = 8,57 \cdot 10^{22} \text{ Atome cm}^{-3}$$

Für den Konzentrationsgradienten gilt:

$$\frac{\Delta x}{\Delta r} = \frac{0 - 8,57 \cdot 10^{22}}{0,05} = -1,71 \cdot 10^{24} \text{ Atome/cm}^3 \text{ cm}$$

Damit ist der Diffusionsstrom:

$$\begin{aligned} j_D = -D \frac{\Delta x}{\Delta r} &= \left(-9 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \left(-1,71 \cdot 10^{24} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3 \text{ cm}} \right) \\ &= 1,54 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ni-Atome}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \end{aligned}$$

Durch eine $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ große Fläche kommen pro Sekunde $6,16 \cdot 10^{13}$ Ni-Atome. Dieser Wert erscheint zunächst sehr groß, aber die Ni-Schicht nimmt pro Sekunde nur um folgendes Volumen ab:

$$\frac{6,16 \cdot 10^{13} \text{ Ni-Atome pro s}}{8,57 \cdot 10^{22} \text{ Ni-Atome pro cm}^3} = 0,72 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dies entspricht einer Dickenabnahme von:

$$\frac{0,72 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}}{4 \text{ cm}^2} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm s}^{-1}$$

Für die meisten Anwendungen ist weniger der Teilchenfluß, als vielmehr die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Zeit und Ort von Bedeutung. Dies erhält man aus dem 1. Fickschen Gesetz unter Einbeziehung der Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_D &= 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_D &= 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} + \left[\frac{\partial j_1}{\partial r_1} \frac{\partial j_2}{\partial r_2} \frac{\partial j_3}{\partial r_3} \right] &= 0 \end{aligned} \quad (8.3)$$

Diese Gleichung besagt, daß die Differenz der Ströme, die in ein Volumenelement hinein / heraus fließen, der Konzentrationsänderung im Volumenelement entsprechen muß, das heißt die Gesamtzahl der Teilchen ändert sich nicht.

Damit erhält man das 2. Ficksche Gesetz

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(-D \frac{\partial x}{\partial r} \right) &= 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} x) &= 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} x) \\ &= D \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} x = D \Delta x = D \left[\frac{\partial^2 x}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2 x}{\partial r_2^2} + \frac{\partial^2 x}{\partial r_3^2} \right] \end{aligned} \quad (8.4)$$

Die Lösung der Differentialgleichung, die das zweite Ficksche Gesetz beschreibt (Gl. 8.4), hängt von den Konzentrationswerten an den Grenzen des betrachteten Volumens ab. Der einfache Fall, daß die Konzentrationsänderung nur in eine Richtung läuft ist gegeben, wenn zwei sehr lange Stäbe an ihren Stirnflächen zusammengefügt werden. Diese beiden Stäbe sollen unterschiedliche Konzentrationen aufweisen, sodaß sich das Konzentrationsprofil bei $r = 0$ und $t = 0$ diskontinuierlich von $x = x_1$ für $r < 0$ auf $x = x_2$ für $x > 0$ ändert. Als Lösung erhält man:

$$x(r, t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{r}{2\sqrt{Dt}}} \exp[-z^2] dz \quad (8.5)$$

Diese Gleichung kann weiter vereinfacht werden

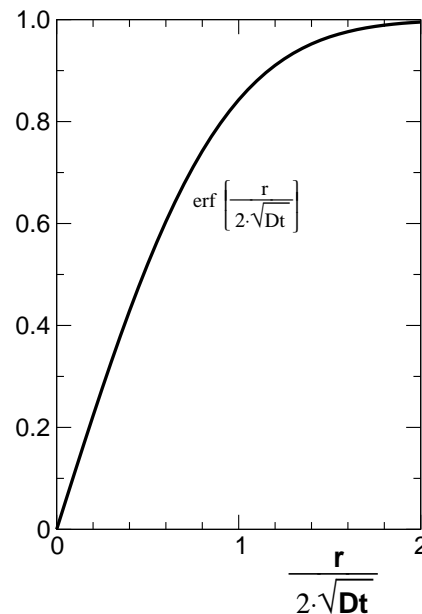
$$x(r, t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{2} \left[2 \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 \exp[-z^2] dz + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r}{2\sqrt{Dt}}} \exp[-z^2] dz \right] \quad (8.6)$$

Hierin ist

$$\operatorname{erf}(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} \exp[-z^2] dz \quad (8.7)$$

die Fehlerfunktion. Sie wird auch als Gaußsches Wahrscheinlichkeitsintegral bezeichnet und ist in folgender Tabelle angegeben. Die Funktion selbst ist symmetrisch, was für die Berechnung der Verteilung in negative Richtung wichtig ist.

$\frac{r}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0,00	0
0,10	0,1125
0,20	0,2227
0,30	0,3286
0,40	0,4284
0,50	0,5205
0,60	0,6039
0,70	0,6778
0,80	0,7421
0,90	0,7969
1,00	0,8427
1,10	0,8802
1,20	0,9103
1,30	0,9340
1,40	0,9523
1,50	0,9661
1,75	0,9867
2,00	0,9953



Doch zurück zur Rechnung. Für das zweite Integral in Gleichung 8.6 gilt: $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 \exp[-z^2] dz = \frac{1}{2}$. Damit vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$x(r, t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (8.8)$$

Der Konzentrationsverlauf in den beiden Stäben bei $t = 0$ ist sprunghaft und wird anschließend durch Gleichung 8.8 beschrieben. Die Konzentration gleicht sich mit der Zeit aus und der Konzentrationsverlauf wird mit der Zeit immer flacher, wie es in Abbildung 8.4 dargestellt ist.

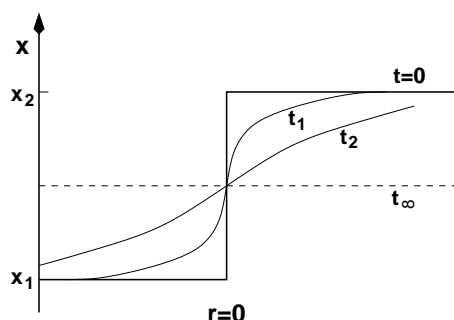
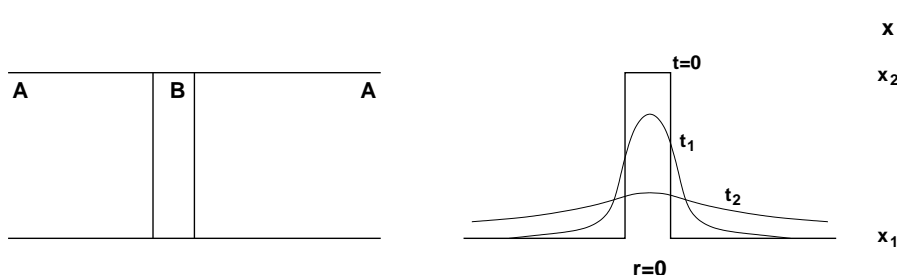


Abbildung 8.4: Konzentrationsprofil zwischen zwei Stäben mit ursprünglich unterschiedlicher Zusammensetzung für verschiedene Zeiten.

Nach unendlich großer Zeit hat sich die Konzentration ausgeglichen und auf beiden Seiten herrscht nun die Konzentration von $1/2(x_2 - x_1)$ vor.

Die Ermittlung des Konzentrationsverlaufes wird durch die Lösung der Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes gegeben. In der Praxis sind die Randbedingungen oft so kompliziert, daß es keine einfache Lösung wie Gleichung 8.8 gibt und die Lösung nur mittels numerischen Verfahren gefunden werden kann.

Hat man zwischen zwei Stäben gleicher Zusammensetzung eine Scheibe anderer Zusammensetzung, so wird das Problem symmetrisch. Die Konzentration ändert sich dann nicht nur in eine Richtung. Die Lösung der Differentialgleichung ist als sogenannte Quellenlösung bekannt.



Nachdem die drei Stäbe in Kontakt gebracht wurden, beginnt die Diffusion und der anfänglich δ -förmige Verlauf der Konzentration bekommt die Form einer Gauß-Verteilung.

$$f(r) = \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] \quad (8.9)$$

Die Halbwertsbreite dieser Glockenkurve beträgt $2\sqrt{Dt}$, dies entspricht der Breite, in der die Atome der mittleren Schicht vorgedrungen sind.

Betrachtet man nun noch einmal die ursprüngliche Situation der beiden unterschiedlichen Stäbe und denkt sich den einen Stab bestehend aus vielen kleinen dünnen Scheiben, so kann der globale Konzentrationsverlauf als Superposition der Konzentrationsprofile der einzelnen Scheiben angesehen werden. Abbildung 8.5 zeigt diese Situation.

ZUM NACHDENKEN:

- Was besagt die Kontinuitätsgleichung?
- Was besagen das erste und zweite Ficksche Gesetz?
- Was sind Divergenz und Gradient anschaulich ausgedrückt und worin besteht mathematisch der Unterschied?

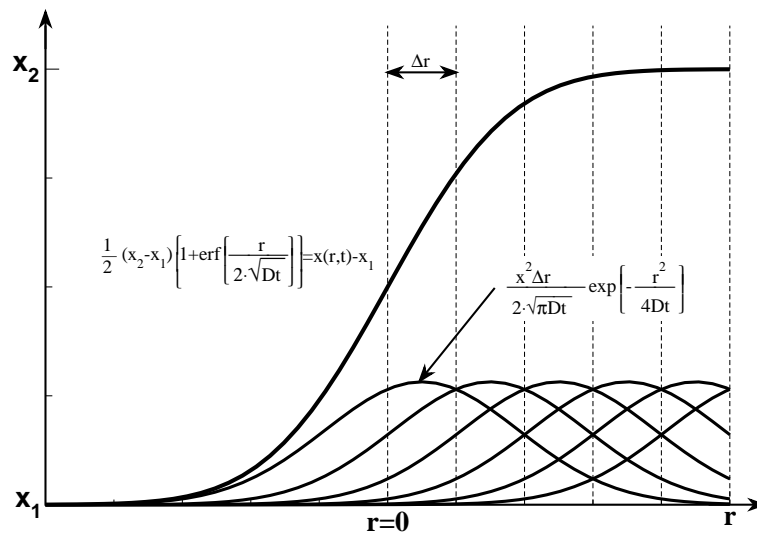


Abbildung 8.5: Konzentrationsprofil zwischen zwei Stäben mit ursprünglich unterschiedlicher Zusammensetzung als Superposition der Quellenlösungen von einzelnen Bereichen hoher Konzentration.

Beispiel: Ein Stahl mit einem Kohlenstoffanteil von 0,1% soll durch Aufkohlung gehärtet werden. Dazu wird der Stahl einer Atmosphäre ausgesetzt, die 1,2%C enthält. Der Stahl hat optimale Eigenschaften, wenn in einer Tiefe von 0,2 cm ein Kohlenstoffgehalt von 0,45% vorherrscht. Zu beachten ist, daß in dieser Anordnung das Profil gegenüber vorherigen Betrachtungen gespiegelt ist. Die hohe Konzentration sei nun bei negativen r -Werten zu finden. Für den Konzentrationsverlauf (s. Gl. 8.8) gilt nun:

$$x(r, t) - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{B.1})$$

Bekannt sind nun die Werte: $x_1 = 0,1\%$, $x_2 = 1,2\%$, $x(r, t) = 0,45$ sowie $r = 0,2$ cm. Zunächst wird Gleichung B.1 nach $\operatorname{erf}()$ umgestellt und dann die Werte eingesetzt.

$$\begin{aligned} \frac{2(x(r, t) - x_1)}{x_2 - x_1} &= 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ 1 - \frac{2(x(r, t) - x_1)}{x_2 - x_1} &= \operatorname{erf} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ \frac{x_2 - x_1 - 2x(r, t) + 2x_1}{x_2 - x_1} &= \frac{x_2 + x_1 - 2x(r, t)}{x_2 - x_1} = \operatorname{erf} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ \frac{1,2 + 0,1 - 2 \cdot 0,45}{1,2 - 0,1} &= \frac{0,4}{1,1} = \operatorname{erf} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \end{aligned}$$

Den Zahlenwert der Fehlerfunktion kann man numerisch bestimmen, oder aus Tabellen ablesen. Es gilt:

$$0,3636 = \operatorname{erf} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{r}{2\sqrt{Dt}} = 0,334276$$

Mit $r = 0,2$ cm folgt nun

$$\frac{r}{2\sqrt{Dt}} = 0,334276 = \frac{0,2}{2\sqrt{Dt}} = \frac{0,1}{\sqrt{Dt}}$$

$$Dt = \left(\frac{0,1}{0,3343} \right)^2 = 0,08949$$

Jede Kombination von Dt , die 0,0895 ergibt, ist eine Lösung der Aufgabe. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Kohlenstoff in Eisen ist gegeben durch (vgl. G. 8.2):

$$D = 0,23 \cdot \exp \left[-\frac{138000}{8,314 \cdot T} \right]$$

$$= 0,23 \cdot \exp \left[-\frac{16598}{T} \right]$$

Hierin ist die Aktivierungsenergie in der Einheit $[\text{J mol}^{-1}]$ und die Avogadro Zahl in $[\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$ anzugeben. Es gilt ja $Dt = 0.0895$ und damit

$$t = \frac{0,0895}{D} = \frac{0,0895}{0,23 \cdot \exp \left[-\frac{16598}{T} \right]}$$

$$= \frac{0,3891}{\exp \left[-16598/T \right]} \quad (\text{B.2})$$

Einige Möglichkeiten, die Gleichung B.2 erfüllen und damit Lösung der Aufgabe sind, sind in Tabelle 8.2 zusammengefaßt.

Temperatur	Zeit
$T = 900^\circ\text{C} = 1173 \text{ K}$	$t = 543684 \text{ s} = 151 \text{ h}$
$T = 1000^\circ\text{C} = 1273 \text{ K}$	$t = 178898 \text{ s} = 49,7 \text{ h}$
$T = 1200^\circ\text{C} = 1473 \text{ K}$	$t = 30462 \text{ s} = 8,5 \text{ h}$

Tabelle 8.2: Verschiedene Möglichkeiten das geforderte Konzentrationsprofil einzustellen.

Ein bestimmtes Konzentrationsprofil ist auf verschiedene Wege erreichbar. Durch die Zeit- und Temperaturwahl kann das Ergebnis einer Wärmebehandlung, die sich die Diffusion zu Nutze macht auf ökonomische Randbedingungen angepasst werden. Ein Ofen, der eine hohe Temperatur erzielen kann ist teuer, aber ein langwieriger Prozeß auch.

8.1 Diffusion in einem Potentialgradienten

Bisher wurde der Diffusionsstrom \vec{j}_D lediglich auf die regellose thermische Bewegung der Atome zurückgeführt und die Auswirkung einer äußeren Kraft ausgeklammert. Findet die Diffusion jedoch in einem Potentialgradienten statt, so wird der Diffusionsstrom durch einen Konvektionsstrom überlagert. Ein Konvektionsstrom \vec{j}_K entsteht zum Beispiel unter Einwirkung der ortsabhängigen elastischen Spannung, durch eine lokale Änderung des chemischen Potentials oder durch die Einwirkung des Schwerfeldes der Erde. Die einwirkende Kraft ist mit dem Potential (-gradienten) verbunden.

$$\vec{K} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (8.10)$$

Der entsprechende Konvektionsstrom ist eine Folge der homogenen Bewegung der Atome, die sich mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v} bewegen, somit gilt für den Konvektionsstrom

$$\vec{j}_K = \vec{v}x \quad (8.11)$$

Die Driftgeschwindigkeit \vec{v} ist proportional zur Kraft $\vec{v} = B\vec{K}$, wobei die Proportionalitätskonstante B die Beweglichkeit darstellt. Die Beweglichkeit ist über die sogenannte Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 8.12) mit der Diffusionskonstante verknüpft.

$$B = \frac{D}{kT} \quad (8.12)$$

Damit gilt

$$\vec{j}_K = \frac{D}{kT}(-\vec{\nabla}\Phi)x \quad (8.13)$$

und für den Gesamtstrom:

$$\begin{aligned} \vec{j} = \vec{j}_D + \vec{j}_K &= -D\vec{\nabla}x + \frac{D}{kT}(-\vec{\nabla}\Phi)x \\ &= -D\left(\vec{\nabla}x + \frac{x\vec{\nabla}\Phi}{kT}\right) \end{aligned} \quad (8.14)$$

Dies ist die Erweiterung des ersten Fickschen Gesetzes unter Einfluß eines Potentialgradienten. Entsprechend wird auch das zweite Ficksche Gesetz erweitert und man erhält:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D\Delta x + \frac{D}{kT}\vec{\nabla}x\vec{\nabla}\Phi \quad (8.15)$$

Die Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes wird damit erheblich komplizierter und eine Lösung ist nur in Sonderfällen möglich.

ZUM NACHDENKEN:

- Wie entsteht ein Konvektionsstrom?

8.2 Atomare Mechanismen

Nach dem bisher Gesagten ist die Diffusion die Voraussetzung für die Beschreibung der Kinetik von Festkörperreaktionen. Die Thermodynamik liefert Gleichgewichtszustände, sagt aber nichts darüber aus, ob diese auch erreicht werden können. Sämtliche Mechanismen müssen thermisch aktiviert sein, also muß ihre Häufigkeit proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp\left[-\frac{H_{LD}}{kT}\right]$ sein, wobei sich die Aktivierungsenthalpie einer Leerstelle als Summe aus der Leerstellenbildungsenthalpie und der -wanderungsenthalpie $H_{LD} = H_L + H_{LW}$ zusammensetzt.

In Anlehnung an die Brownsche Molekularbewegung entfernt sich ein B-Teilchen nach m Zufallsschritten der Länge a in r -Richtung im Mittel um

$$\sqrt{\overline{r_m^2}} = \sqrt{ma}$$

vom Ausgangspunkt ($m \gg 1$). $\overline{r_m^2}$ - mittleres Verschiebungsquadrat. Damit ist die mittlere quadratische Breite der Quellenlösung mit der Konzentration x_B :

$$\overline{x^2} = \frac{\int x_B(r)r^2 dx}{\int x_B(r) dx} = 2D_B t$$

⇒

$$2D_B t = ma^2$$

mit der Sprungwahrscheinlichkeit pro Sekunde Γ_B gilt $m = t\Gamma_B$ (t - makroskopische Zeit, τ - Zeit zwischen zwei Sprüngen, Γ - Sprungfrequenz)

$$D_B = \frac{1}{2}a^2\Gamma_B$$

oder die dreidimensionale Zufallsbewegung, wobei nur $\frac{1}{3}$ der Sprünge in $\overline{r^2}$ zu $\overline{x^2}$ beitragen:

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