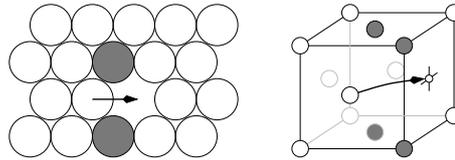


8.2.1 Leerstellenmechanismus

Der Platzwechsel eines Atoms ist nur dann möglich, wenn der nächste Nachbarplatz leer ist. Dies ist der vorherrschende Mechanismus der Diffusion von Gitteratomen in dichtest gepackten Metallen. Dieser Mechanismus ist für interstitielle Diffusion leicht vorstellbar. Für Substitutionsmischkristalle müssen aber immer Leerstellen für den Sprung auf den nächsten Nachbarplatz vorhanden sein. Dies ist thermodynamisch gesehen für endliche Temperaturen immer der Fall.



Problematisch ist jedoch, daß bei einem Sprung eines Atomes in eine Leerstelle die benachbarten Atome (grau) ausweichen müssen. Leerstellen sind im thermodynamischen Gleichgewicht immer vorhanden, da die Gibbsche Freie Enthalpie es fordert. Im thermodynamischen Gleichgewicht setzt sich die Freie Enthalpie G eines Einkristalls mit Leerstellen zusammen aus:

$$G = (1 - x_L)G_g + x_L G_L + G^{\text{Mix}}$$

- G^{Mix} =: Freie Mischungsenthalpie
 G_g =: Freie Gitterenthalpie
 G_L =: Freie Leerstellenenthalpie
 x_L =: molarer Anteil an Leerstellen

Nach dem Modell der idealen Lösung gilt:

$$G^{\text{Mix}} = H^{\text{Mix}} - TS^{\text{Mix}} = 0 + kT [(1 - x_L) \ln(1 - x_L) + x_L \ln x_L]$$

Thermisches Gleichgewicht fordert: $\partial G / \partial x_L = 0$ (Um die Ableitung zu berechnen wird die Produktregel angewendet!)

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^{\text{Mix}}}{\partial x_L} &= kT \left[-\ln(1 - x_L) + (1 - x_L) \frac{-1}{1 - x_L} + \ln x_L + x_L \frac{1}{x_L} \right] \\ &= kT [-\ln(1 - x_L) - 1 + \ln x_L + 1] \\ &= kT [\ln x_L - \ln(1 - x_L)] \end{aligned}$$

Annahme, daß $x_L \ll 1 \Rightarrow 1 - x_L \simeq 1$ und damit:

$$\frac{\partial G^{\text{Mix}}}{\partial x_L} \simeq kT \ln x_L \quad (8.16)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_L} = 0 + G_L + kT \ln x_L \quad (8.17)$$

\Rightarrow

$$x_L = \exp \left[-\frac{G_L}{kT} \right] = \exp \left[\frac{S_L}{k} \right] \exp \left[-\frac{H_L}{kT} \right] \quad (8.18)$$

Typische Werte für die Leerstellenkonzentration und die relevanten dazugehörigen thermodynamischen Größen sind in folgender Tabelle exemplarisch für einige Metalle angegeben.

	Au	Al	Cu	W	Cd
H_L [eV]	0,94	0,66	1,27	3,6	0,41
S_L [k]	0,7	0,77	2,4	2,0	0,4
x_L [10^{-4}]	7,2	9,4	2,0	1,0	5,0

Tabelle 8.3: Leerstellenbildungsenthalpie, Schwingungsentropie (in Einheiten der Boltzmann-Konstante k) und Gleichgewichtskonzentration am Schmelzpunkt für verschiedene Metalle.

Doch zurück zur Diffusion. Die Sprungwahrscheinlichkeit für ein Atom in eine benachbarte Leerstelle beträgt pro Sekunde:

$$\Gamma_B = x_L \nu_L$$

ν_L - Sprungwahrscheinlichkeit des benachbarten Atoms in die Leerstelle hinein. Die thermische Schwingung eines Atoms um seine Ruhelage mit der Debyefrequenz $\nu_0 = 10^{13}$ Hz verursacht im Allgemeinen keinen Platzwechsel auf leere Gitterplätze, es ist nämlich $\nu_L \ll \nu_0$.

Um einen Platzwechsel zu ermöglichen, wird ein Aufwand an Verzerrungsenthalpie G_{LW} benötigt. Diese kann thermisch aufgebracht werden.

$$\nu_L = \nu_0 \exp \left[-\frac{G_{LW}}{kT} \right]$$

$$G_{LW} = H_{LW} - TS_{LW}$$

H_{LW} - Leerstellen-Wanderungsenthalpie; S_{LW} - Leerstellen-Wanderungsentropie aufgrund der Änderung der Gitterschwingungen bei Durchtritt. Damit ist der Diffusionskoeffizient:

$$\begin{aligned} D_B &= \frac{1}{2} a^2 \Gamma_B = \frac{1}{6} a^2 x_L \nu_L \\ &= \frac{1}{6} a^2 x_L \nu_0 \exp \left[-\frac{G_{LW}}{kT} \right] \\ &= \frac{1}{6} a^2 \exp \left[-\frac{G_L}{kT} \right] \nu_0 \exp \left[-\frac{G_{LW}}{kT} \right] \\ &= \frac{1}{6} a^2 \nu_0 \exp \left[-\frac{G_L + G_{LW}}{kT} \right] \\ &= \frac{1}{6} a^2 \nu_0 \exp \left[\frac{S_L + S_{LW}}{k} \right] \exp \left[-\frac{H_L + H_{LW}}{kT} \right] \end{aligned}$$

Der zweite Teil ist mit $H_{LD} = H_L + H_{LW}$ die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion. Ein Vergleich mit

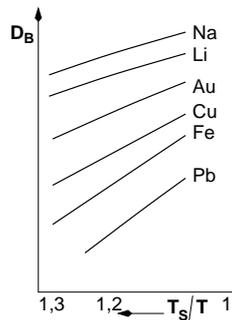
$$D_B = D_0 \exp \left[-\frac{H_{LD}}{kT} \right]$$

liefert:

$$D_0 = \frac{1}{6} a^2 \nu_0 \exp \left[-\frac{S_{LD}}{k} \right]$$

Anhand dieser Beziehung wird die Selbstdiffusion überprüft. Bleibt anzumerken, daß

$$\ln D_B \propto \frac{1}{T}$$



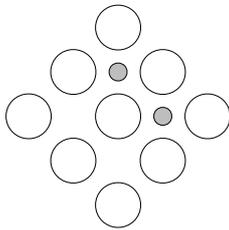
Bei Normierung auf die Schmelztemperatur T_S ergeben die Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur Geraden.

⇒

$$H_{LD} = konst \cdot T_S = 16,5L_S$$

L_S - atomare Schmelzwärme. Das heißt, es ist so viel Energie bei einem Platzwechsel nötig, wie bei der Überführung von 16,5 Atomen in die flüssige Struktur. Aber dennoch ist die Diffusion über den Leerstellenmechanismus möglich. Ein typischer Wert ist für Cu: $T_S = 1350$ K; $H_{LD} \simeq 2$ eV. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist experimentell vielfach beobachtet.

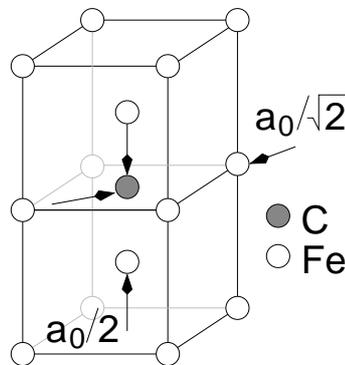
8.2.2 Zwischengittermechanismus



Kleine Fremdatome können in metallischen Gittern Zwischengitterplätze einnehmen (z. B. C in α -Fe oder H in Metallen...). Die Diffusion erfolgt unkorreliert solange die Zwischengitteratome hinreichend verdünnt sind, da alle Zwischengitteratome gleichberechtigt sind. Zunächst muß jedoch auch in diesem Fall eine Wanderungsenergieschwelle überwunden werden.

Beispiel: Diffusion von C in α -Fe

Das C-Atom befindet sich in einer unsymmetrischen Oktaederlücke. Dadurch wird die Würfelkante des Fe-Gitters gedehnt.

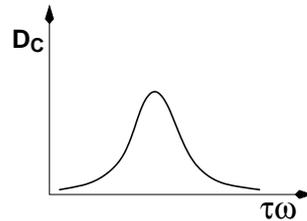


Wenn eine äußere Zugspannung in vertikaler Richtung aufgebracht wird, sind die eingezeichneten Zwischengitterplätze bevorzugt. Für die Zwischengitterplätze gilt weiterhin:

- Der Gitterverzerrung durch äußere Spannung entspricht die Gitterverzerrung durch das C-Atom.
- 1/3 der Zwischengitterplätze sind energetisch begünstigt.
- Die C-Atome ordnen sich auf diesen Plätzen an.
- Makroskopisch wird eine anelastische Relaxation, also eine Nachwirkung beobachtet.

Die Dämpfung bei zyklischer elastischer Beanspruchung des α -Fe aufgrund der Umbesetzung der Zwischengitterplätze wird als **Snoek-Effekt** bezeichnet. Das Dämpfungsmaximum liegt bei $\omega = 1/\tau$, τ - Relaxationszeit, also die Zeit, die die C-Atome benötigen, um auf die anderen Plätze zu springen. Bei kleinen Anregungsfrequenzen kann sich das Gleichgewicht immer einstellen, bei zu hohen Frequenzen wird das nie der Fall sein. Bei der Frequenz, die am stärksten dämpft, stellt sich das Gleichgewicht gerade noch ein, bevor die Last weggenommen wird. Dadurch kommt das System nie zur Ruhe und der Energieverlust wird maximal. Die Anregungsfrequenz entspricht dann der Relaxationszeit, die die C-Atome

benötigen, um einen Platzwechsel vorzunehmen. Die Höhe des Dämpfungsmaximums wird durch den C-Gehalt bestimmt.



Die Diffusionskonstante von C in α -Fe

$$D_C = \frac{a^2}{6} \Gamma_C$$

mit Sprungweg $a = \frac{a_0^2}{2} \sqrt{2} = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$. Ferner gilt (s. vorherige Bemerkungen) $\Gamma_C = x_L \nu_L$ und wenn alle Zwischengitterplätze frei sind: $x_L = 1$, sowie $\nu_C = \nu_0 \exp \left[-\frac{H_W}{kT} \right]$ mit der Wanderungsenthalpie H_W .

$$D_C = \frac{a^2}{6} \Gamma_C = \frac{a_0^2}{12} \exp \left[-\frac{H_W}{kT} \right] \equiv D_0 \exp \left[-\frac{H_W}{kT} \right] \quad (8.19)$$

Diese Exponentialfunktion ist für C in α -Fe über 14 Größenordnungen erfüllt, was den großen Existenzbereich dieses Gesetzes unterstreicht.

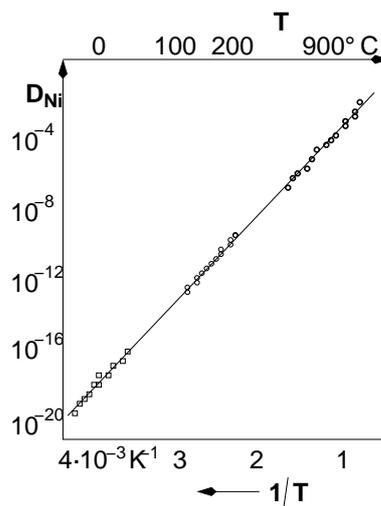


Abbildung 8.6: Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in α -Fe in Abhängigkeit von der Temperatur nach verschiedenen Meßmethoden

$H_W \simeq 1$ eV. Demzufolge können sich interstitiell gelöste Atome wesentlich besser bewegen, als die substitutionellen. Dies kann man verwenden, um spezielle Phasen zu erzeugen, wie z. B. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

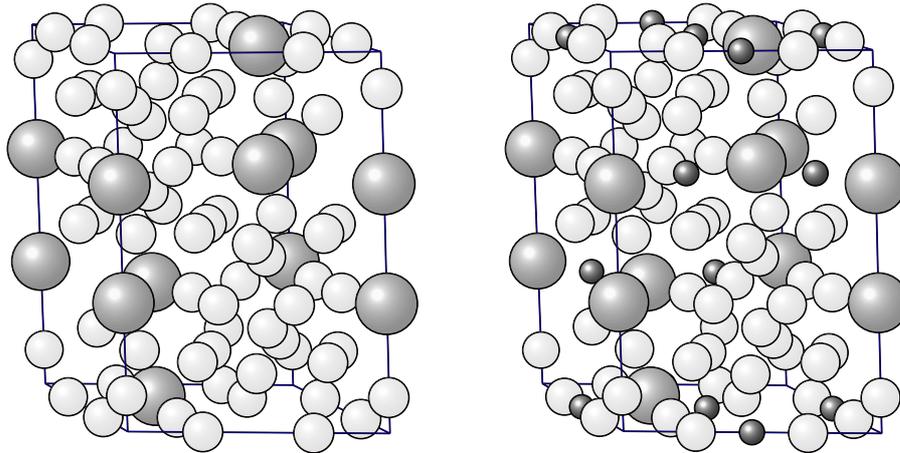
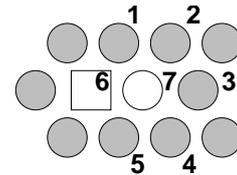


Abbildung 8.7: Kristallstruktur von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ und der interstitiellen Modifikation $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Die dunklen Atome im rechten Bild sind die interstitiellen N-Atome.

8.2.3 Korrelationseffekte

Hierzu wird die Diffusion eines Isotopes A^* in A über Leerstellen L betrachtet. Das Isotop A^* ist gerade von Platz 6 zu 7 gesprungen. Die Leerstelle hat die gleiche Wechselwirkung zu A oder A^* . Dennoch ist der Wechsel von Atom A^* zurück auf Platz 6 wahrscheinlicher, als auf Platz 1-5, da bei 6 nun die Leerstelle ist. Also kommt es bevorzugt zum Rücksprung, der zum vorherigen Sprung korreliert ist. Demzufolge ist die Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates verfälscht. Der Isotopendifusionskoeffizient ist ungleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten bei Leerstellendifusion.



$$D_{A^*} \neq D_A = \frac{a^2}{6} x_L \nu_L$$

Es macht sehr wohl einen Unterschied, ob ein beliebiges Atom in die Leerstelle springt oder das Isotop. Daher wird ein Korrelationsfaktor definiert:

$$f = \frac{D_{A^*}}{D_A}$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung ist $\frac{1}{6}$, wohingegen allgemein die Wahrscheinlichkeit für irgend einen Sprung $\frac{1}{n}$ ist. n - Koordinationszahl (Zahl der NN). Darüberhinaus tragen die beiden Sprünge von A^* nicht zu $\overline{r_m^2}(A^*)$ bei, also gilt:

$$f = 1 - \frac{2}{n}$$

Typische Werte für f sind kfz: 0,78; krz: 0,73 und hdp: 0,78. Rücksprünge sind für $f \ll 1$ die Regel. Eine starke Diffusion wird vor allem beim interstitiellen Mechanismus beobachtet ($f \gg 1$).

$$f = 1 - \frac{2}{n}$$

Es gilt: $\overline{r_m^2} = ma^2$ und für Sprünge im Raum

$$\overline{r_m^2} = ma^2 \left(1 + \frac{2}{m} \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{i=1}^{m-1} \cos \Theta_{i,i+j} \right)$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{2}{m} \dots \right) = \frac{1 + \overline{\cos \Theta}}{1 - \overline{\cos \Theta}}$$

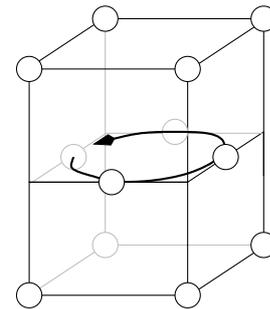
In erster Näherung gilt für den Limes $1 + 2\overline{\cos \Theta} + 2(\overline{\cos \Theta})^2 + \dots \simeq 1 - \frac{2}{n}$

Bei der Fremddiffusion von B in A wird die Korrelation sehr wichtig, da die Wechselwirkung der Atomsorten mit der Leerstelle unterschiedlich ist. Zum Beispiel ist die Leerstelle fest an B gebunden, wenn B übergroß ist oder eine größere Valenz hat. Wenn das Fremdatom sehr viel öfter mit der Leerstelle den Platz tauscht als ein Matrixatom, so kann sich dieses schneller durch den Festkörper bewegen und die Diffusion ist dementsprechend schnell. Unter Einbeziehung des Korrelationsfaktors lautet der Diffusionskoeffizient dann:

$$D_B = f \cdot \frac{1}{6} a^2 \Gamma_B \quad (8.20)$$

8.2.4 Ringtauschmechanismus

Das Vorkommen des Ringtausches ist bisher nicht bewiesen und dennoch gibt es starke Hinweise auf die Existenz des Ringtauschmechanismus, da der Verlauf von $\ln D$ gegen $1/T$ gekrümmt sein kann. Der Ringtauschmechanismus ist eher in offenen Strukturen möglich. In dichtesten Packungen ist die Aktivierungsenergie zu groß, als daß es zur Diffusion kommen könnte.



8.3 Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

Bisher war der Diffusionskoeffizient weder von der Konzentration x noch vom Ort \vec{r} abhängig.

$$D_B \neq f(x_B); \quad D_B \neq f(\vec{r})$$

Im Allgemeinen ist D sehr wohl von der Konzentration abhängig, also

$$D_B = f(x_B) \quad \rightarrow \text{wird als } \tilde{D} \text{ symbolisiert}$$

Damit wird die Diffusionsgleichung im Eindimensionalen zu:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\tilde{D} \frac{\partial x}{\partial r} \right) \quad (8.21)$$

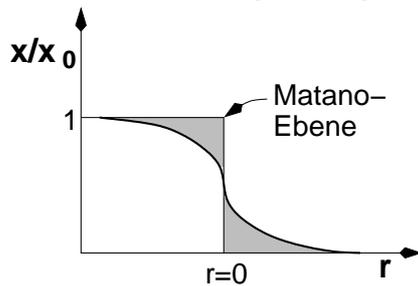
Zur Bestimmung von \tilde{D} muß diese Differentialgleichung in eine gewöhnliche Differentialgleichung überführt werden. Hierzu wird eine Variable so gewählt, daß sie von beiden Größen abhängig ist, nach denen differenziert wird. Geschickterweise führen wir die Variable $\eta := \frac{r}{\sqrt{t}}$ ein. Wir hätten auch eine andere wählen können, aber dann sieht die gewöhnliche Differentialgleichung komplizierter aus. Man kann diese Wahl nur mit Glück beim ersten Anlauf richtig wählen, oder man hat die Rechnung schon einmal mit einer schlechten durchgeführt und weiß daher, wie man η zu wählen hat.

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\tilde{D} \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\tilde{D} \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) \\ &= \frac{1}{t} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\tilde{D} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) \\ \frac{\partial x}{\partial t} &= \frac{\partial \eta}{\partial t} \frac{\partial x}{\partial \eta} = -\frac{r}{2t^{3/2}} \frac{\partial x}{\partial \eta} \end{aligned}$$

\Rightarrow

$$\begin{aligned} -\frac{r}{2\sqrt{t}} \frac{\partial x}{\partial \eta} &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\tilde{D} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) \\ -\frac{\eta}{2} \frac{\partial x}{\partial \eta} &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\tilde{D} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) \end{aligned} \quad (8.22)$$

Und dies ist nun die gesuchte gewöhnliche Differentialgleichung, die man einfach lösen kann.



$$\begin{aligned} x &= x_0 \text{ für } r < 0; t = 0 \\ x &= 0 \text{ für } r > 0; t = 0 \\ x &= x_0 \text{ für } \eta \rightarrow -\infty \\ x &= 0 \text{ für } \eta \rightarrow \infty \end{aligned}$$

Integration der DGL führt zu:

$$-\frac{1}{2} \int_0^x \eta dx = \tilde{D} \left. \frac{\partial x}{\partial \eta} \right|_x$$

⇒

$$\tilde{D}(x) = -\frac{1}{2} \left. \frac{\partial x}{\partial \eta} \right|_x \cdot \int_0^x \eta dx \quad (8.23)$$

mit $\eta = \frac{r}{\sqrt{t}}$ folgt

$$\tilde{D}(x) = -\frac{1}{2t} \left. \frac{\partial r}{\partial x} \right|_x \cdot \int_0^x r dx \quad (8.24)$$

was nur im Fall der stationären Lösung gilt.

Betrachten wir nun das Diffusionsprofil bei fester Zeit t , also wenn die eben durchgeführte Substitution $\eta = \frac{r}{\sqrt{t}}$ erlaubt ist. Dann wird \tilde{D} aus dem Diffusionsprofil bei t ermittelt. Diese Analyse, bei der für jeden Punkt die Diffusionskonstante ermittelt wird, nennt man auch **Matano-Analyse**.

Der Schnitt bei $r = 0$ wird als Matano-Ebene bezeichnet. Die Erhaltungsbedingung fordert auch für $t \neq 0$, daß sich die grauen Flächen gleichen, also:

$$\int_0^{x_0} r dx := 0$$

Anders herum kennzeichnet das Gleichgewicht der grauen Flächen die Ebene $r = 0$. Hieraus läßt sich die Darken'sche Gleichung ableiten:

$$\tilde{D} = x_A \tilde{D}_A + x_B \tilde{D}_B \quad (8.25)$$

Kirkendall-Effekt

Der Kirkendall-Effekt wird verwendet, um den Diffusionskoeffizienten \tilde{D} zu bestimmen. Er wird zum Beispiel an einer Schweißnaht oder an einer markierten Grenzfläche beobachtet.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist die Matano Ebene?

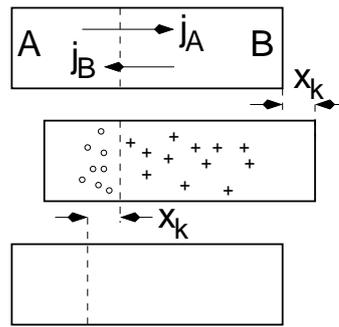


Abbildung 8.8: Kirkendall-Verschiebung x_K einer Schweißnaht aufgrund der schnelleren Diffusion von A in B als umgekehrt. Auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente entstehen Poren (\circ), auf der anderen Seite quillt das Material ($+$).

Die Komponenten A und B diffundieren unterschiedlich schnell,

$$\tilde{D}_A \neq \tilde{D}_B \quad \text{und demnach:} \quad \vec{j}_A \neq \vec{j}_B$$

Die Diffusion findet über den Leerstellenmechanismus statt. Für die Komponente A gilt dann: $\vec{j}_A = \vec{j}_L^A$, \vec{j}_A - Stromdichte von A-Atomen, \vec{j}_L^A - Stromdichte der Leerstellen bei A-Diffusion; Analog gilt für die Komponente B: $\vec{j}_B = \vec{j}_L^B$. Der Materialtransport durch die Grenzfläche wird erzwungen, wenn die Stromdichten unterschiedlich sind. Die Stromdichte der Löcher berechnet sich nach

$$\vec{j}_L = -(\vec{j}_B - \vec{j}_A)$$

Annahme: $\vec{j}_A > \vec{j}_B$. Das Material quillt, da $\frac{\partial \vec{j}_L}{\partial \vec{r}} > 0$. Es kommt zu einer Leerstellen-Anhäufung in B aufgrund der Wegdiffusion. Die Leerstellen koagulieren zu Poren, die als Kirkendall-Löcher bezeichnet werden.

Oft wird der Kirkendall-Effekt falsch interpretiert. Beachte daher, daß die Poren nicht an der Grenzfläche deponiert werden, sondern dahinter. Demzufolge markieren die Poren nicht die Grenzfläche.

Für die Geschwindigkeit der markierten Grenzfläche gilt:

$$\vec{v} = (\tilde{D}_A - \tilde{D}_B) i \frac{\partial x_A}{\partial \vec{r}}$$

Aus Messungen von \tilde{D} (Matano-Analyse) und \vec{v} (Kirkendall-Effekt) können \tilde{D}_A und \tilde{D}_B getrennt berechnet werden.

Beispiel: Interdiffusion von Ni- und Zr-Schichtsystemen. Da $\tilde{D}_{Ni} \gg \tilde{D}_{Zr}$ gilt, werden die Kirkendall-Löcher in der Ni-Schicht gebildet. Diese Kirkendall-Löcher sind in Abbildung 8.9 wiedergegeben.

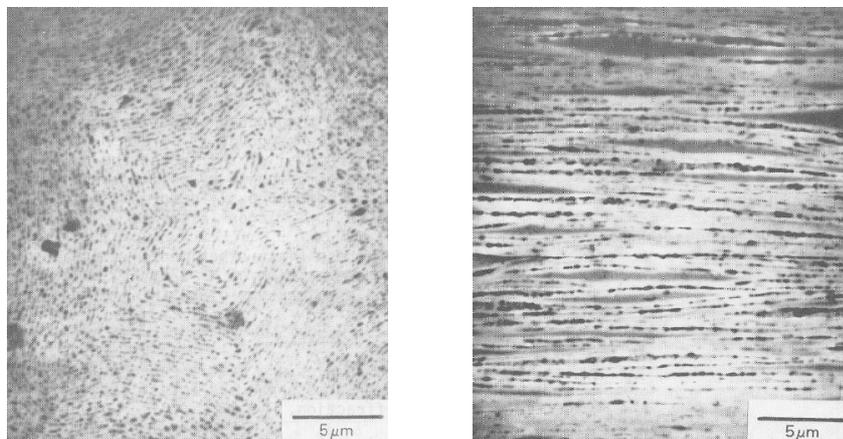


Abbildung 8.9: REM Bilder eines Ni-Zr Verbundwerkstoffes. Die schwarzen Punkte sind Kirkendall-Löcher

8.4 Diffusionssystem mit mehreren Phasen

Die Diffusion erzeugt niemals Zweiphasengebiete, sondern einen Konzentrationsprung von einer zur anderen Löslichkeitslinie. Wenn ein A-Atom einen Bereich verläßt, kommt es im Anderen mit der gleichen Rate an. Gradienten existieren nur in einphasigen Bereichen, nicht aber in mehrphasigen Bereichen.

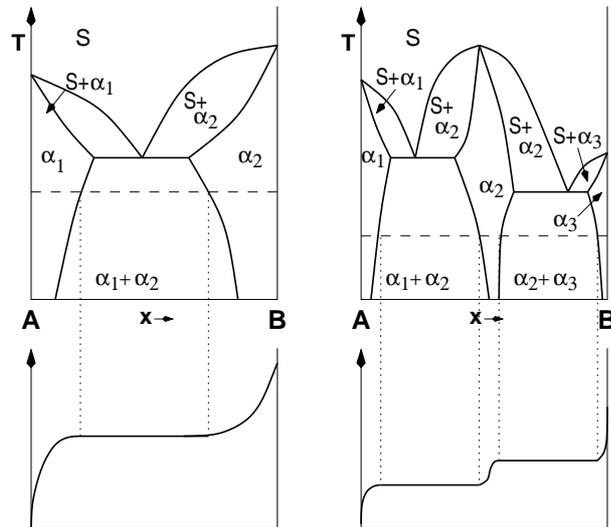


Abbildung 8.10: Zwei Zustandsdiagramme und schematische Diffusionsprofile für die Interdiffusion einer Atomsorte.

ZUM NACHDENKEN:

- Wo entstehen die Kirkendall Löcher?
- Warum gibt es in mehrphasigen Gebieten keine Diffusionsgradienten?

