

Diffusion

- Definition der Diffusion und die Grundtypen
- I. und II. Ficksches Gesetz
- Die Einflussfaktoren der Diffusionsgeschwindigkeit
- Elementare Schritte der Diffusion und die Erklärung der I. Ficksches Gesetz durch die Materialstruktur

Diffusion – Transportprozess

Die Platzwechsel verschiedene Elementarteilchen (Phonon, Elektron, Atom, Ion, Wärme ...) innerhalb des Materials.

| | | |
|---------------------------|--------------------|--------------------------------|
| Elektrische Leitung (Ohm) | Ladungsstrom | Elektr. Potentialgradient |
| Wärmeleitung (Fourier) | Energiestrom | Temperaturunterschied |
| Chemische Reaktion | Materialumwandlung | Affinität |
| Diffusion (Fick) | Materialstrom | Chemische Potentialunterschied |

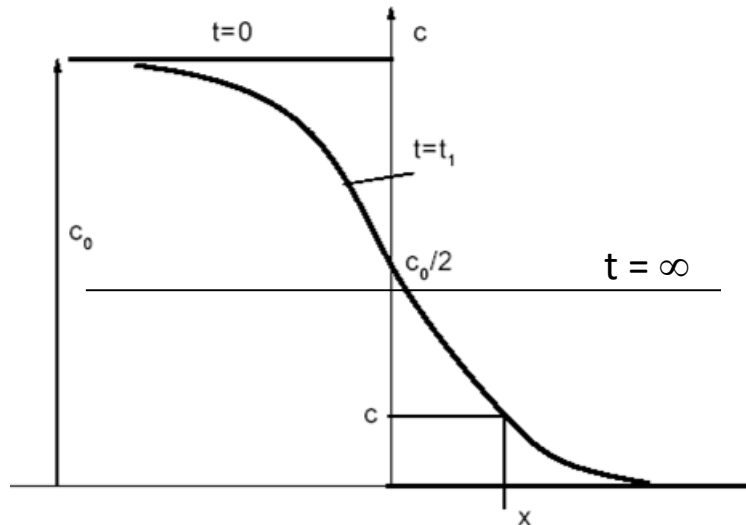
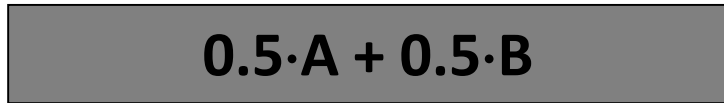
Diffusionsgeschwindigkeit: Gas > Flüssigkeit > Festkörper
(Bindungskraft)

Festkörperdiffusion (Konzentrationsänderung) Konzentrationsunterschied:

- abnimmt (gewöhnlicher Fall)
- zunimmt (Segregation, Ausscheidung, Umwandlungen)

Technologien bei erhöhten Temperaturen (Wärmebehandlung, Rekristallisation, Sintern, Oxidation, Dotierung ...)

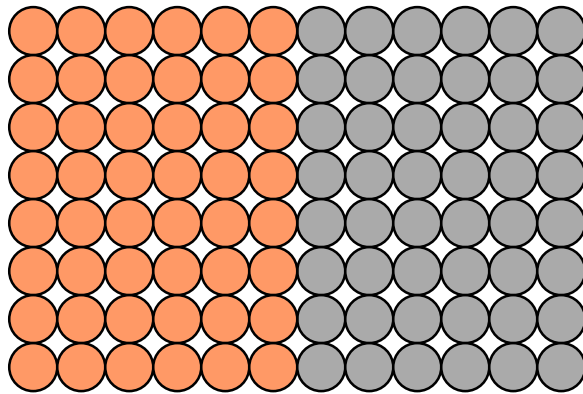
Selbstdiffusion Unterschied im Energieniveaus (radioaktiv Atome)



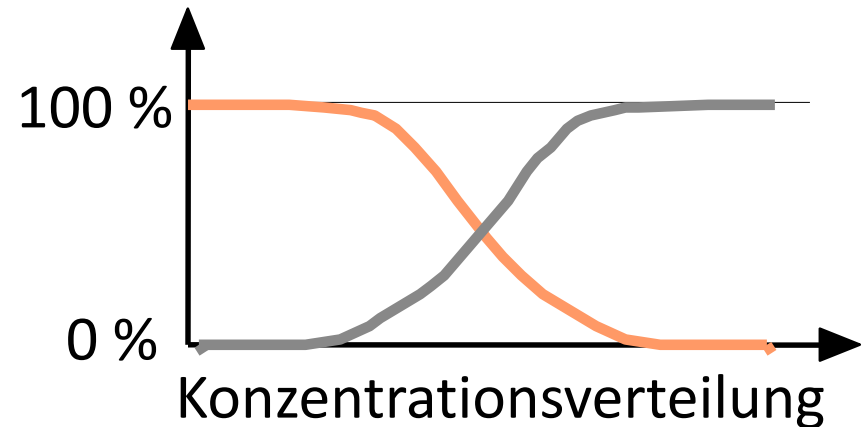
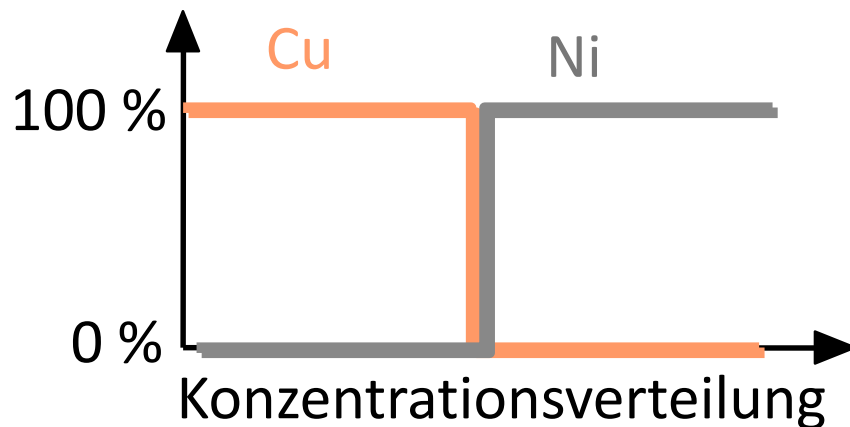
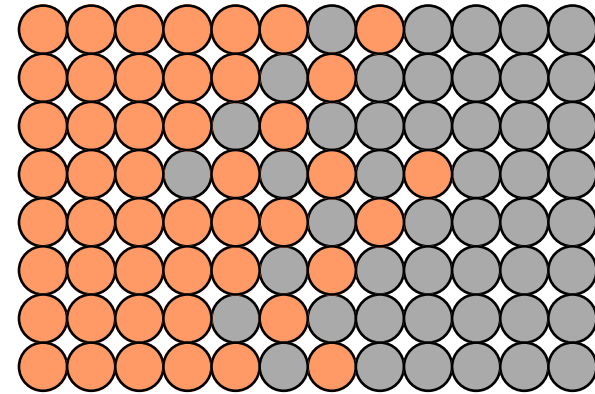
Konzentrationsgradient
 erhöhte Temperatur
 atomische Bewegung
 Konzentrationsausgleich
REVERSIBILITÄT (T)
 IRREVERSIBILITÄT (T)

Atom bewegt sich von der Stelle mit höhere Konzentration

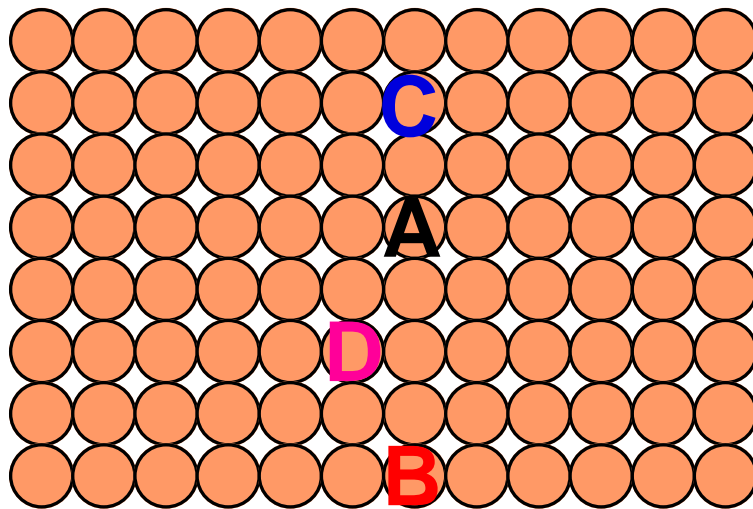
Ausgangszustand



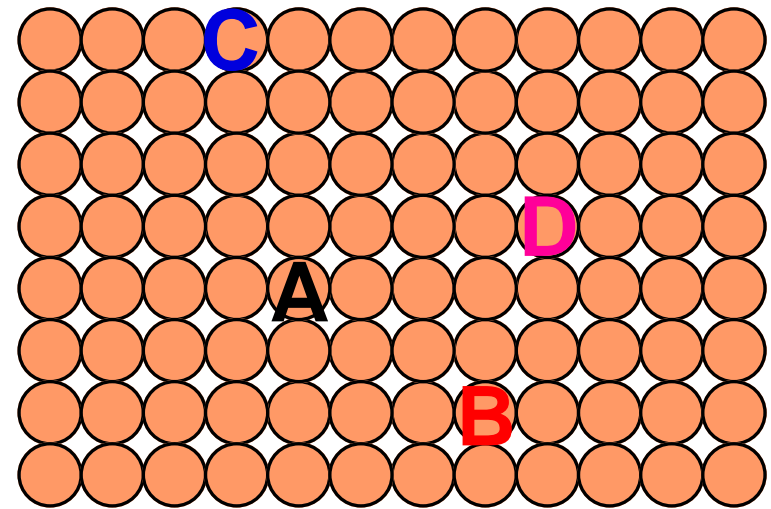
spätere Zustand



Ausgangszustand

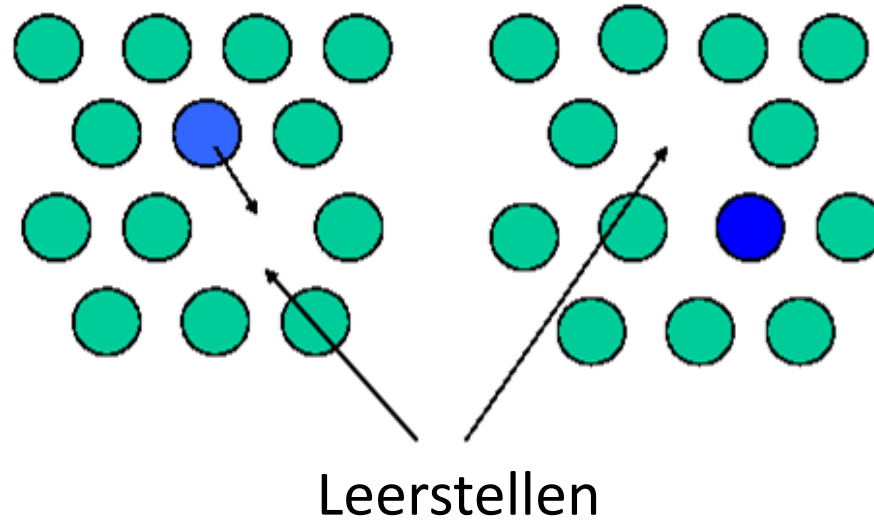


spätere Zustand



Bezeichnung der Atome mit Isotopen

Substitutions / Leerstellendiffusion



(gekoppelter) Leerstellemechanismus

Eigenatome und Substitutionsatome

Aktivierungsenergie ist größer

Geschwindigkeit hängt von:

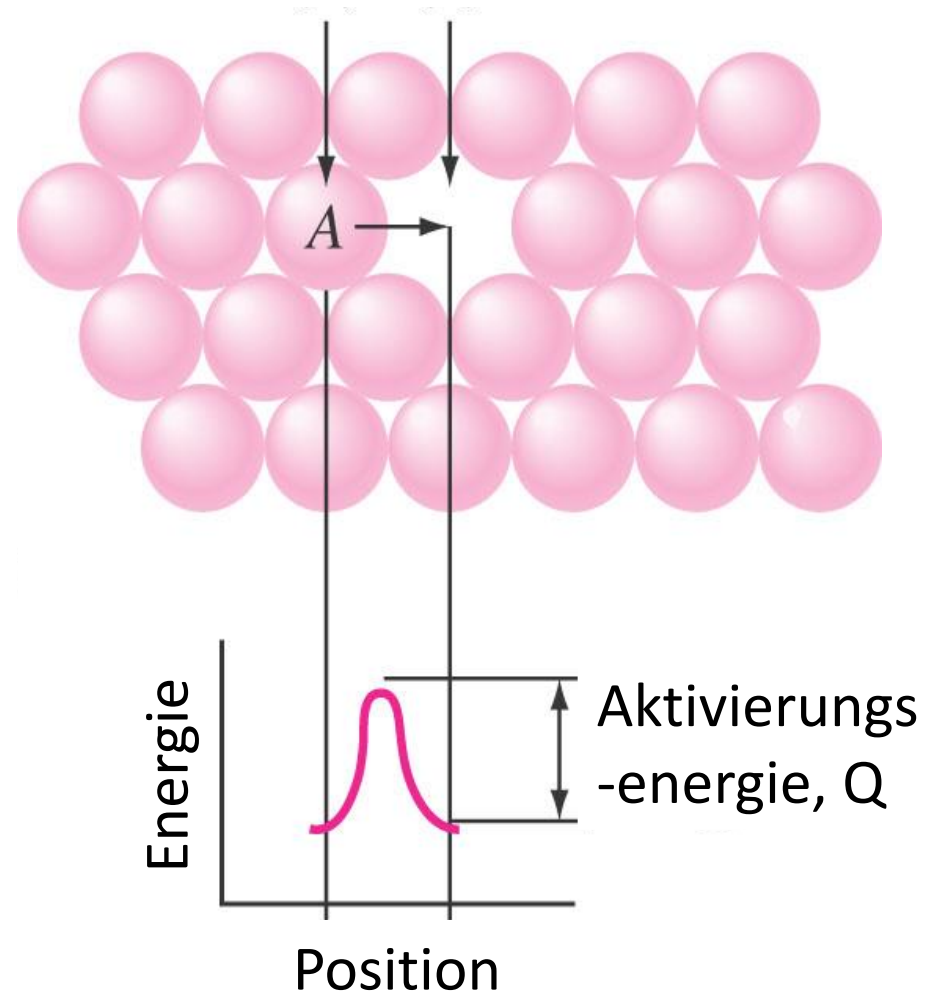
- der Anzahl der Leerstellen und
- der Aktivierungsenergie ab

$$Q = Q_B + Q_L$$

Q_B – Bewegungsenergie

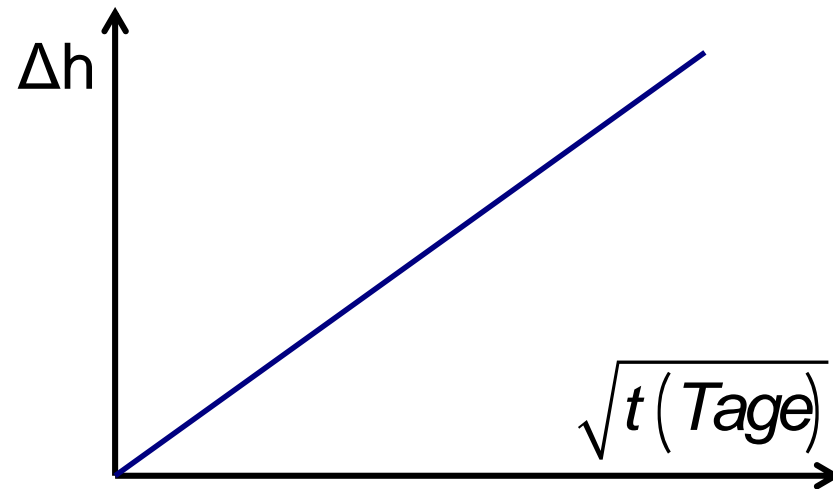
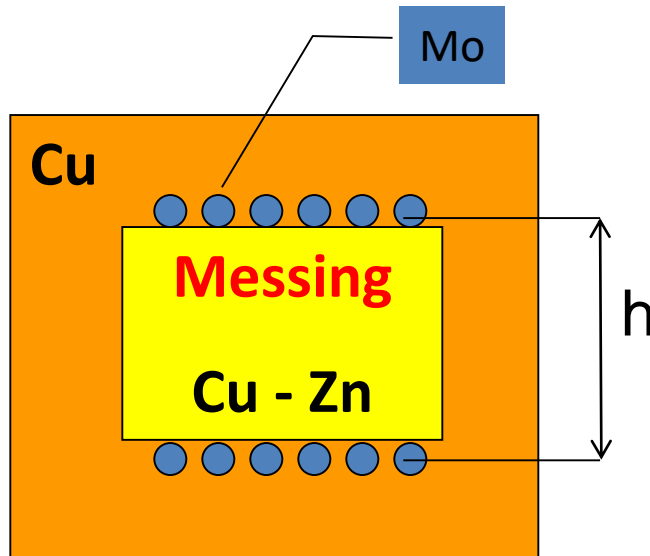
Q_L – zur Bildung einer
Leerstelle nötige Energie

In gegebenes
Diffusionssystem
die Energie der
Selbstdiffusion ist
die GröÙte.



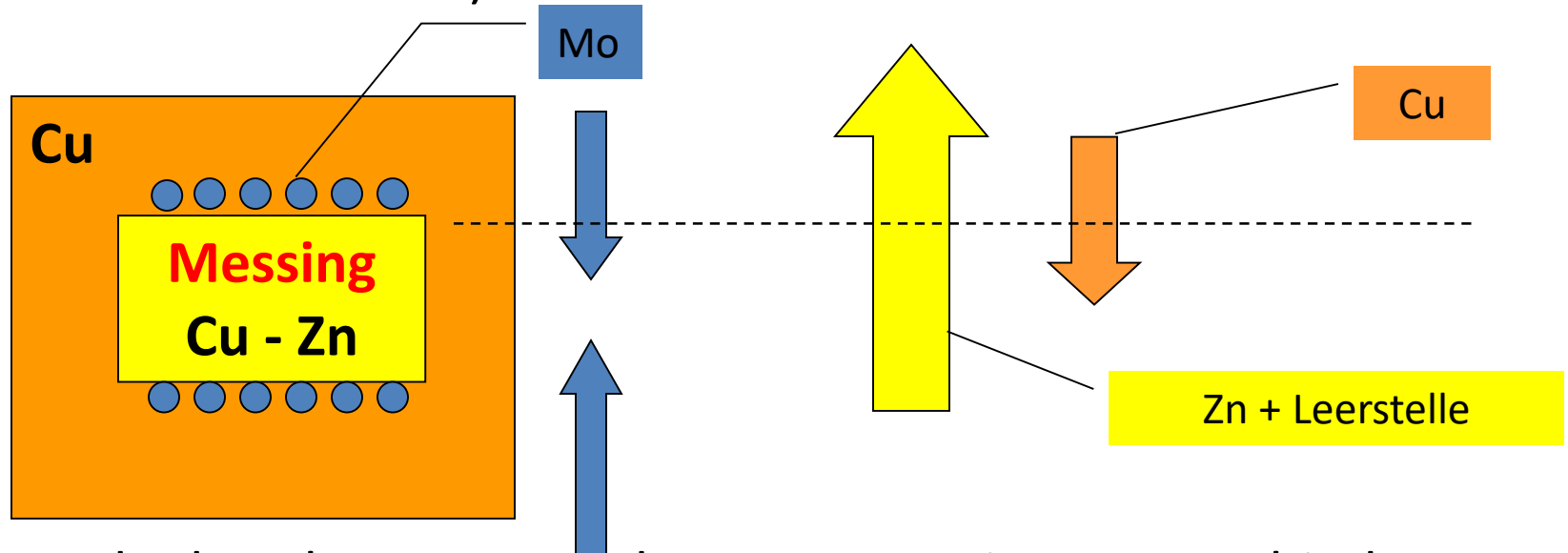
Eigenes Atom < Substitutionsatom < Interstitutionsatom

Kirkendallsche - Untersuchung / Erscheinung (Verschiebung der Grenzoberfläche)



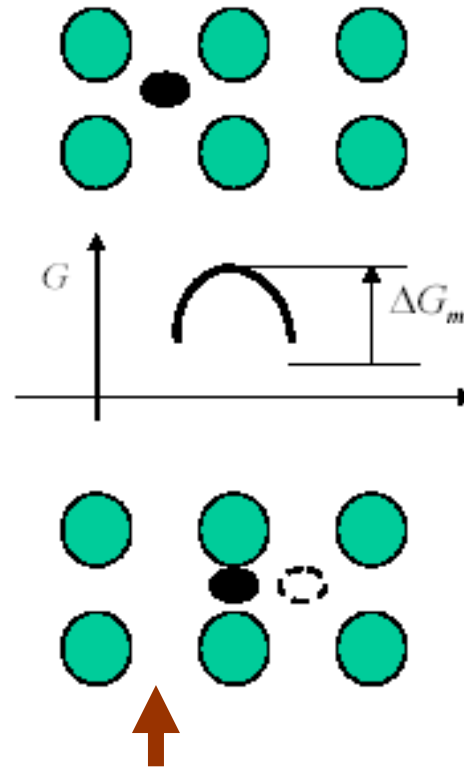
Alle Substitutionsatome (Zn) nehmen eine Leerstelle mit.
 ⇒ Leerstelle beweist den gekoppelten Mechanismus.
 substitutielle Legierungselemente diffundieren schneller,
 als eigene Atome.

Eigenes Atom < Substitutionsatom < Interstitutionsatom
Kirkendallsche - Untersuchung / Erscheinung (Verschiebung der Grenzoberfläche)



Gründe der Δh : 1. wegen der Konzentrationsunterschied ändert sich das Gitterparameter 2. substituiell gelöste Legierungselemente (Zn) diffundieren schneller, als eingene Atome (Cu). Grund der schnellere Diffusion ist die Verhältnis der gelöste Atome und der Leerstellen.

Interstitutionsdiffusion



Interstitieller Mechanismus

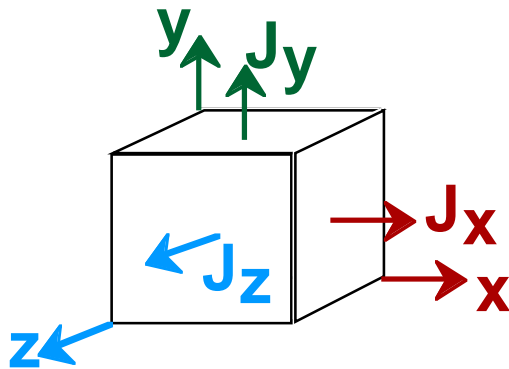
(Interstitutionsatome, Zwischengitteratome)

H, C, N, B, O

Geschwindigkeit der Massentransport (Flux):

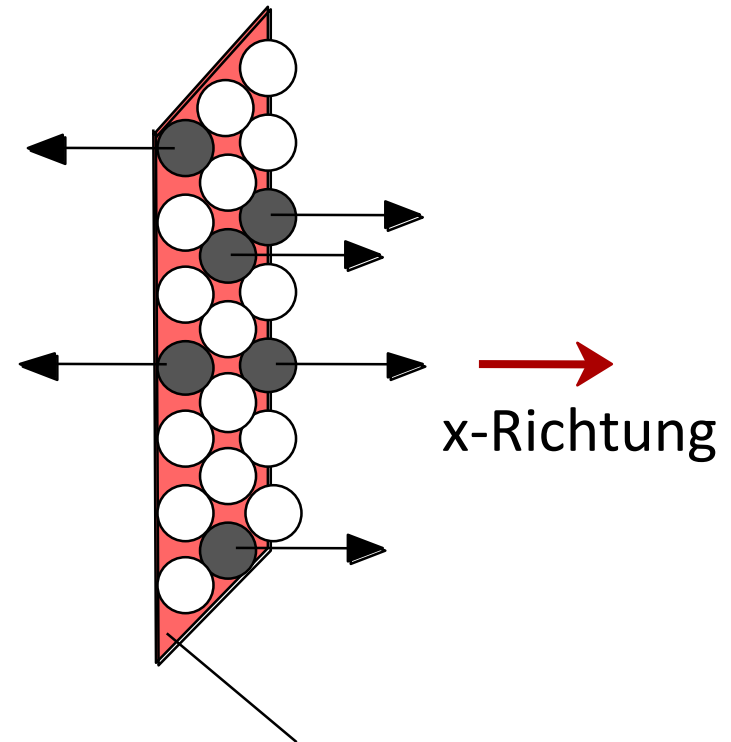
$$J = -\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \cdot v. \left[\frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$$

Der Flux ist eine Vektormenge



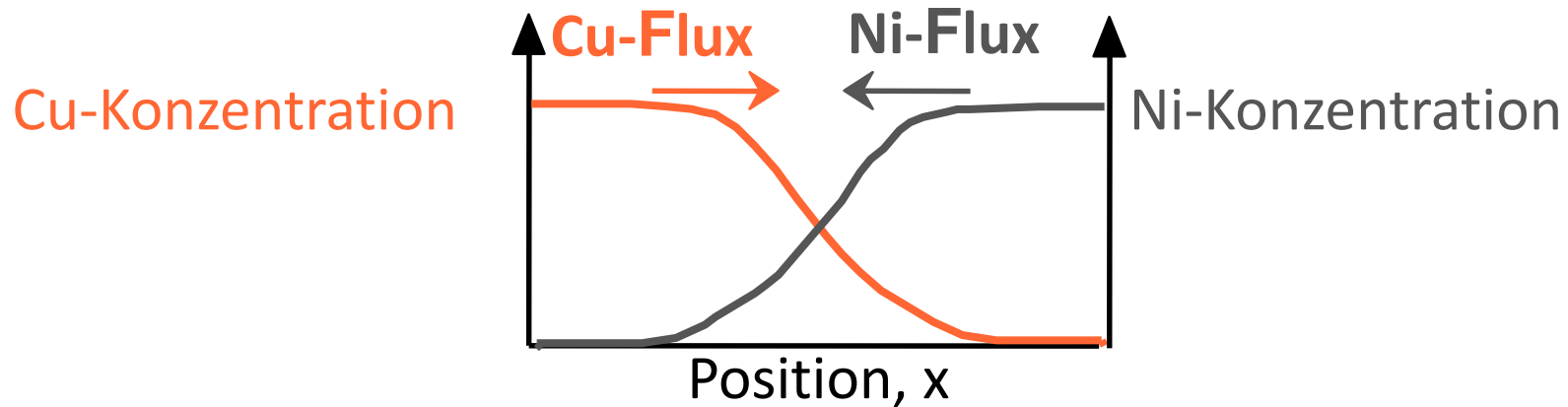
Der Flux ist Messbar:

- in leere Gitterplätze
- in Atome der Grundmetall (A)
- in Verunreinigungsatome (B)



Fläche (A),
Wodurch sich die Atome
bewegen

Konzentrationskurve, $C(x)$: [kg/m³]



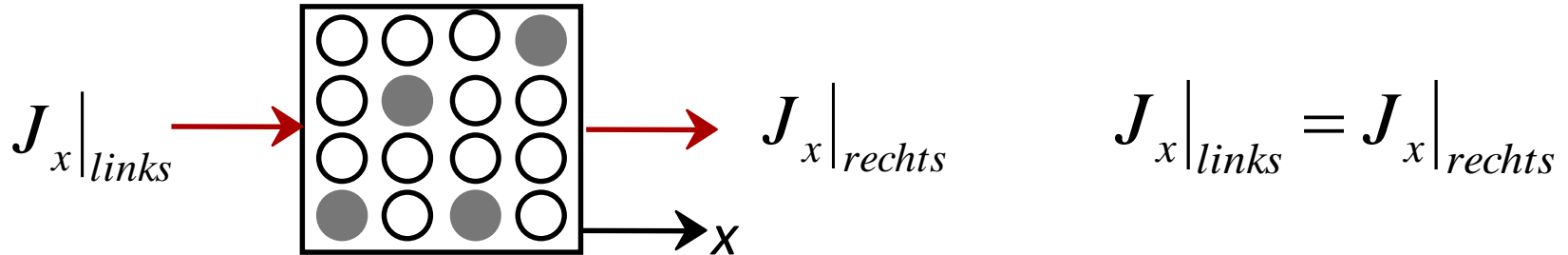
I. Fick Gleichung:

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}$$

Diffusionskonstante
Konzentrationsgradient

Je steiler die Konzentrationskurve, desto größere Flux

Konzentrationskurve in Zeit unverändert



I. Fick Gleichung: $J_x = -D \frac{dC}{dx}$

Wenn $J_x|_{links} = J_x|_{rechts}$ dann $\left. \frac{dC}{dx} \right|_{links} = \left. \frac{dC}{dx} \right|_{rechts}$

Ergebnis: Steigung der Konzentrationsgerade, dC/dx , konstant (also die Steigung ist unabhängig von der Position).

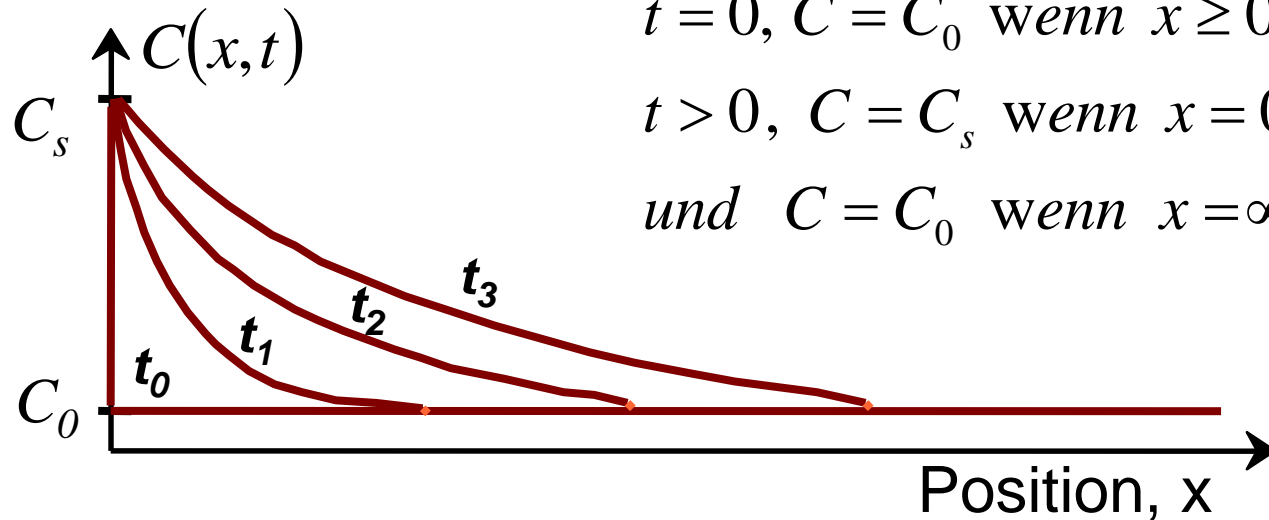
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} D \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial C}{\partial z}$$

wenn $\frac{\partial D}{\partial C} = 0$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

Eindimensioneller Fall:

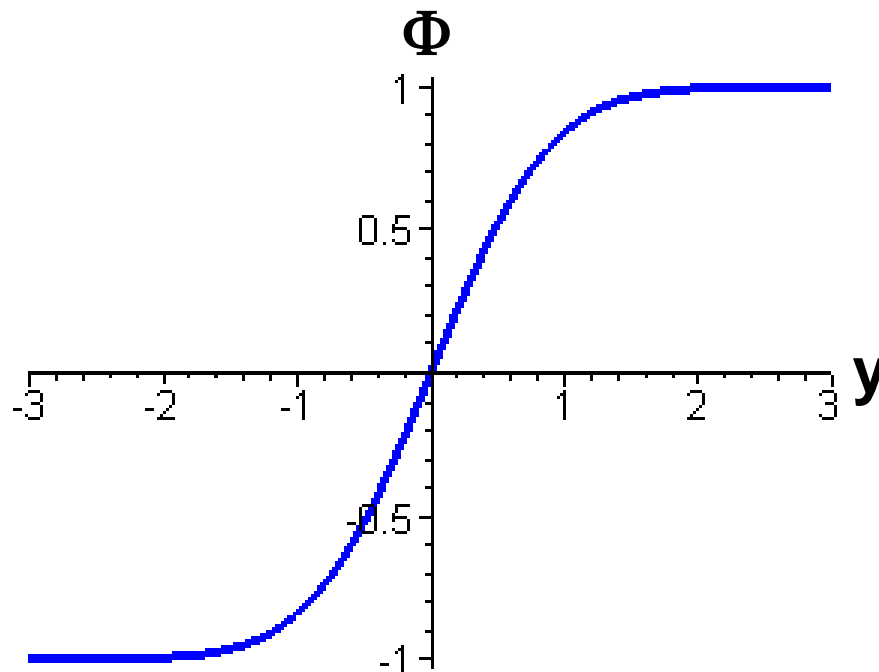
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$



Lösung:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-y^2) dy, \quad y^2 = \frac{x^2}{4Dt}$$



Die Werte können in Tabellen gefunden werden

Bekannt

$$C_0 = 0,25 \% C, \quad C_s = 1,2 \% C$$

$$D = 1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}, \quad T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$$

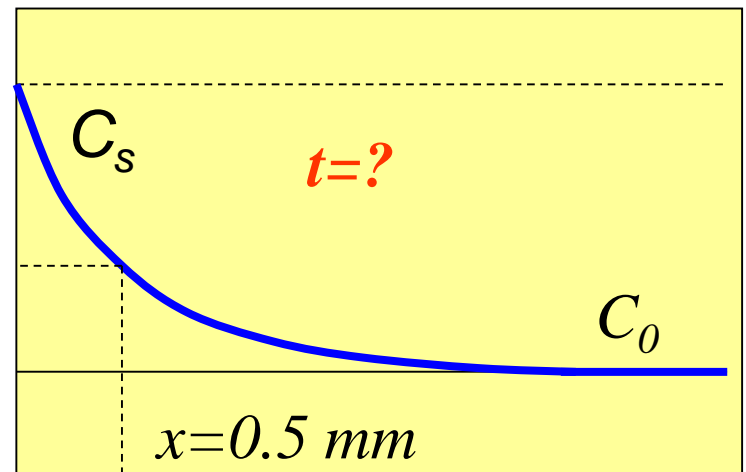
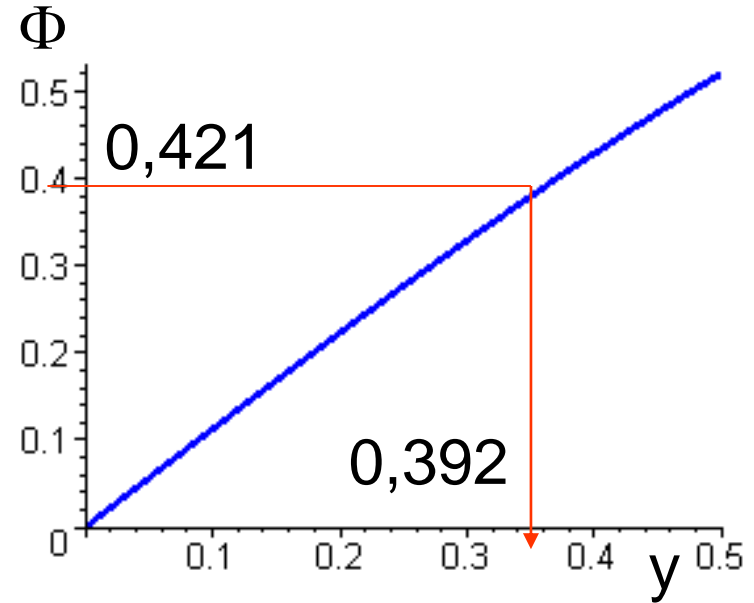
Aufgabe

Wieviel Zeit ist nötig dazu bei $x = 0,5 \text{ mm}$ $C = 0,8 \% C$ zu erreichen?

$$\frac{0,8 - 0,25}{1,2 - 0,25} = 1 - \Phi \left(\frac{0,0005}{2\sqrt{1,6 \times 10^{-11} t}} \right)$$

$$0,421 = \Phi \left(\frac{62,5}{\sqrt{t}} \right) \rightarrow \frac{62,5}{\sqrt{t}} = 0,392$$

$$t = \left(\frac{62,5}{0,392} \right)^2 = 25400 \text{ s} = 7,1 \text{ Stunden}$$



Bekannt: im inneren des Werkstücks in x_1 Position wird die Konzentration C_1 unter t_1 Zeit, auf konstante Temperatur.

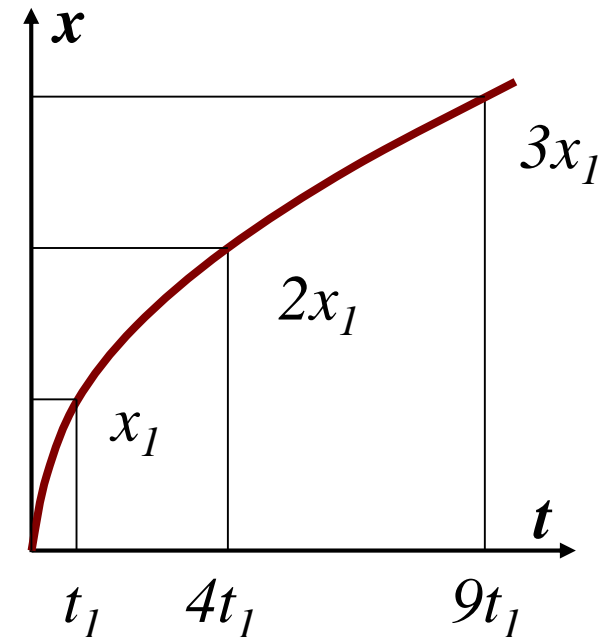
Aufgabe: Nach wieviel Zeit wird die gleiche Konzentration in x_2 Position erreicht, auch auf konstante Temperatur?

$$C_1(x_1, t_1) = (C_s - C_0) \left(1 - \Phi \left(\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}} \right) \right) + C_0$$

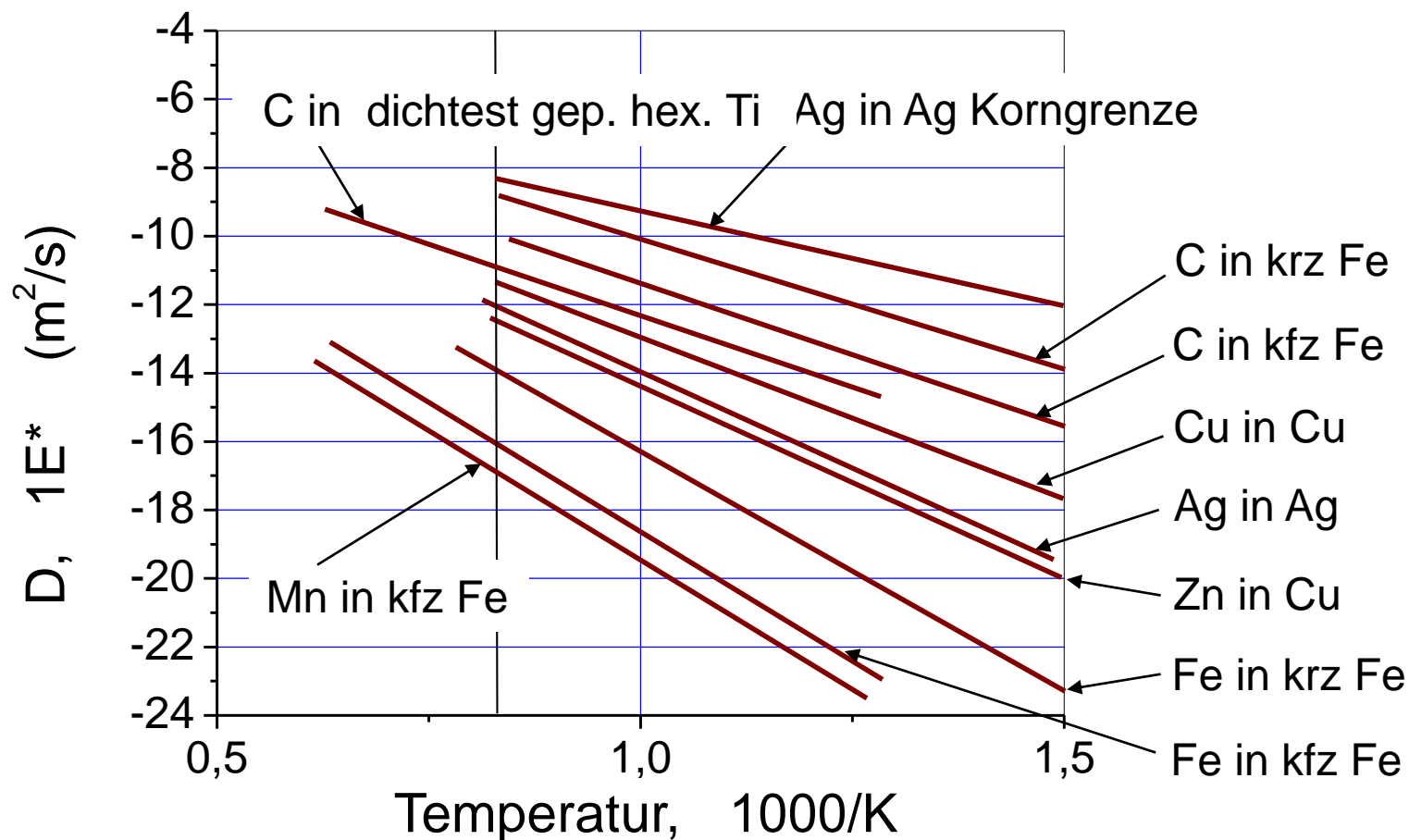
$$C_1(x_2, t_2) = (C_s - C_0) \left(1 - \Phi \left(\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}} \right) \right) + C_0$$

↓

$$\Phi \left(\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}} \right) = \Phi \left(\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}} \right) \rightarrow \frac{x_1}{\sqrt{t_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{t_2}}$$



$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$



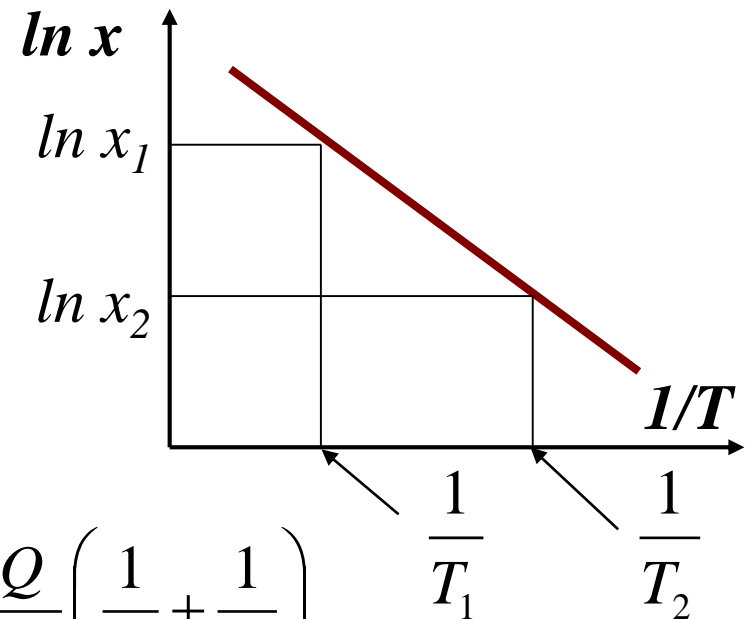
Bekannt: Im inneren des Werkstückes in x_1 Position ist die Konzentration C_1 auf T_1 Temperatur.

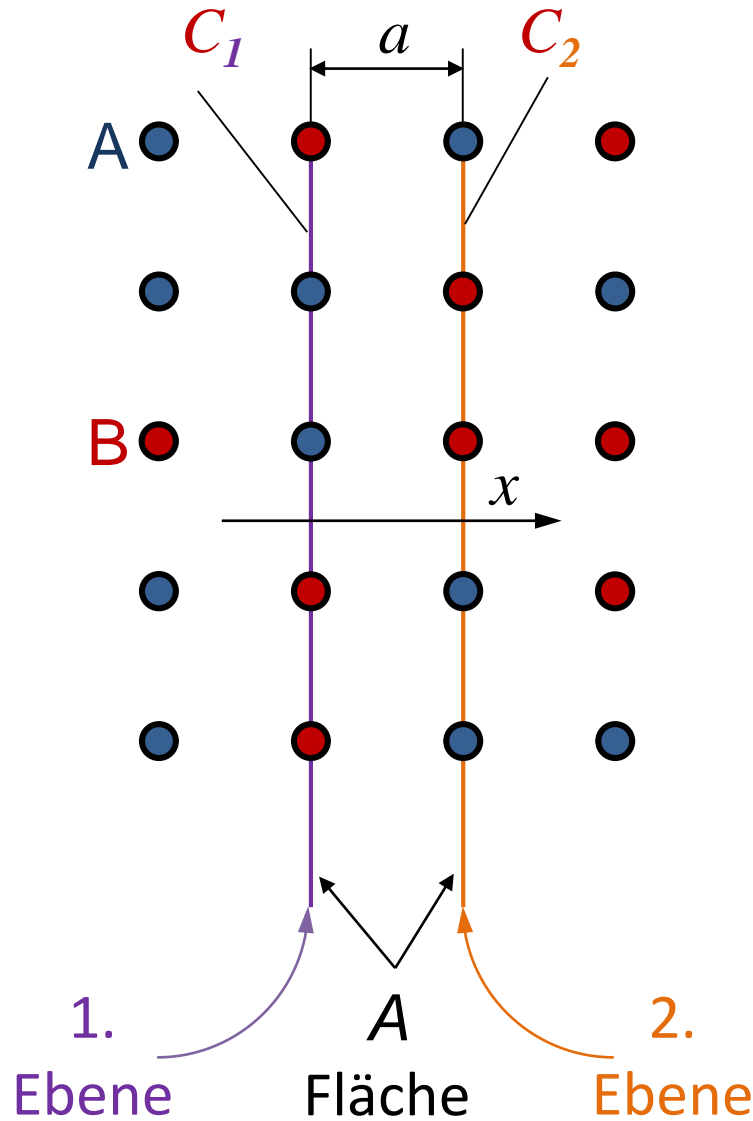
Aufgabe: Auf welche Temperatur wird die gleiche Konzentration in x_2 Position erreicht wenn die Diffusionszeit konstant ist?

$$\Phi \left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_1} t_1}}} \right) = \Phi \left(\frac{x_2}{2\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_2} t_1}}} \right)$$

↓

$$\frac{x_1}{\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_1} t_1}}} = \frac{x_2}{\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_2} t_1}}} \rightarrow \ln x_1 = \ln x_2 + \frac{Q}{2R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$





Masse der **B** Atome auf 1. Ebene: $m_1 = C_1 \cdot a \cdot A$

Masse der **B** Atome auf 2. Ebene: $m_2 = C_2 \cdot a \cdot A$

$m_{1 \rightarrow 2} = C_1 \cdot a \cdot A / (K \cdot \tau)$ τ - durchschnittliche
Aufenthaltsdauer der Atome

$m_{2 \rightarrow 1} = C_2 \cdot a \cdot A / (K \cdot \tau)$ in einer Position
K - Koordinationszahl

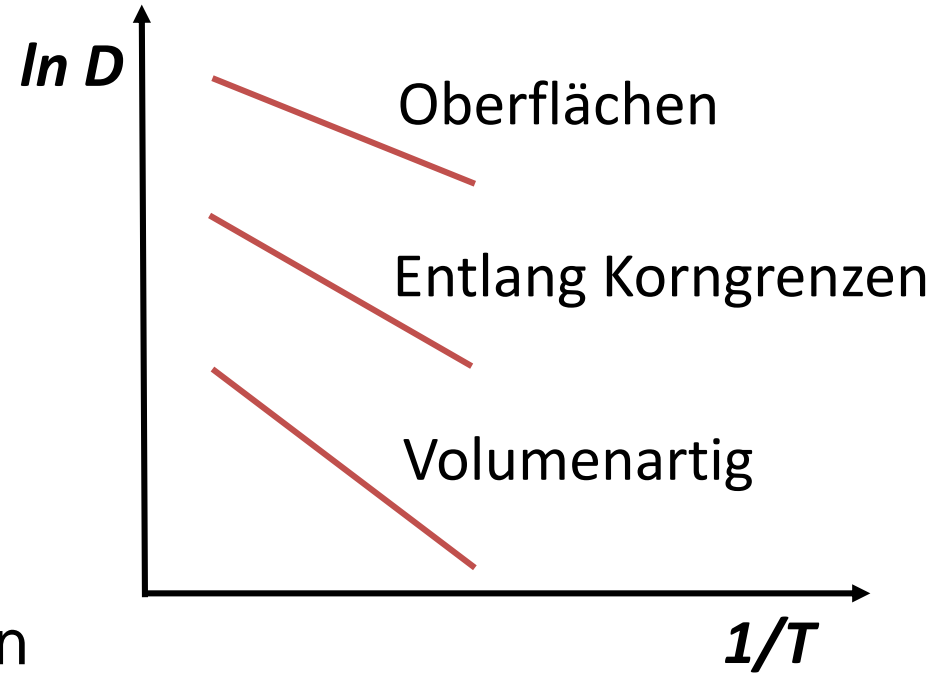
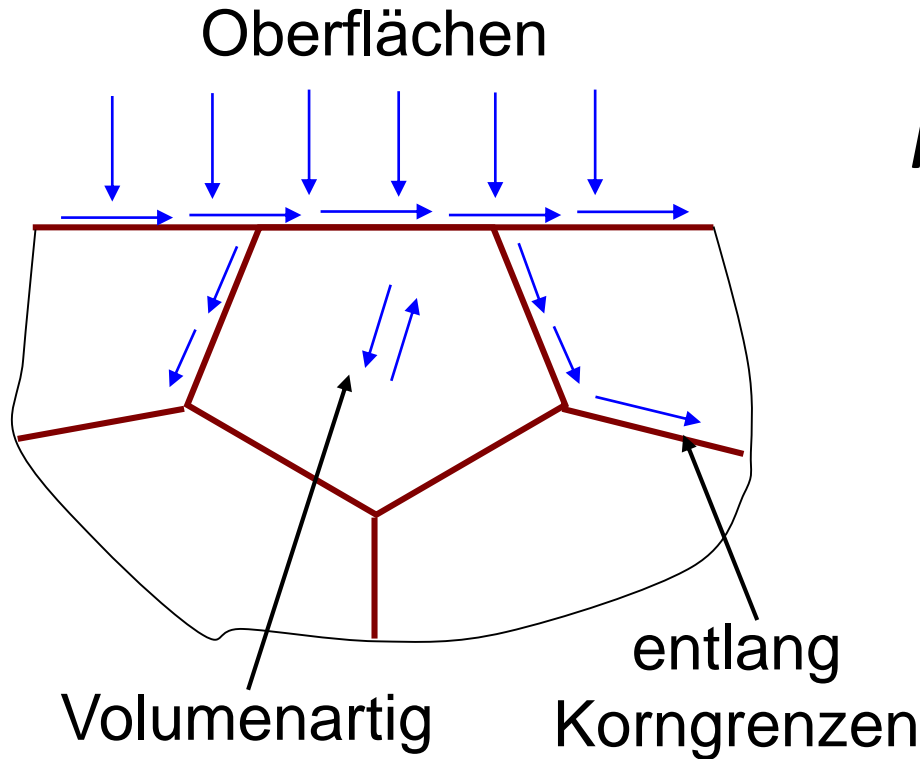
$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = m_{1 \rightarrow 2} - m_{2 \rightarrow 1} = C_1 \frac{aA}{K\tau} - \frac{aA}{K\tau} \left(C_1 + \frac{dC}{dx} a \right)$$

$$J = - \frac{a^2}{K\tau} \frac{dC}{dx} = -D \frac{dC}{dx}$$

C_2

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{-- Sprunghäufigkeit}$$

$$D = \frac{a^2}{K\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$



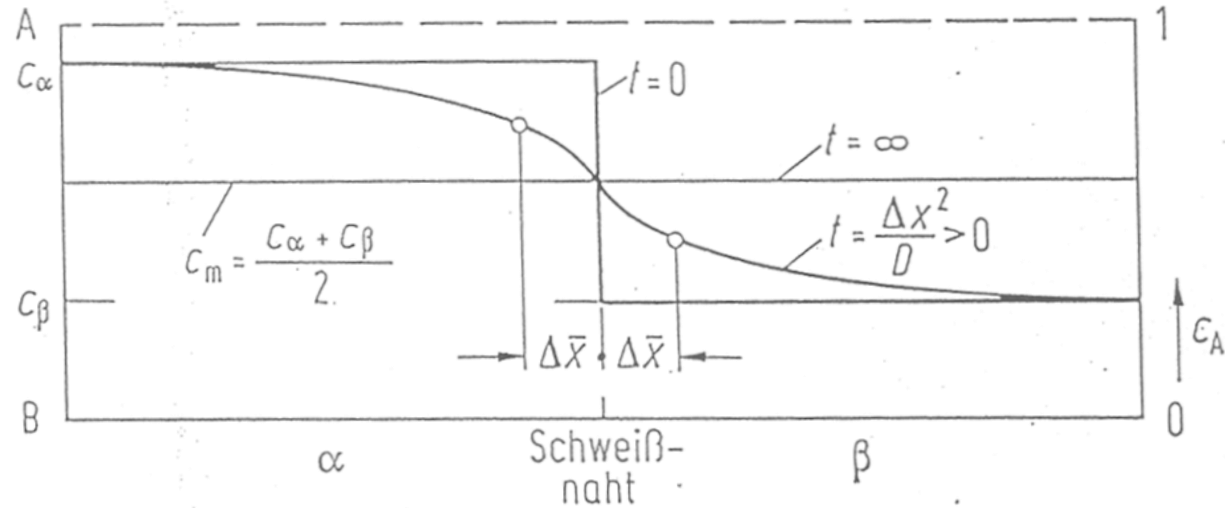
Diffusion ist **schneller** bei

- Strukturen mit kleineren Packungsdichte
- Materialien mit niedrigeren Schmelzpunkt
- Materialien mit sekundäre Bindungen
- Kleineren diffundierende Atome
- Kationen
- Materialien mit niedrigeren Dichte
- polikristallinen Materialien
- Materialien mit kleineren Korngrößen
- Interstitutionsatomen

Diffusion ist **langsamer** bei

- Strukturen mit größeren Packungsdichte
- Materialien mit höheren Schmelzpunkt
- Materialien mit kovalente Bindungen
- Größeren diffundierende Atome
- Anionen
- Materialien mit höheren Dichte
- Einkristallen
- Materialien mit gröbereren Korngrößen
- Substitutionsatom

Verlauf der Konzentration von zwei an der Stirnfläche verschweißten Stäben verschiedener Konzentration c_α , c_β nach der Zeit t bei einem Diffusionskoeffizienten D . α und β sind zwei Phasen verschiedener Konzentration. Es besteht aber vollständige Mischbarkeit $\Delta\bar{x}$ ist die mittlere Eindringtiefe der Atome



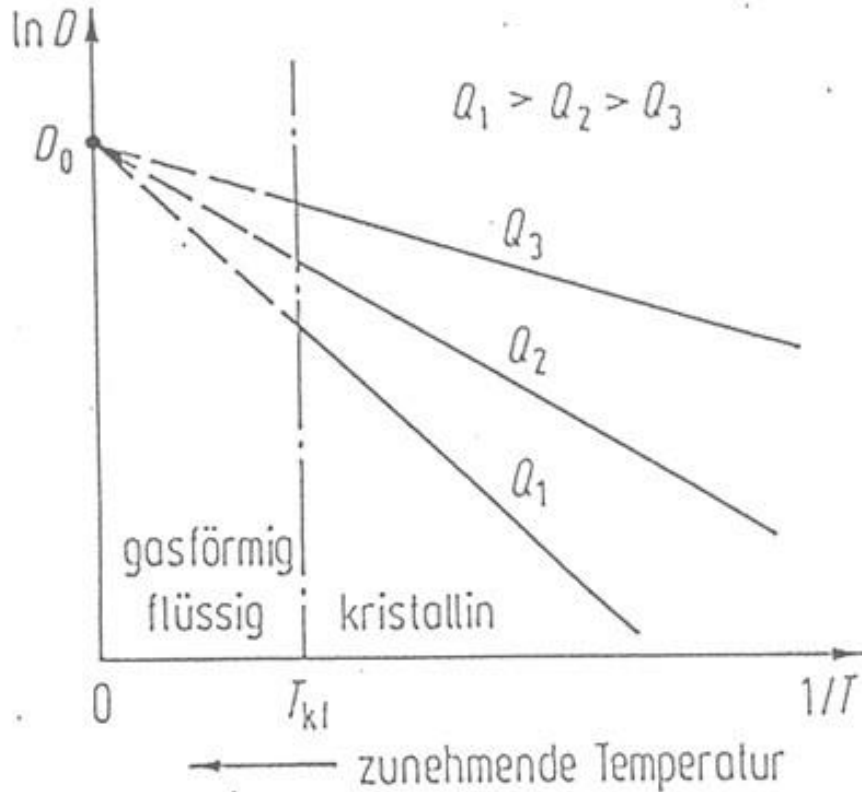
| Grundgitter | diffundierende Atome | * | D_0 m^2s^{-1} | Q kJ mol^{-1} |
|--------------|----------------------|---|------------------------------------|-----------------------------|
| α -Fe | Fe | S | $5 \cdot 10^{-5}$ | 240 |
| α -Fe | H | I | 3 | 12 |
| α -Fe | C | I | $2 \cdot 10^{-3}$ | 75 |
| γ -Fe | Fe | S | $2 \cdot 10^{-5}$ | 270 |
| Al | Cu | S | $8 \cdot 10^{-6}$ | 136 |
| Cu | Ni | S | $6 \cdot 10^{-9}$ | 125 |
| Ni | Cu | S | $1 \cdot 10^{-7}$ | 150 |
| W | W | S | | 590 |
| WC | W | S | | 585 |
| Co | WC (Auflösung) | S | | 730 |

* Interstitielle (I) und substituierte (S) Atome

Diffusionskonstante für Gitterdiffusion (G)
und Korngrenzendiffusion (KG)

| | D_{0KG} | D_{0G} | Q_{KG} kJ mol ⁻¹ | Q_G kJ mol ⁻¹ |
|-----|-----------|----------|----------------------------------|-------------------------------|
| Ag | 0,09 | 0,7 | 90 | 188 |
| Fe* | 8,8 | 18 | 167 | 280 |
| Zn | 0,14 | 0,4 | 59 | 96 |

* 99,7% Fe



Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird bestimmt durch die Aktivierungsenergie Q , die für Selbstdiffusion etwa proportional der Schmelztemperatur ist

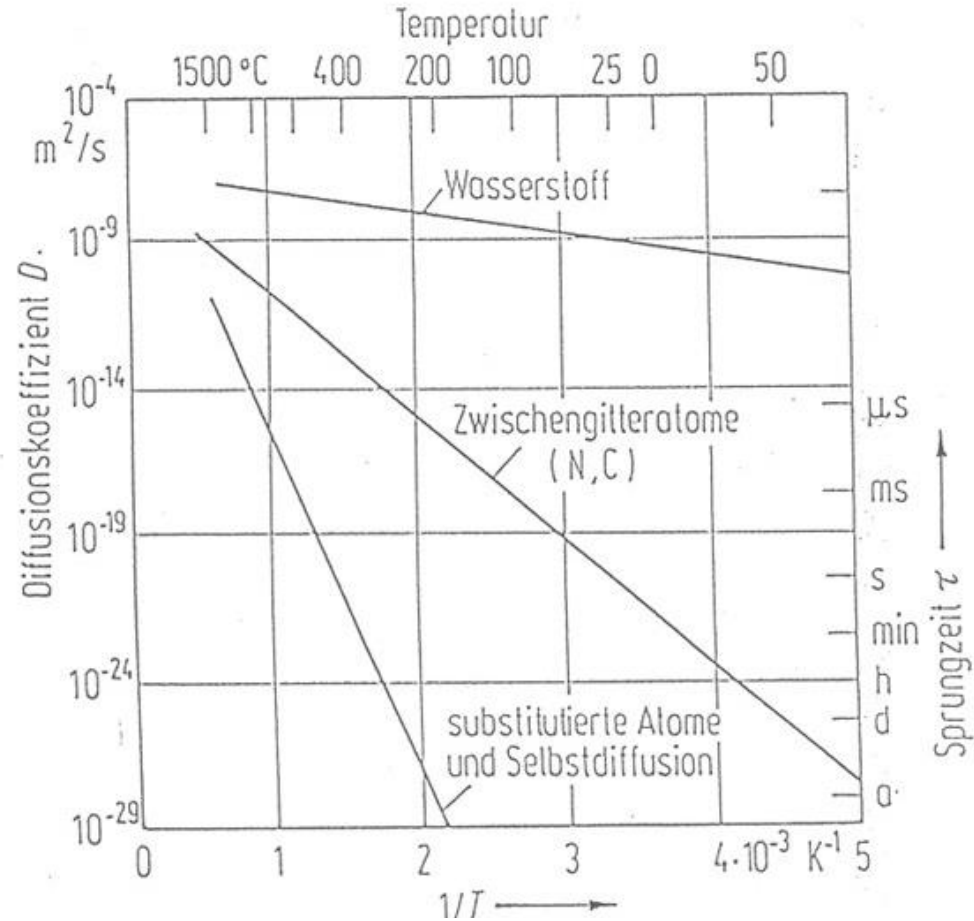


Bild 3.5. Diffusionskoeffizienten und Zeit für einen Platzwechsel verschiedener Elemente im α -Eisen. Im γ -Eisen sind die Werte hundertmal kleiner

Danke für die Aufmerksamkeit!