

# 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:  $k = 2$

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

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

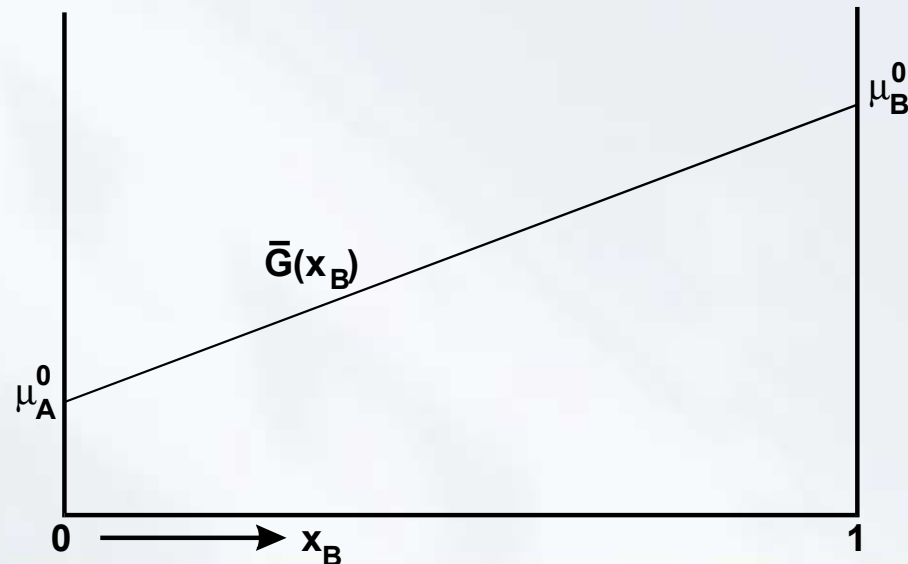
$$= [\mu_1(T, p, x_2) \cdot (1 - x_2) + \mu_2(T, p, x_2) \cdot x_2] \cdot n$$

# Zweistoffsysteme vor der Mischung

Fügt man bei konstanter Temperatur und konstantem Druck eine Komponente A mit dem chemischen Potential  $\mu_A^0$  und eine Komponente B mit  $\mu_B^0$  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  $\mu_A^0$  und  $\mu_B^0$  dargestellt wird.

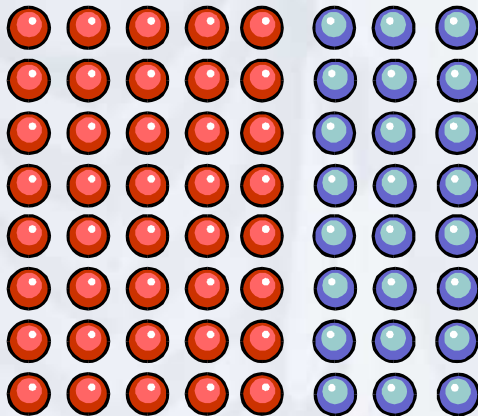


# Mischung

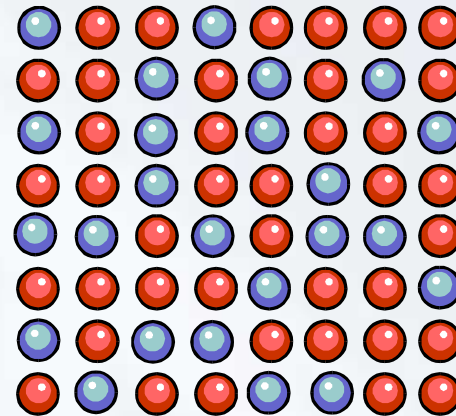
## Schematisch:

- **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  $\Delta U_M$  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  $\Delta S_M$**

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

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

**Stirling-Formel;  
statist. Thermodynamik**



# Freie Mischungsenthalpie: graphisch

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

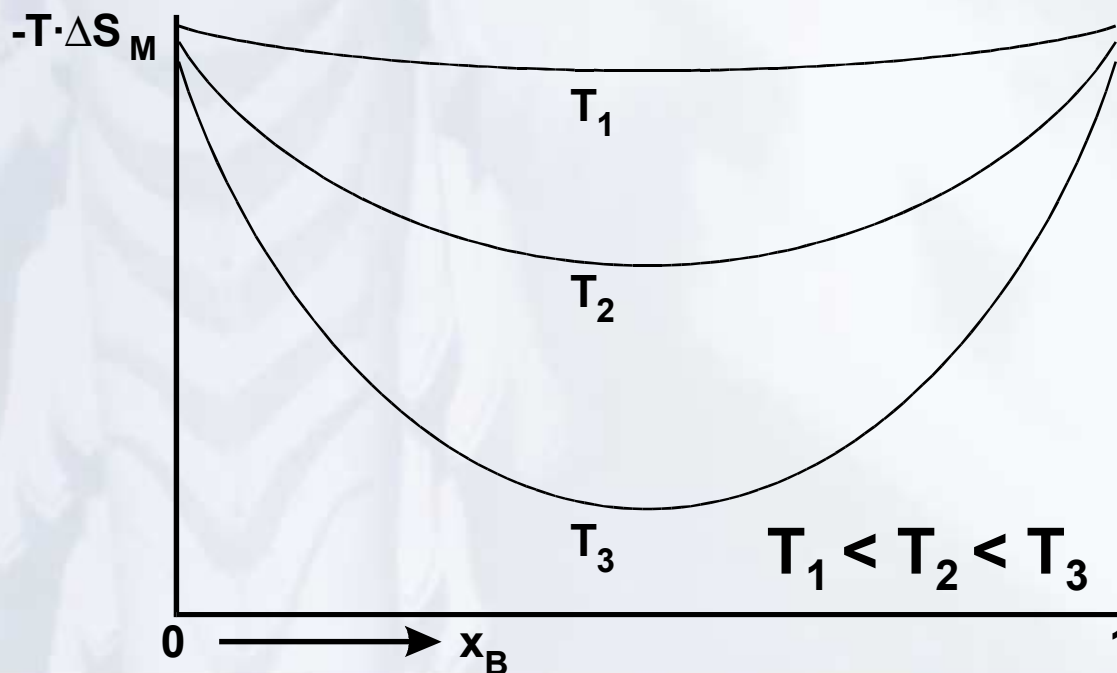
$$\Delta S_M = -n \cdot R \cdot (\underbrace{x_A}_{<1} \cdot \underbrace{\ln x_A}_{<0} + \underbrace{x_B}_{<1} \cdot \underbrace{\ln x_B}_{<0}) =$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{>0}$$

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

Freie Mischungsenthalpie

Mischungsentropie

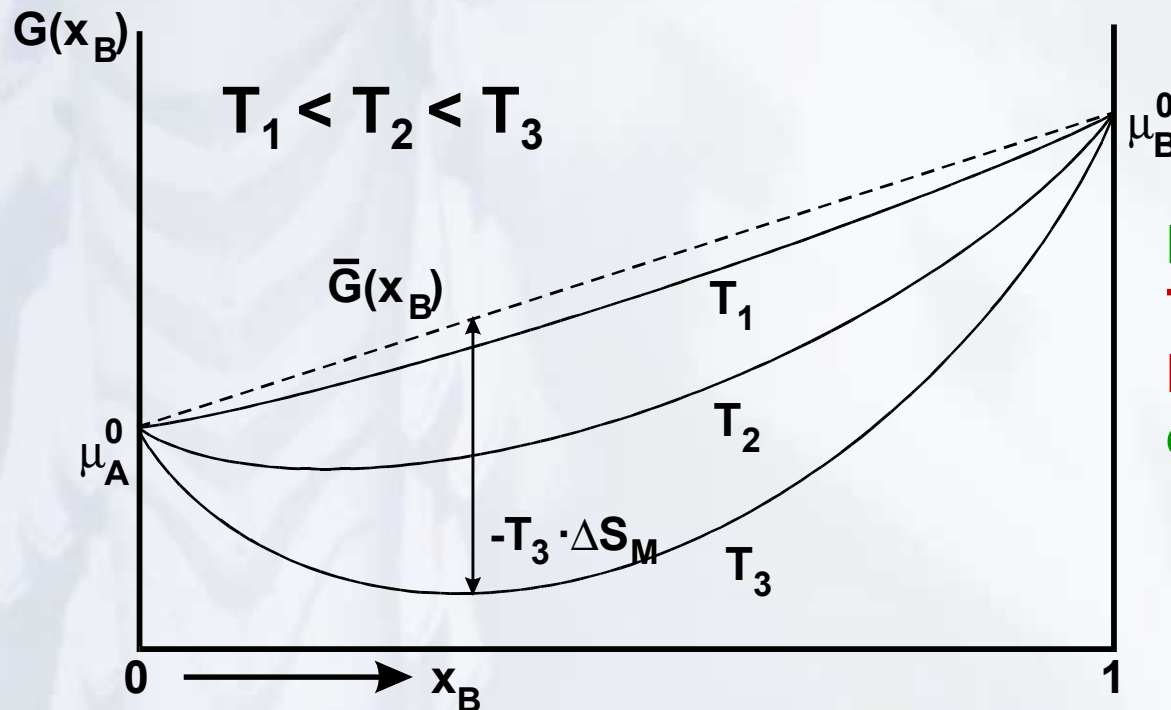


unendliche Steigung bei  $x_B = 0$  und 1

→ 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  $\Delta S_M$   
 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:**

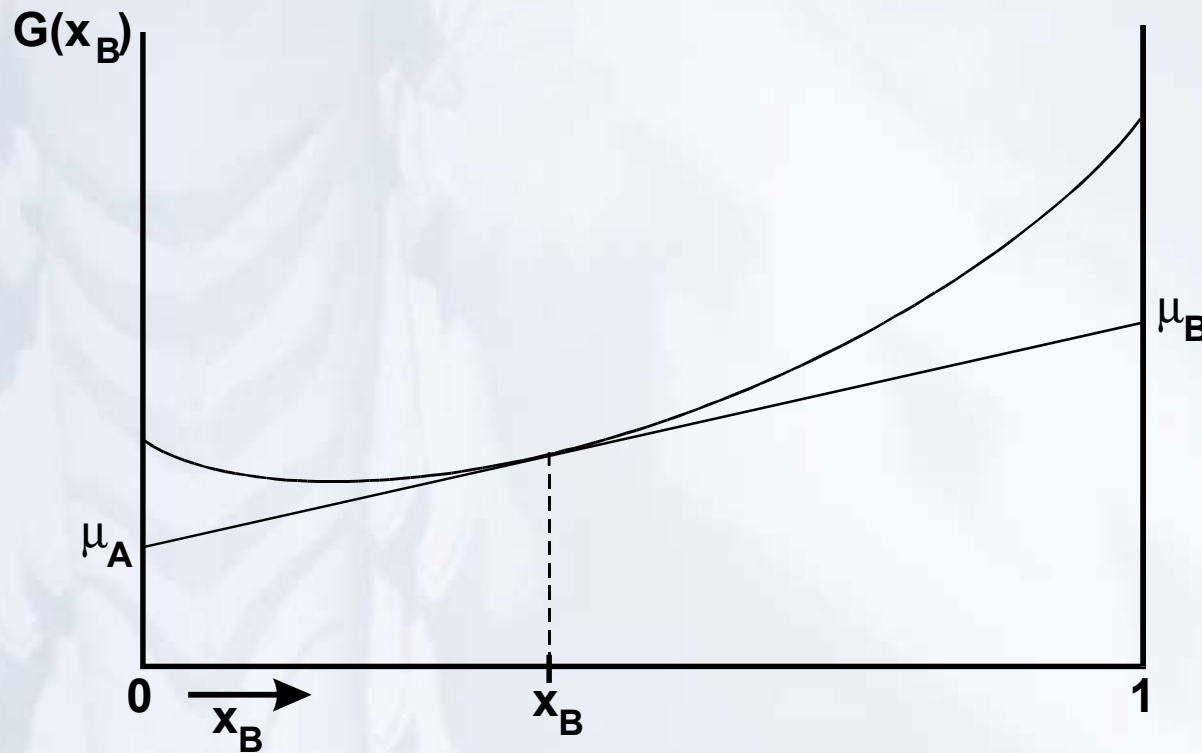
$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

**Nach erfolgter Zugabe:**

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

# Chemische Potentiale und freie Enthalpie

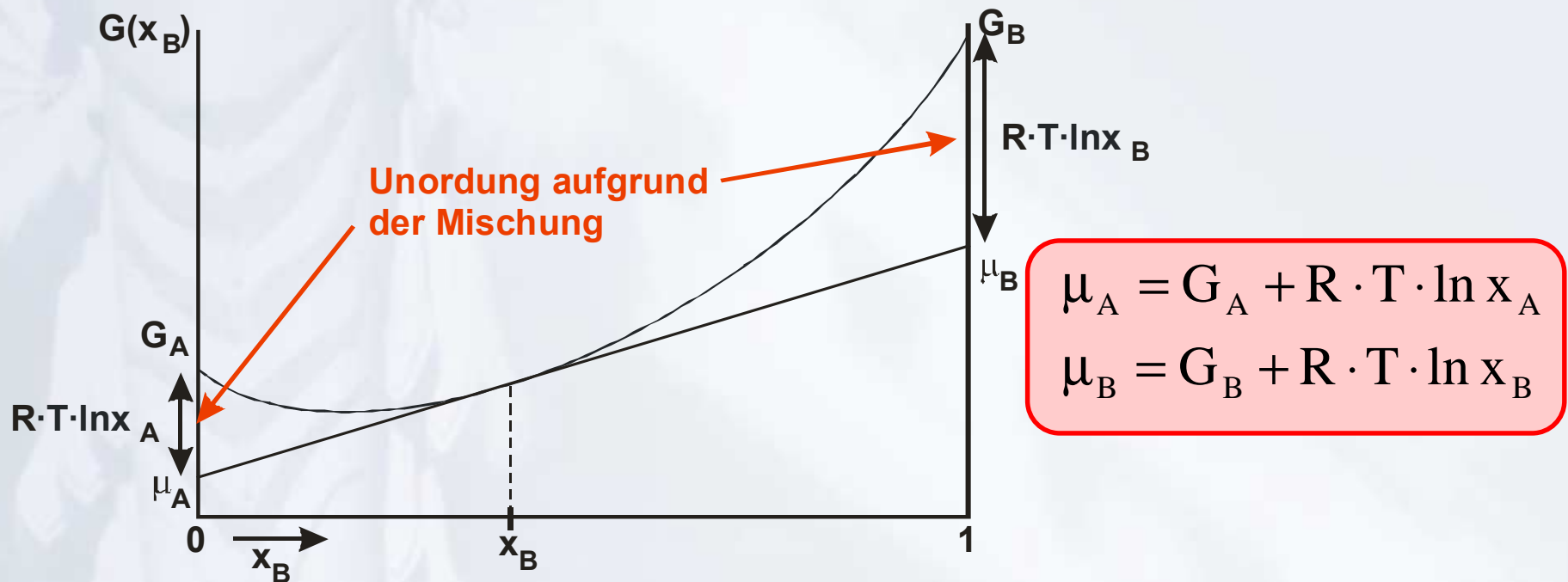
Bei Kenntnis der  $G(x_B)$  - Kurve erhält man  $\mu_A$  und  $\mu_B$  durch Extrapolation der Tangente an der Stelle  $x_B$ .



$\mu_A$  und  $\mu_B$  variieren systematisch mit der Gesamtzusammensetzung der Phase!

# Chemische Potentiale: numerisch

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



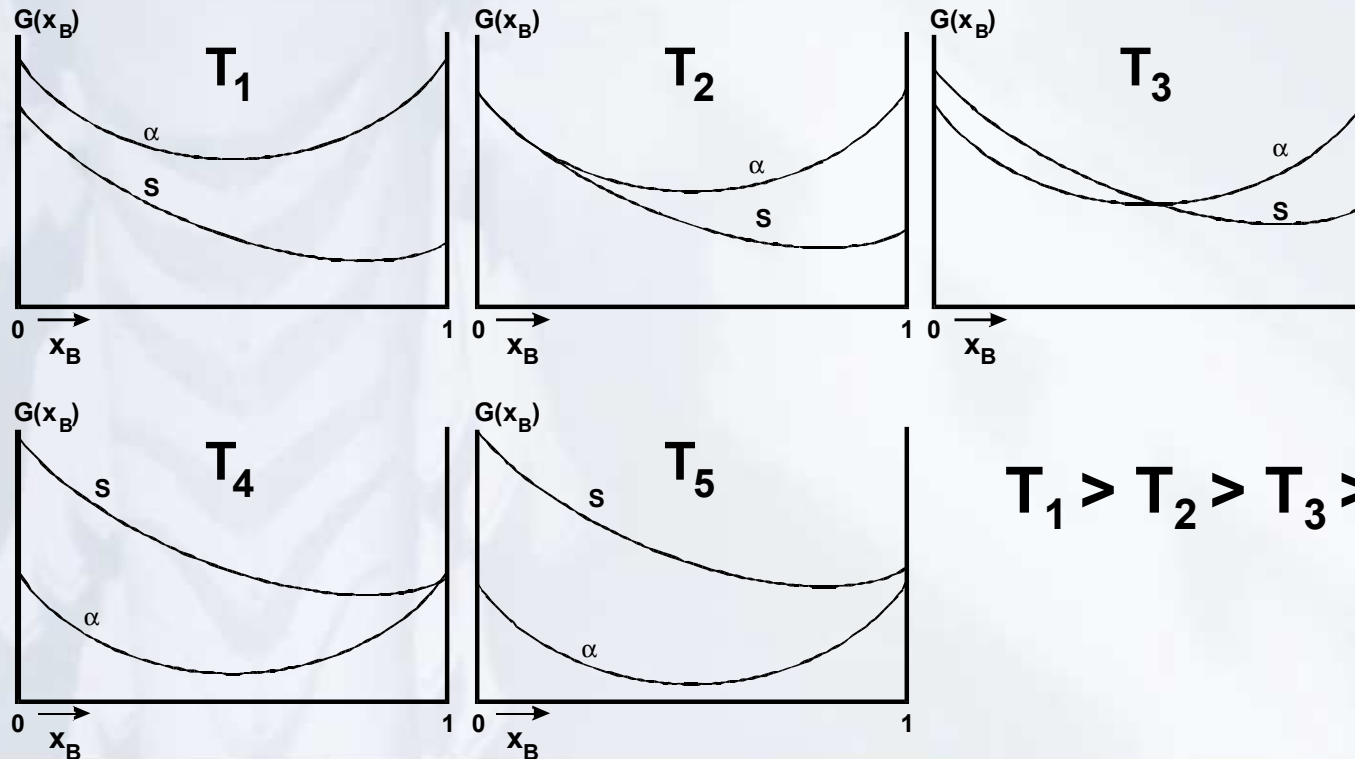
## Zusammenfassung ideale Mischung

- 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 des Verhaltens von Zweistoffsystemen sind mittels der idealen Mischung darstellbar.

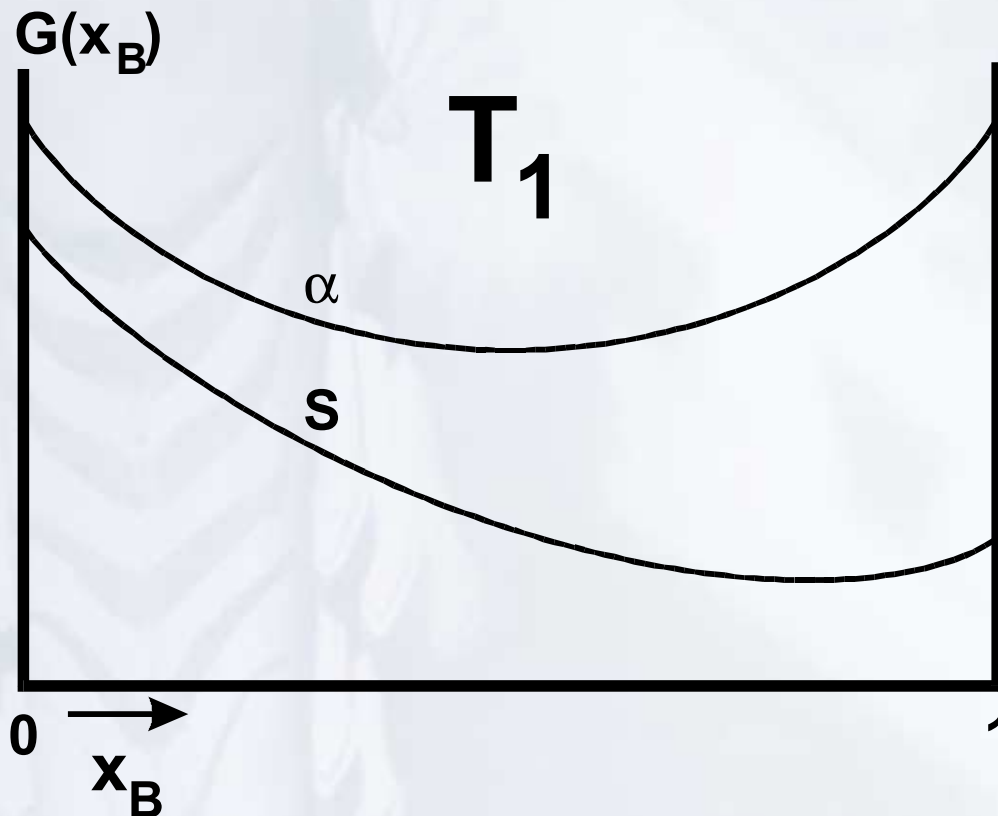
Beispiel: Gleichgewichtsbeziehungen von zwei Phasen  $\alpha$  und S ( $\alpha$  - feste Phase; S - Schmelze)



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

## $T_1$ : Schmelze stabil

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

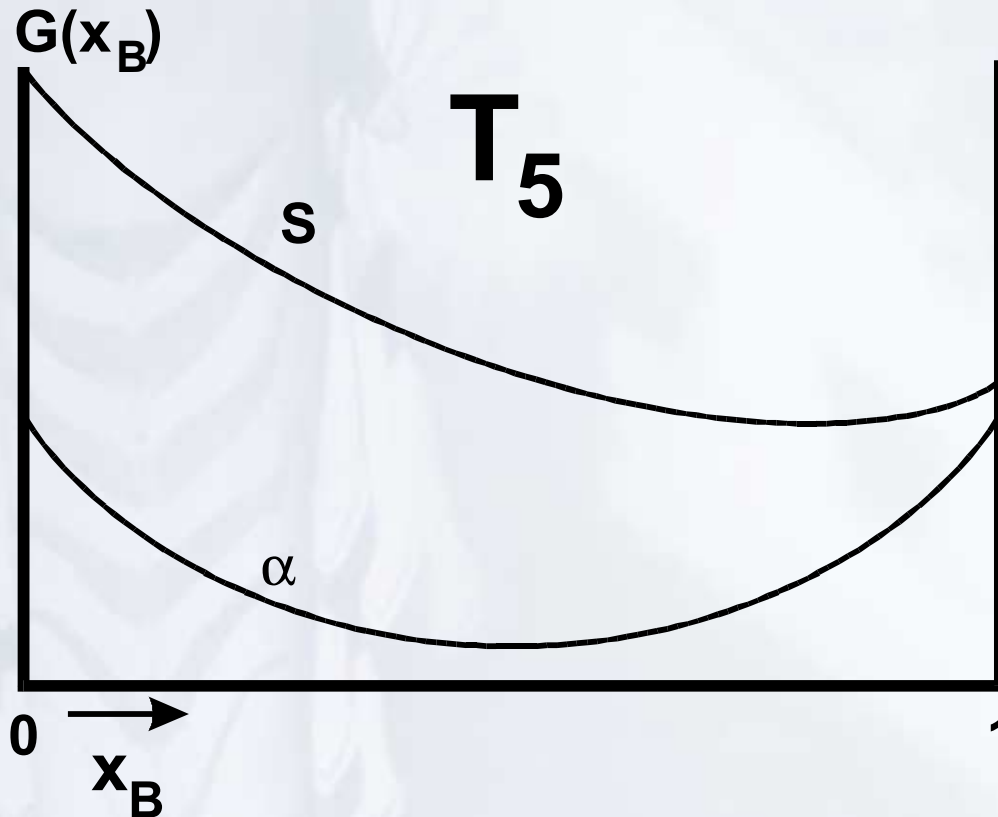


hohe Temperatur:  
 die flüssige Phase hat  
 eine höhere Energie  
 (Enthalpie), aber auch  
 höhere Entropie als  
 eine feste Phase,  
 $H_S > H_\alpha$ ;  $S_S > S_\alpha$ .  
 Der Entropieterm  
 überwiegt in  $G$   
 → Schmelze stabil



## $T_5$ : Feste Phase $\alpha$ 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.

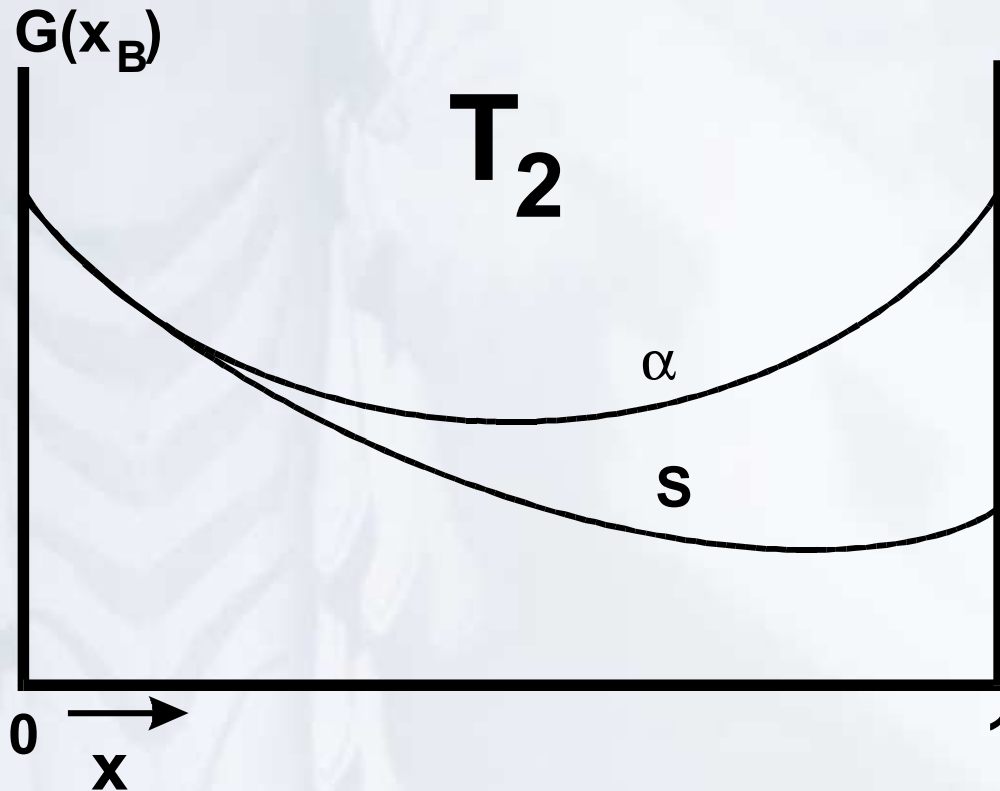
$$H_\alpha < H_S; G_\alpha < G_S$$

Der Enthalpieterm  
 überwiegt in  $G$

→ Festkörper stabil

## $T_2$ : Erstarrungspunkt von A

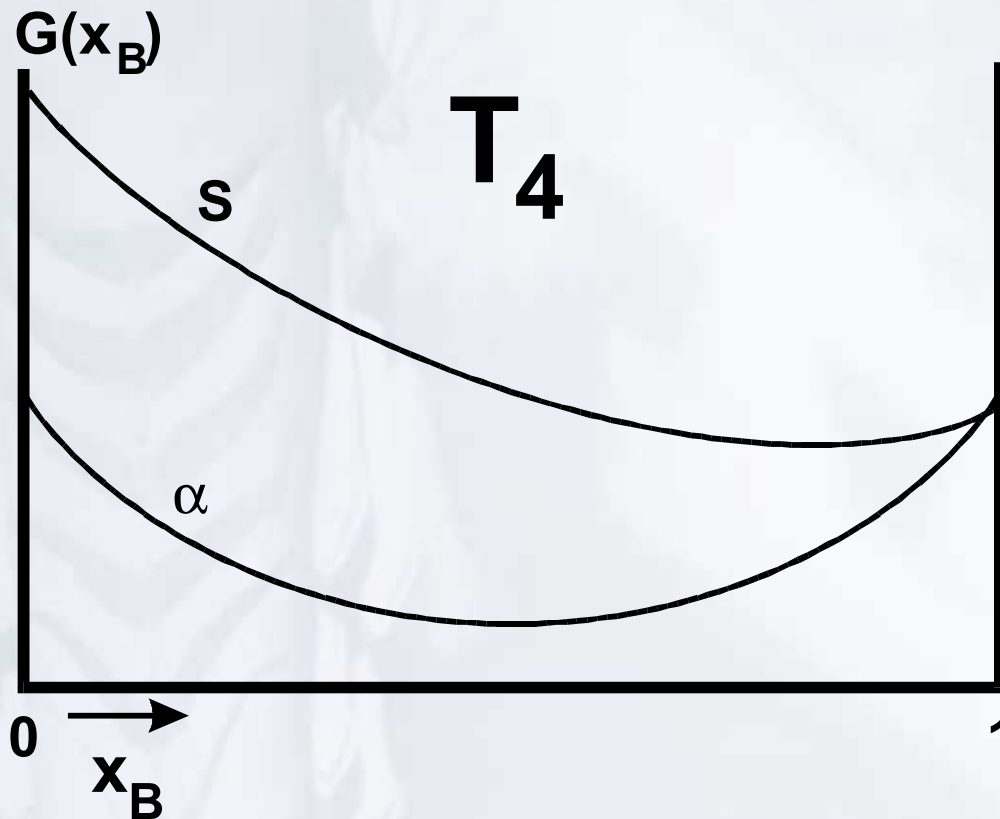
Bei  $T_2$  gilt für  $x_B=0$   $G_\alpha = G_s$ , sonst immer noch  $G_s < G_\alpha$ .  
 → Reinmaterial A erstarrt



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

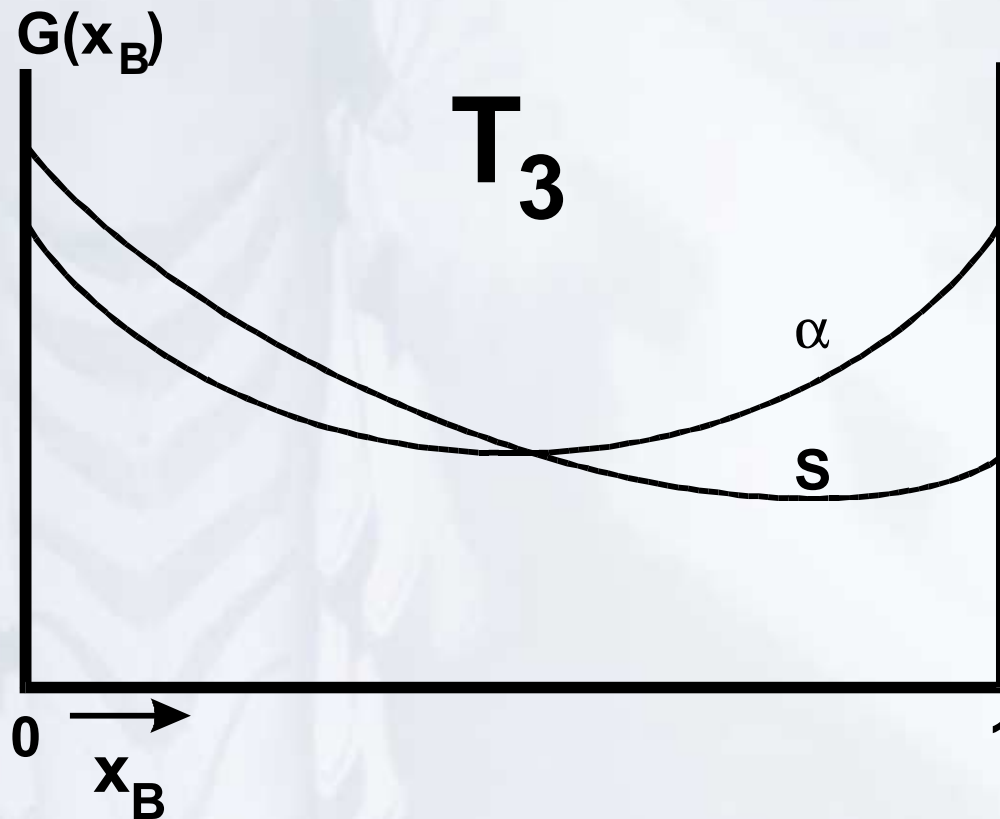
Bei  $T_4$  gilt auch für  $x_B=1$   $G_\alpha = G_s$ , und sonst  $G_\alpha > G_s$ .  
 → Reinmaterial B erstarrt



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

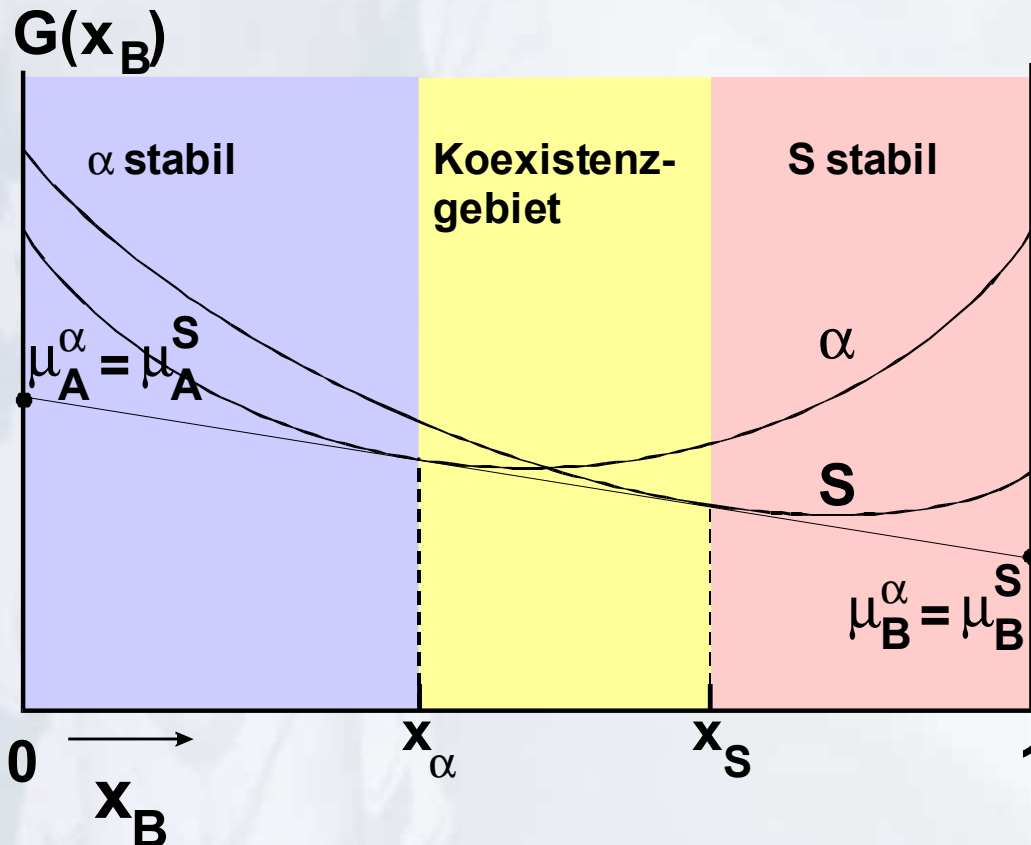
Bei  $T_3$  schneiden sich die Kurven von  $G_\alpha$  und  $G_S$ .  
 → Koexistenz von fester und flüssiger Phase.



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

# Doppeltangentenregel

Liegt  $x_B$  im Bereich zwischen  $x_\alpha$  und  $x_S$ , so koexistieren die feste Phase  $\alpha$  und die flüssige Phase S.



Die Zusammensetzung der festen Phase,  $x_\alpha$  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  $\alpha$  und S gleich. In der Gibbs'schen Phasenregel gilt hier  $p = 2$ .

# Hebelbeziehung

Die **Anteile** der festen Phase  $\alpha$  und der flüssigen Phase S,  $m_\alpha$  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

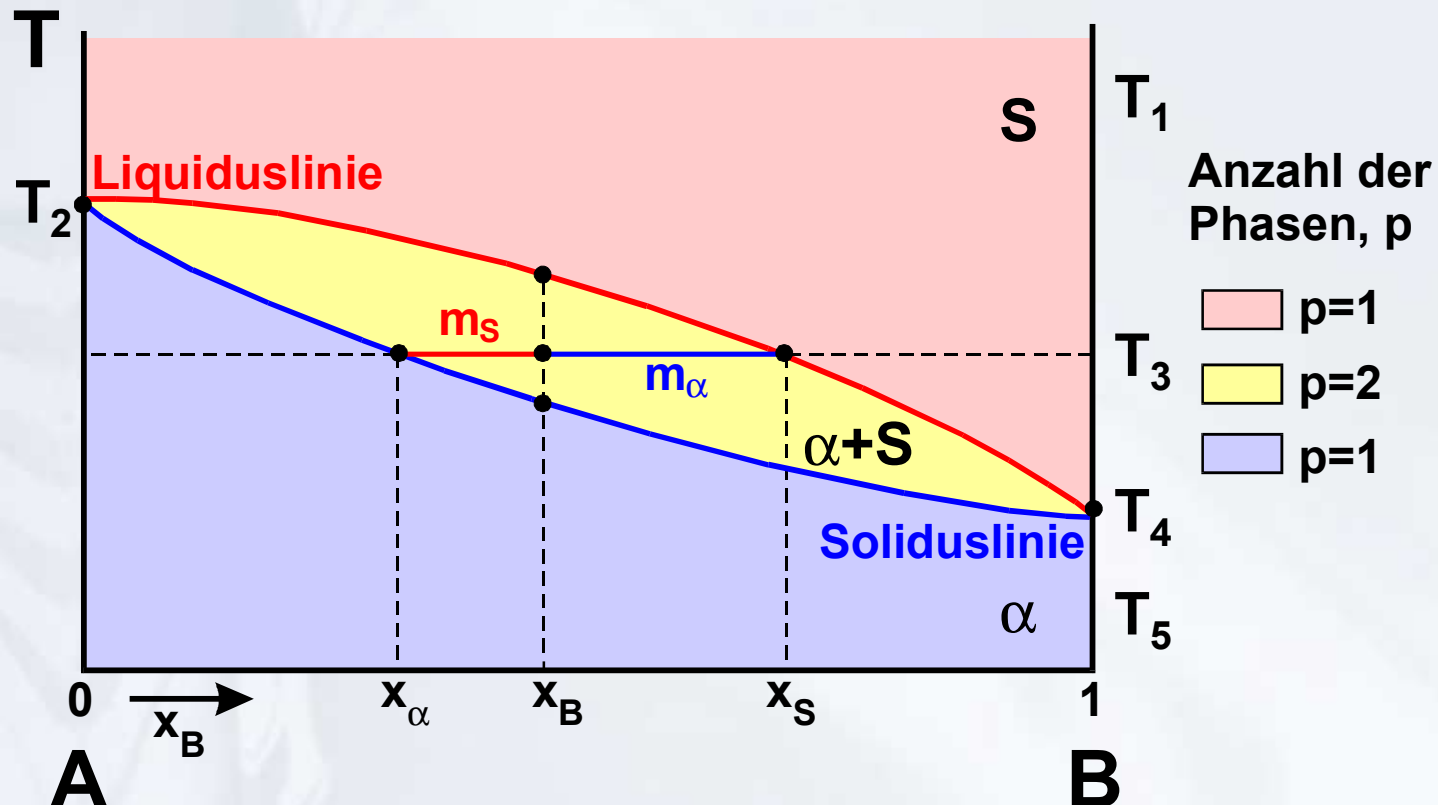
$$m_\alpha \cdot X_\alpha + m_S \cdot X_S = \frac{X_S - X_B}{X_S - X_\alpha} \cdot X_\alpha + \frac{X_B - X_\alpha}{X_S - X_\alpha} \cdot X_S =$$

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



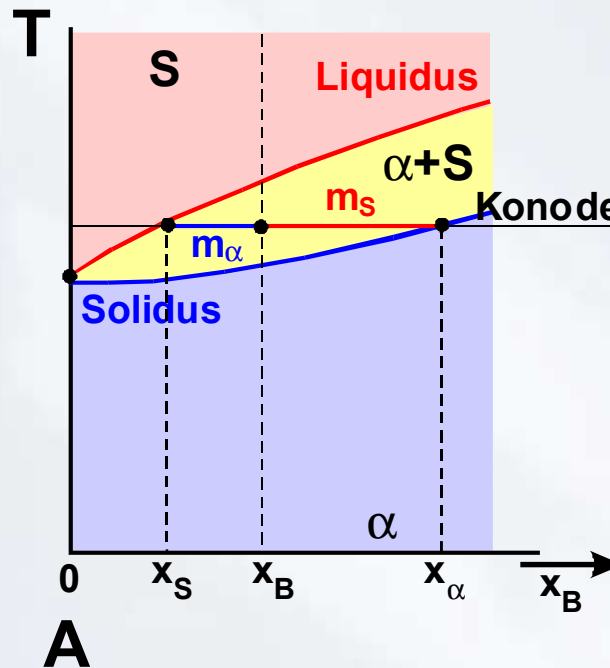
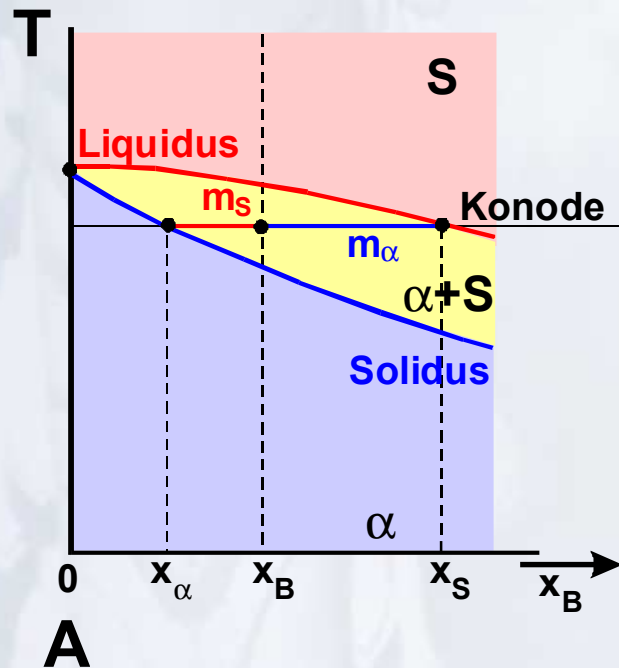
# Phasendiagramm der idealen Mischung

Die Abhängigkeit der freien Enthalpien von  $\alpha$  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  $\alpha$ ,  $x_\alpha$ , je nachdem ob die Liquiduslinie und die Soliduslinie mit steigender Konzentration an- oder absteigen. Dementsprechend ändern sich auch die Mengenverhältnisse,  $m_S$  und  $m_\alpha$ .



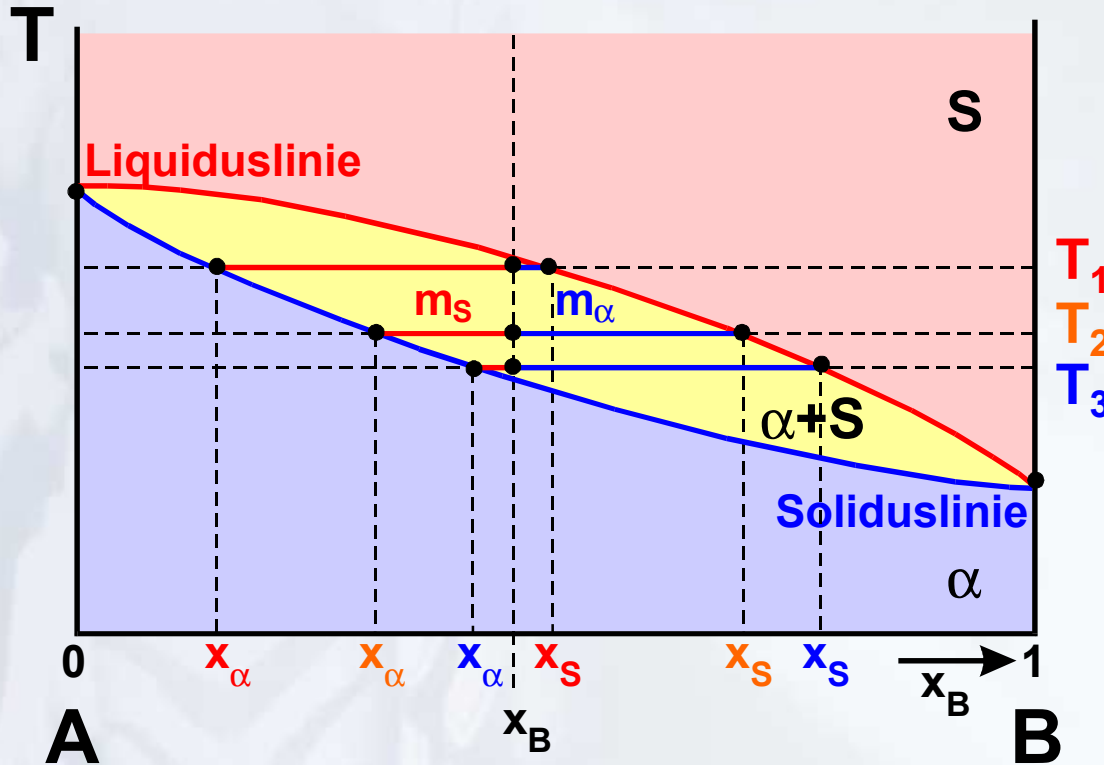
**Konode:** Linie konstanter Temperatur, deren Schnittpunkte mit Liquiduslinie und Soliduslinie  $x_S$  und  $x_\alpha$  bestimmen.

## 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  $\alpha$  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.**

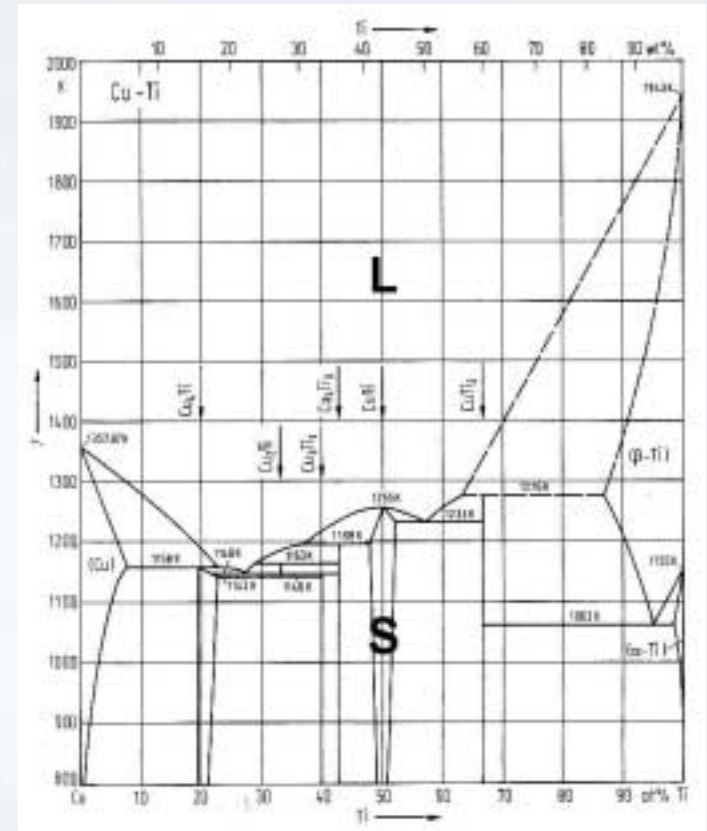
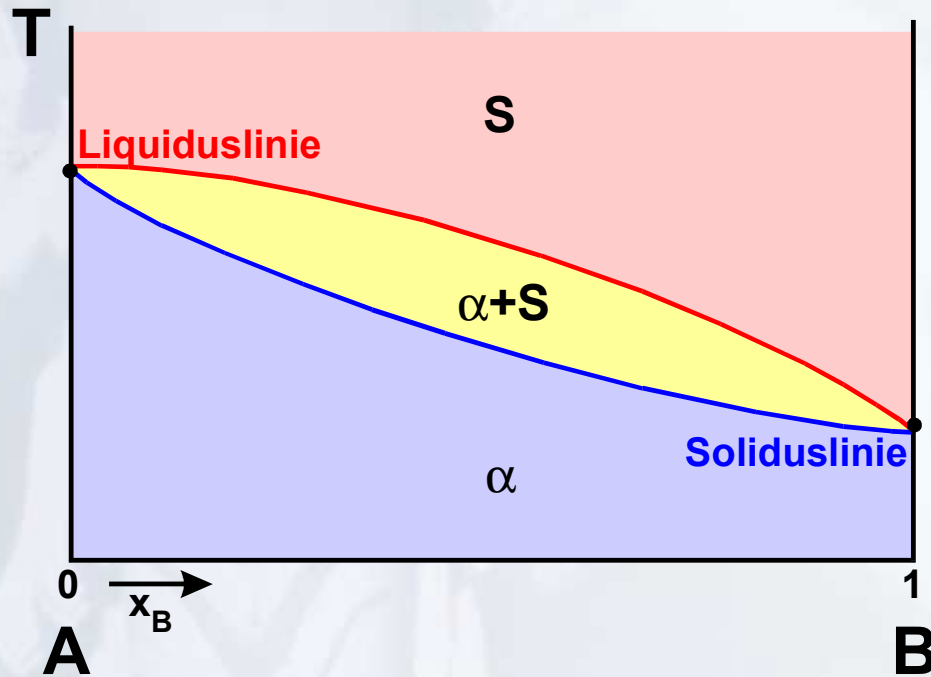


# Die reale Mischung: Allgemeines

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  $\Delta S_M$  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:

$$\Delta H_M \neq 0$$

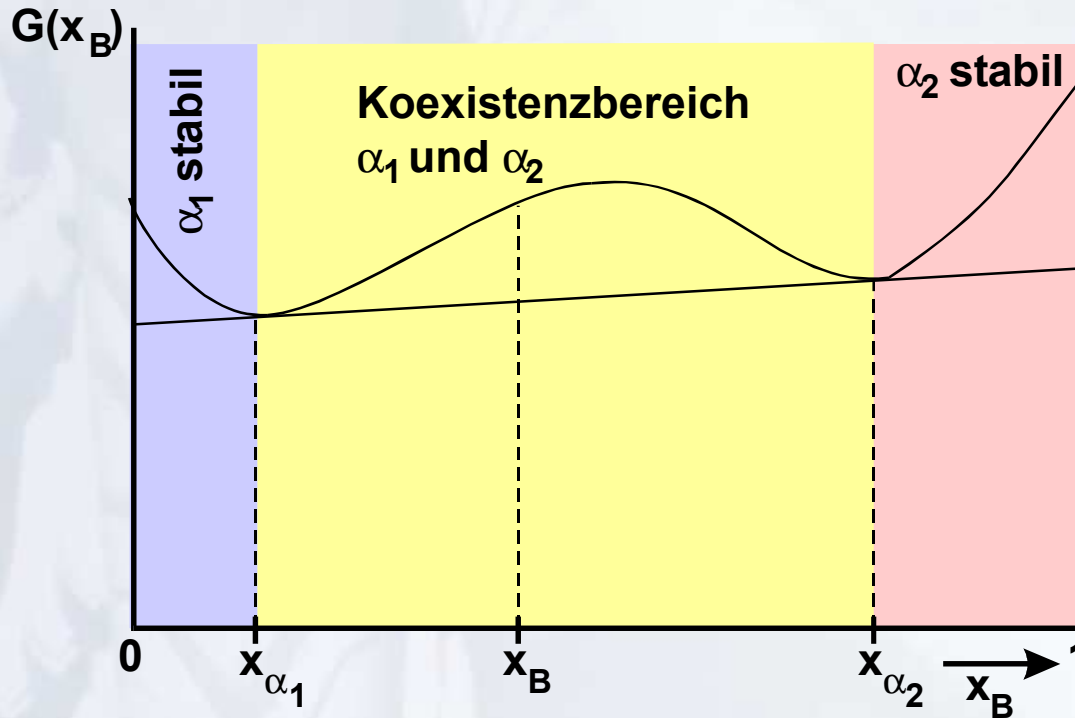
Die **Mischungsenthalpie** resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und ist damit **proportional** zu deren Konzentrationen:

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

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

# Die reale Mischung: freie Enthalpie

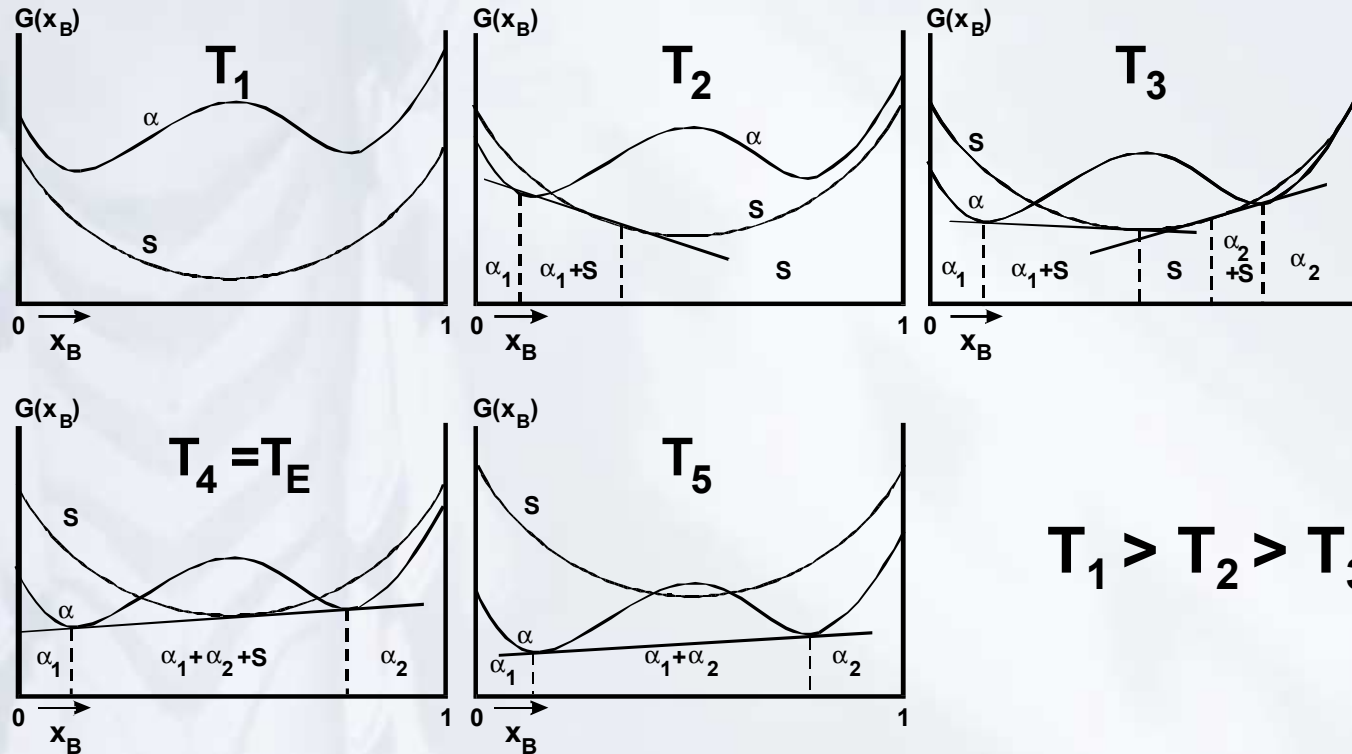
Mögliche Kurve der freien Enthalpie,  $G(x)$ , in der festen Phase:



Bereits in der festen Phase beinhaltet das System einen Koexistenzbereich der beiden Mischkristalle mit den Zusammensetzungen  $x_{\alpha_1}$  und  $x_{\alpha_2}$ .

# Die reale Mischung: Phasendiagramme

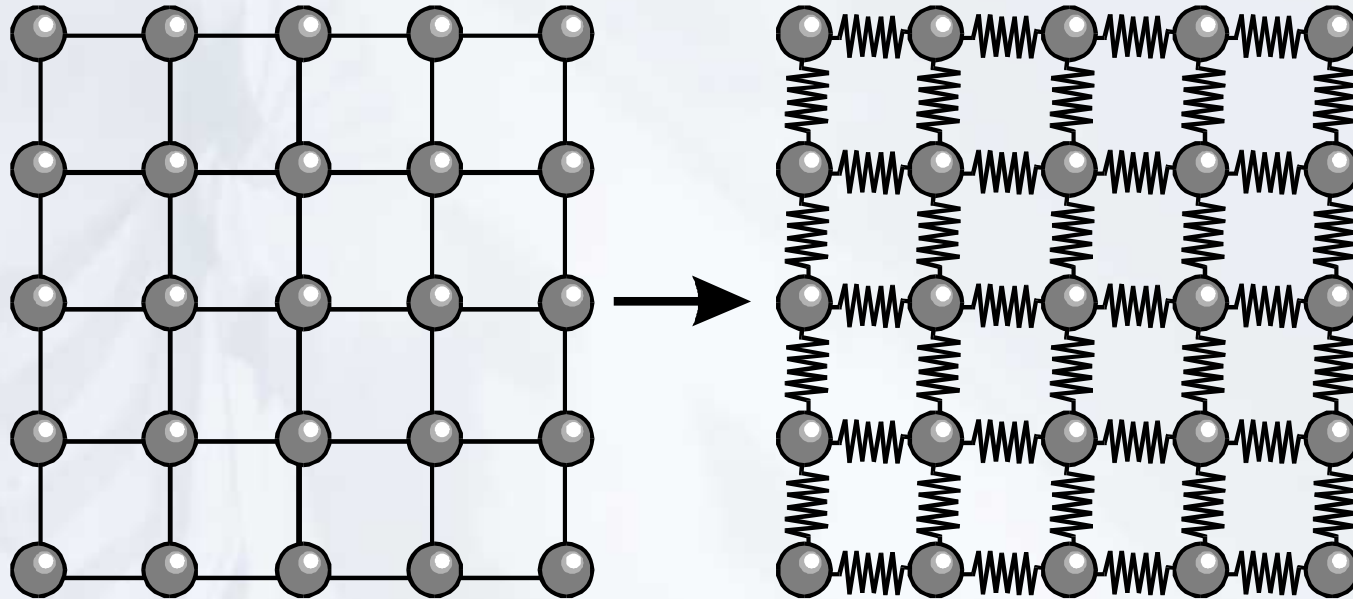
Die Konstruktion des Phasendiagrammes erfolgt **völlig analog zur idealen Mischung:**



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

# Diffusion

Der Festkörper als dynamisches System:

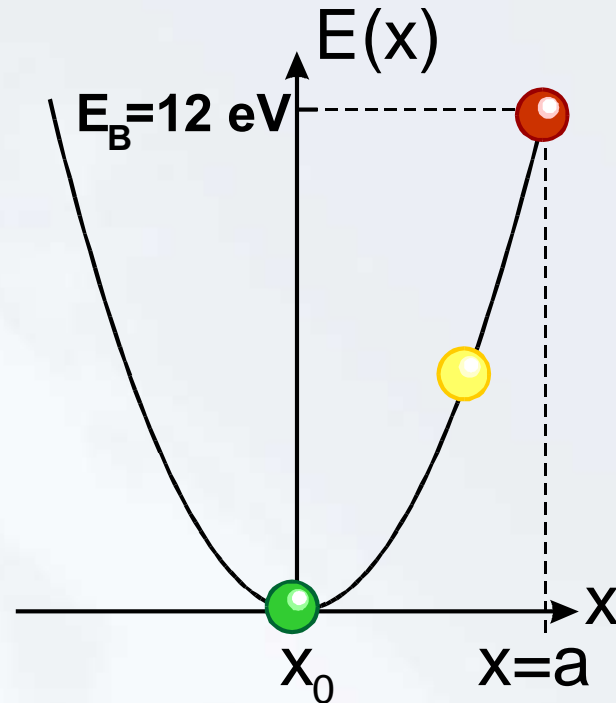
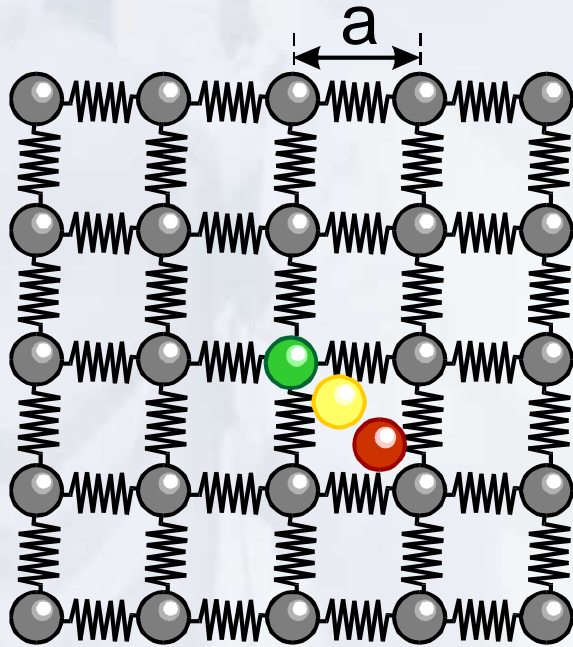


**Kristallographisches Bild:**  
Fixe Gitterpositionen

**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:**

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

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

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

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

## Bedeutung der Schwingungsfrequenz

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

- Mit der Frequenz  $\nu_0$  schwingen die Atome im Festkörper um ihre Ruhelage.
- $\nu_0$  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**.

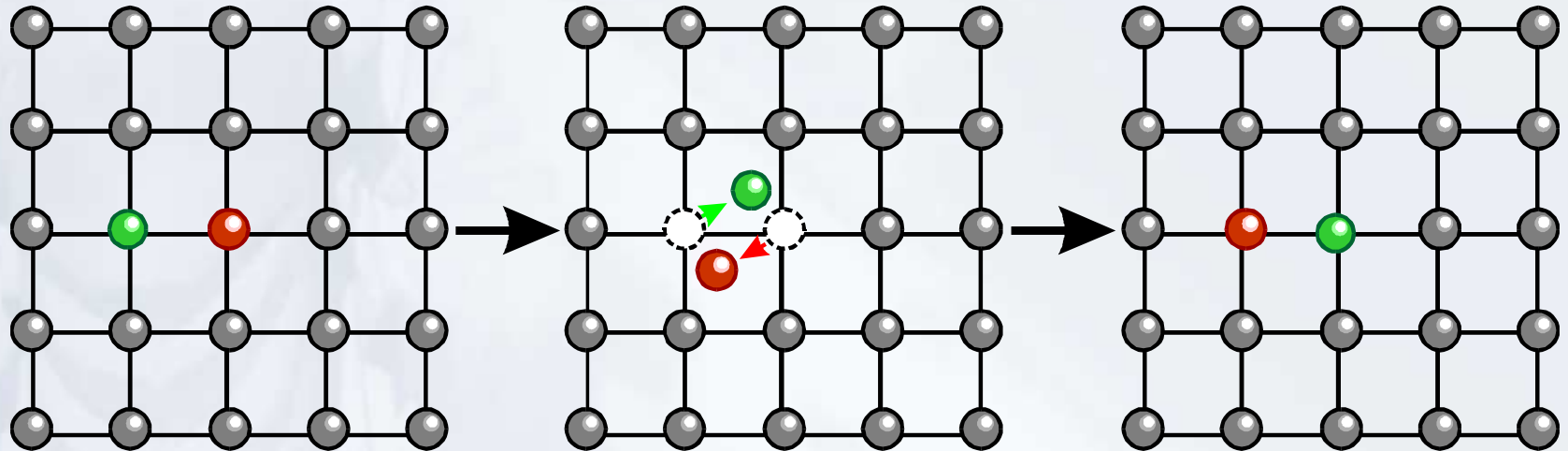
# Atomistische Diffusionsmechanismen

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

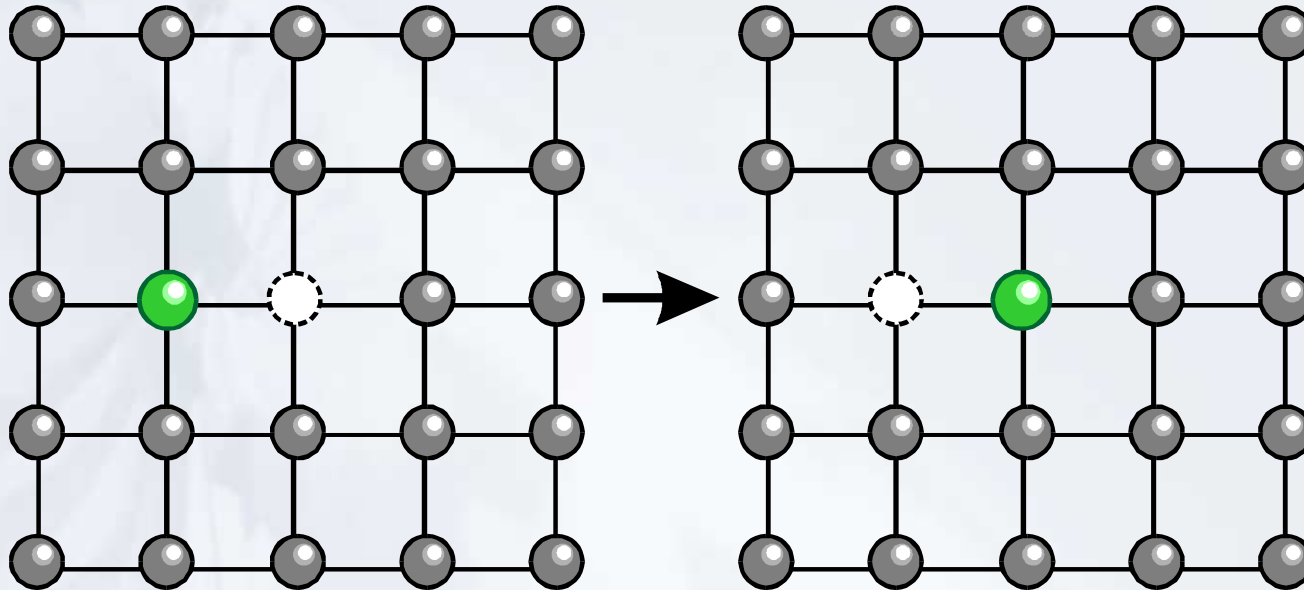
*Wie geht das im Detail vor sich?*

# Austauschmechanismus



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

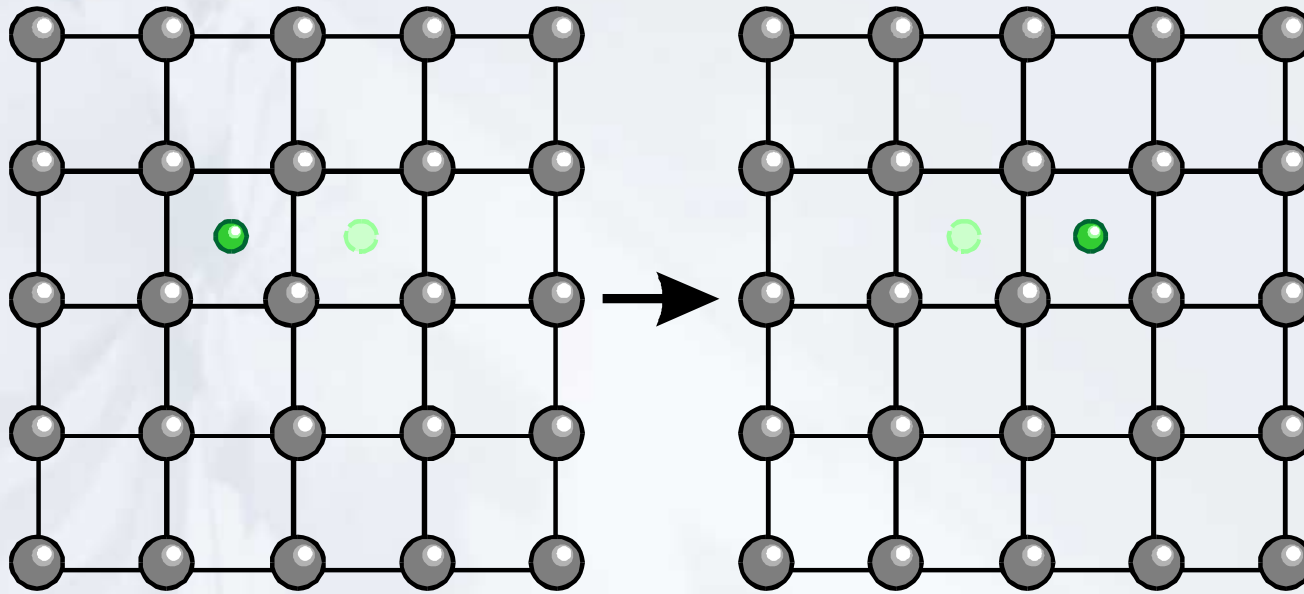
## Fehlstellendiffusion



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



## Interstitielle Diffusion



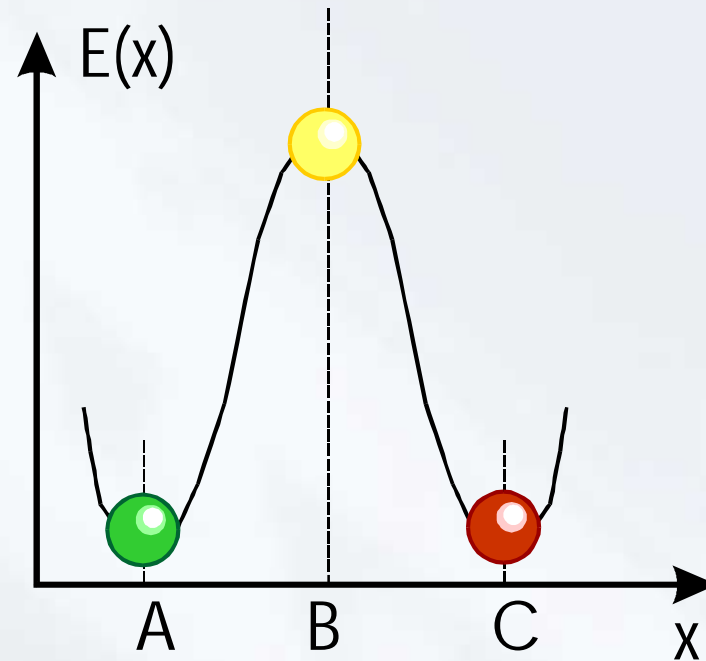
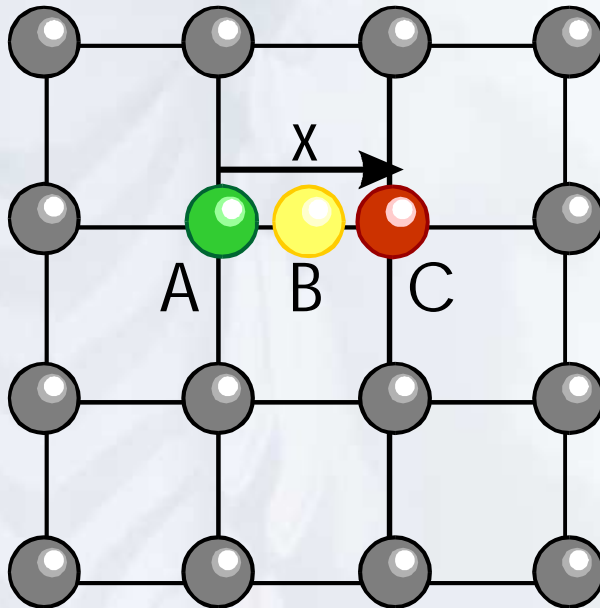
**Wahrscheinlichster Diffusionsmechanismus für Mischsysteme mit stark unterschiedlichen Atomradien (z. B. C in Fe). Es gibt keinen entgegengesetzten Fehlstellenfluss.**

# Zusammenfassung Diffusionsmechanismen

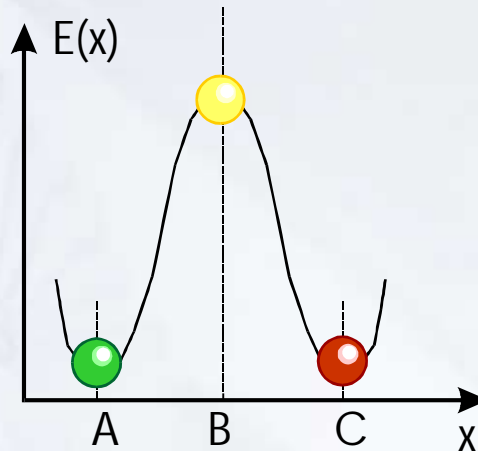
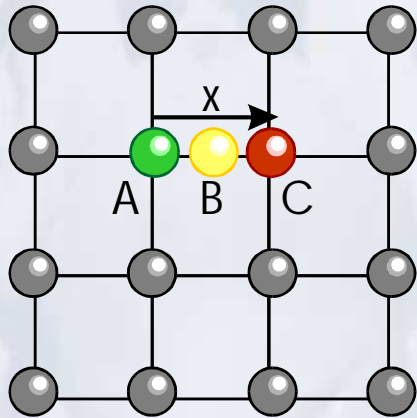
- **Fehlstellenunterstützte und Interstitielle Platzwechselfvorgänge sind die zwei wesentlichsten Diffusionsmechanismen in kristallinen Festkörpern.**
- **Diffusion in idealen, fehlerstellenfreien Festkörpern ist sehr unwahrscheinlich.**
- **Gebiete mit hohem Materialtransport werden daher auch immer 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

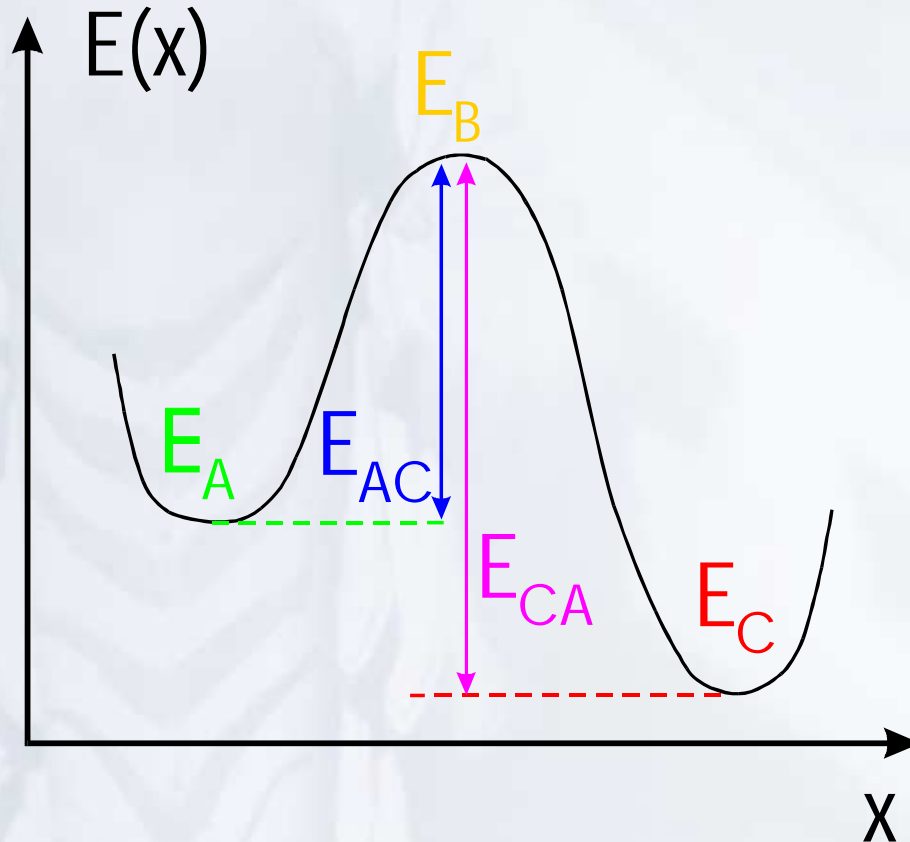


- A:** alte Gleichgewichtsposition
- B:** energetisch ungünstiger Zwischenzustand (transition state)
- C:** neue Gleichgewichtsposition in der ehemaligen Fehlstelle

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:  $E_C$

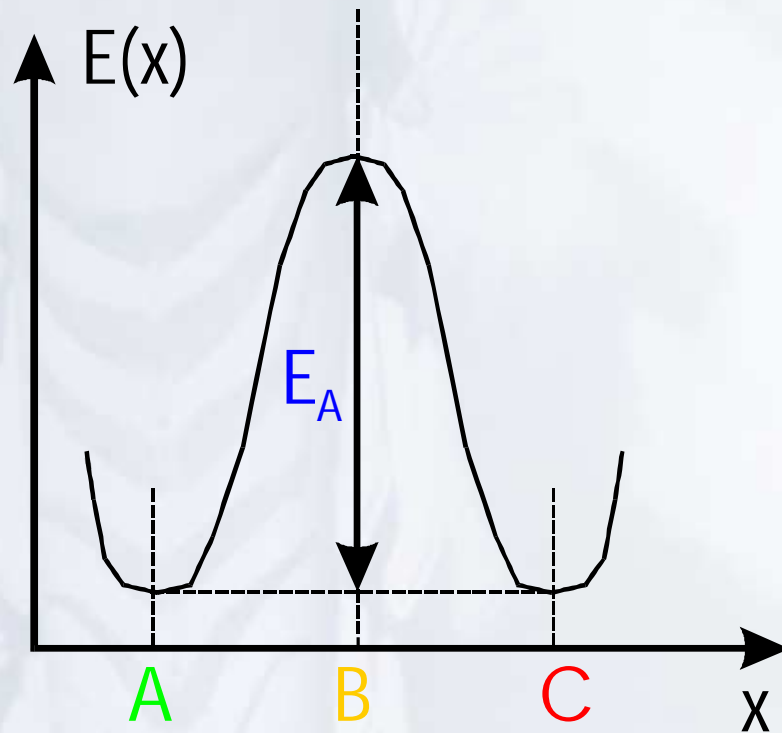
Aktivierungsenergien:  
 Übergang  $A \rightarrow C$ :  $E_{AC}$   
 Übergang  $C \rightarrow A$ :  $E_{CA}$

$$E_A \neq E_C$$

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

# Diffusionsfrequenz

Einfache Aktivierungsbarriere  $E_A$  mit äquivalentem Anfangszustand A und Endzustand C:



Diffusionsfrequenz  $v_{\text{Diff}}$ :

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

$k_B$  [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:**

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

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

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

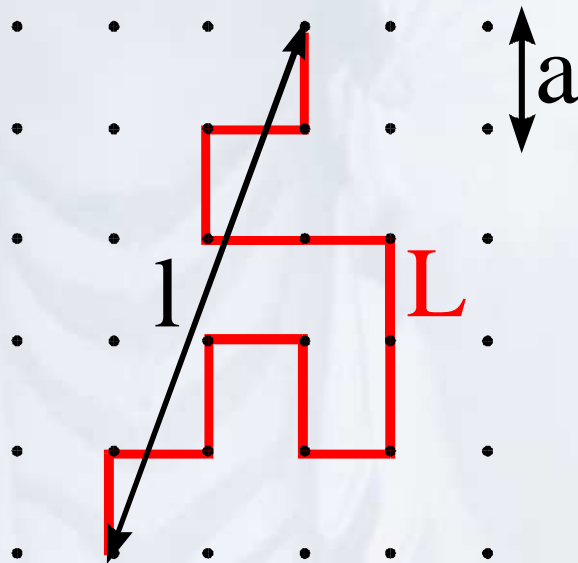
$$T = 300 \text{ K (27°C)} \rightarrow v_{\text{Diff}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$$

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

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

# Materialtransport durch Diffusion

Die Richtungen der einzelnen Platzwechselvorgänge sind in der Regel nicht miteinander korreliert. Aufeinanderfolgende Platzwechselvorgänge bilden einen sogenannten **Random Walk**:



Random Walk auf einem quadratischem Gitter

Totaler zurückgelegter Weg **L**:

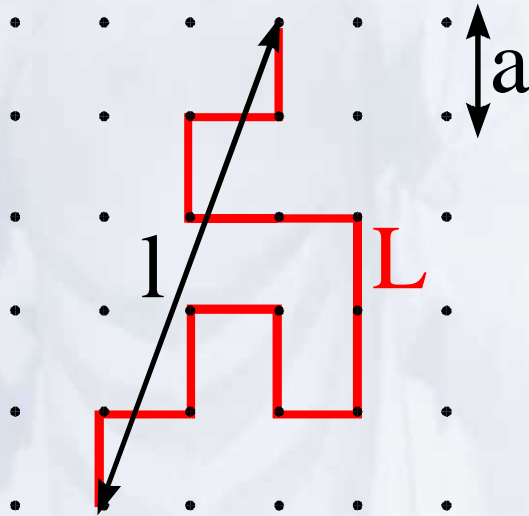
$$L = N \cdot a$$

**N** ... Zahl der Platzwechselvorgänge ("Sprungzahl")

**a** ... Gitterkonstante

**Allerdings können Sprünge in Drei Raumrichtungen vorwärts rückwärts erfolgen!**

# Random Walk I



**N ... Sprungzahl**  
**a ... Gitterkonstante**  
**Die Länge eines Sprunges beträgt**  
**Immer  $\pm a$**

## Realer zurückgelegter Weg, I

Pythagoras:

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

Bildung der Quadrate:

$$l^2 = \left( \sum_{i=1}^{N_x} \Delta x_i \cdot \sum_{j=1}^{N_x} \Delta x_j \right) + \left( \sum_{i=1}^{N_y} \Delta y_i \cdot \sum_{j=1}^{N_y} \Delta y_j \right) + \left( \sum_{i=1}^{N_z} \Delta z_i \cdot \sum_{j=1}^{N_z} \Delta z_j \right)$$

Bildung des Erwartungswertes:

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

da sich gemischte Glieder aufgrund der **Gleichverteilung der Sprungrichtungen** aufheben.

## Random Walk II

### Realer zurückgelegter Weg, I

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

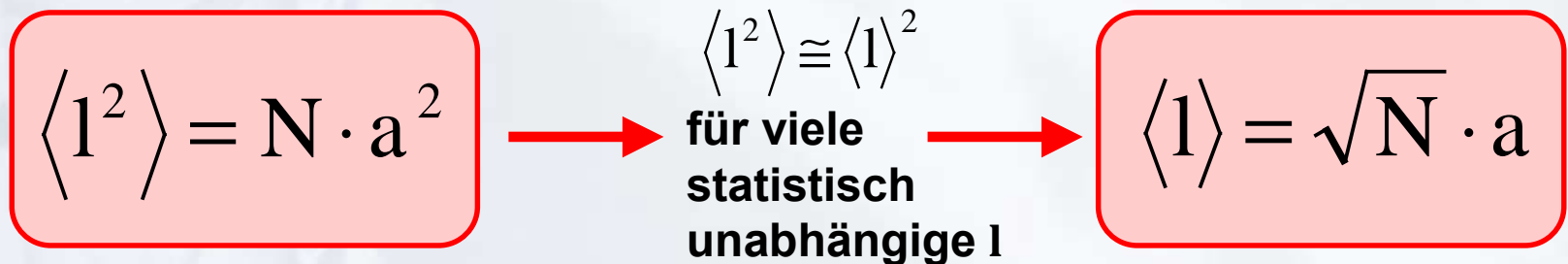
$N_x, N_y, N_z \dots$  Springzahlen in x, y, z - Richtung

$N \dots$  totale Springzahl

$a \dots$  Gitterkonstante

Die Länge eines Sprunges beträgt immer  $\pm a$

### Wichtige Beziehungen für I



# Diffusionskoeffizient I

Mittlerer quadratischer Weg: Sprungzahl in 1 Sekunde:

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

Pro Sekunde zurückgelegter mittlerer quadratischer Weg :

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

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:

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

$\tau$  ... 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:

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

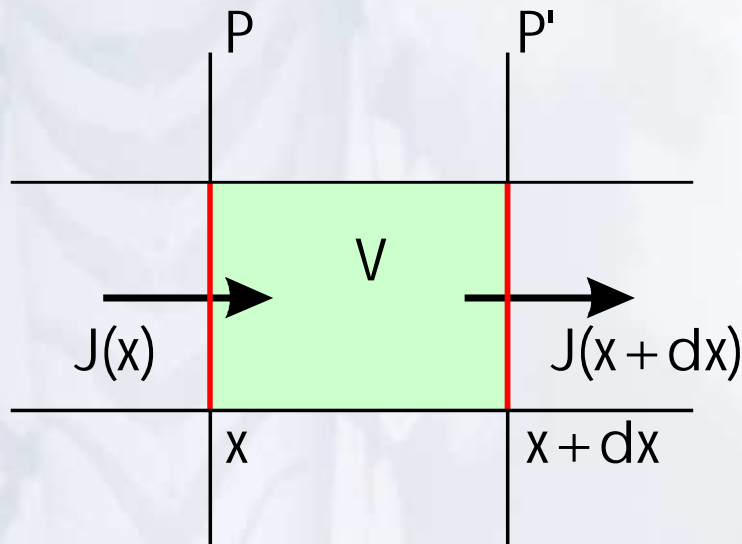
- j ... Materialstrom**
- D ... Diffusionskoeffizient**
- c ... Konzentrationsprofil**

**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  $\delta$ -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:**

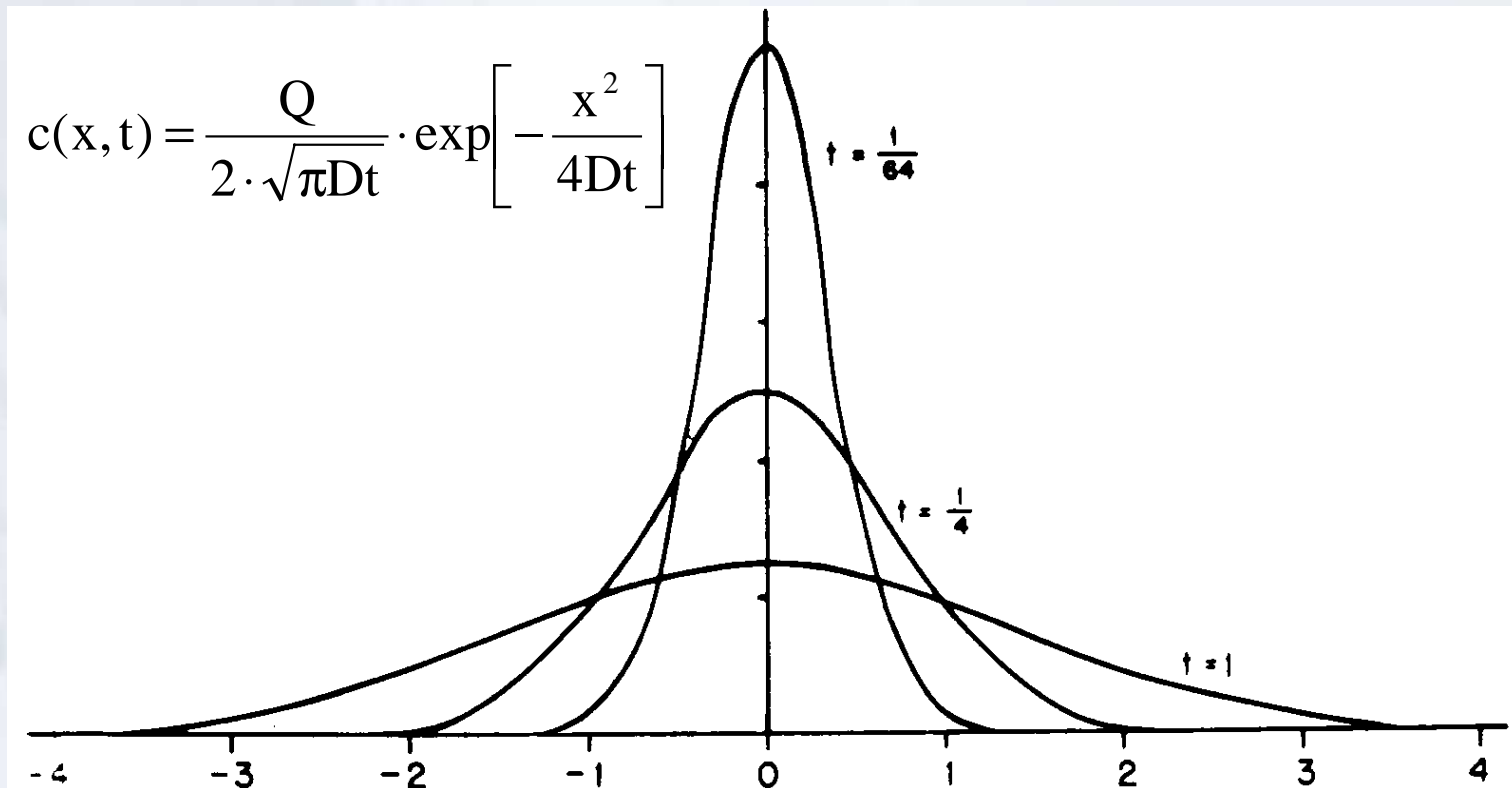
$$c(x, t) = \frac{Q}{2 \cdot \sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

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



# 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.

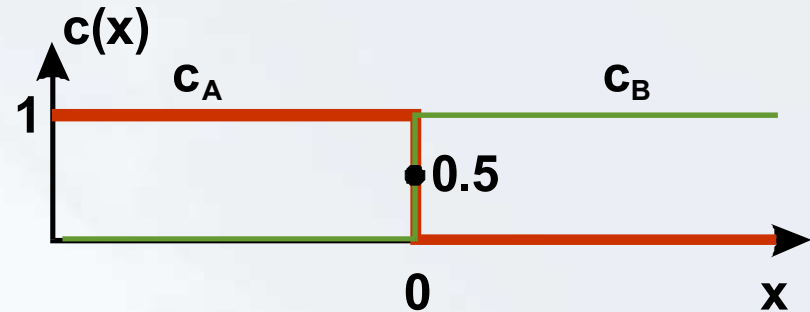
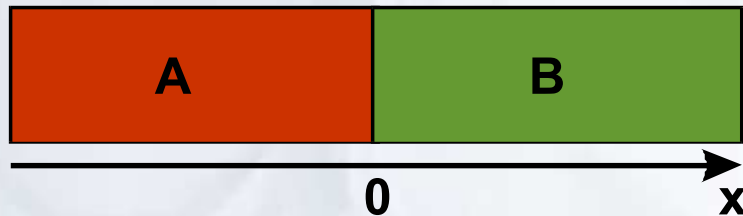
# Lösungen der Diffusionsgleichung I

## Einsteinbeziehung: Zusammenfassung:

- Die Diffusionsgleichung kann für ein  $\delta$ -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:**

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

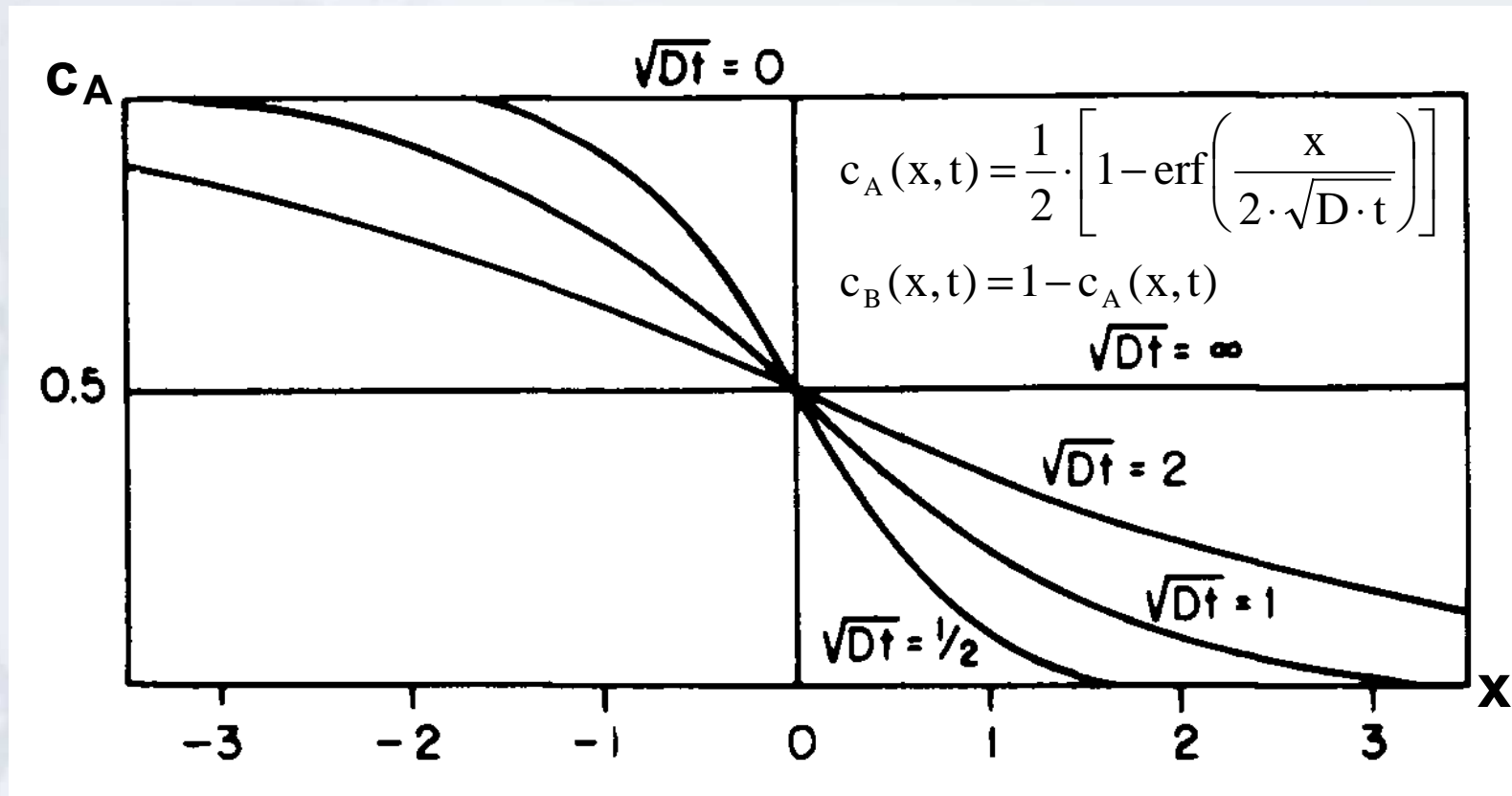
$$\operatorname{erf}(-\xi) = -\operatorname{erf}(\xi)$$

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



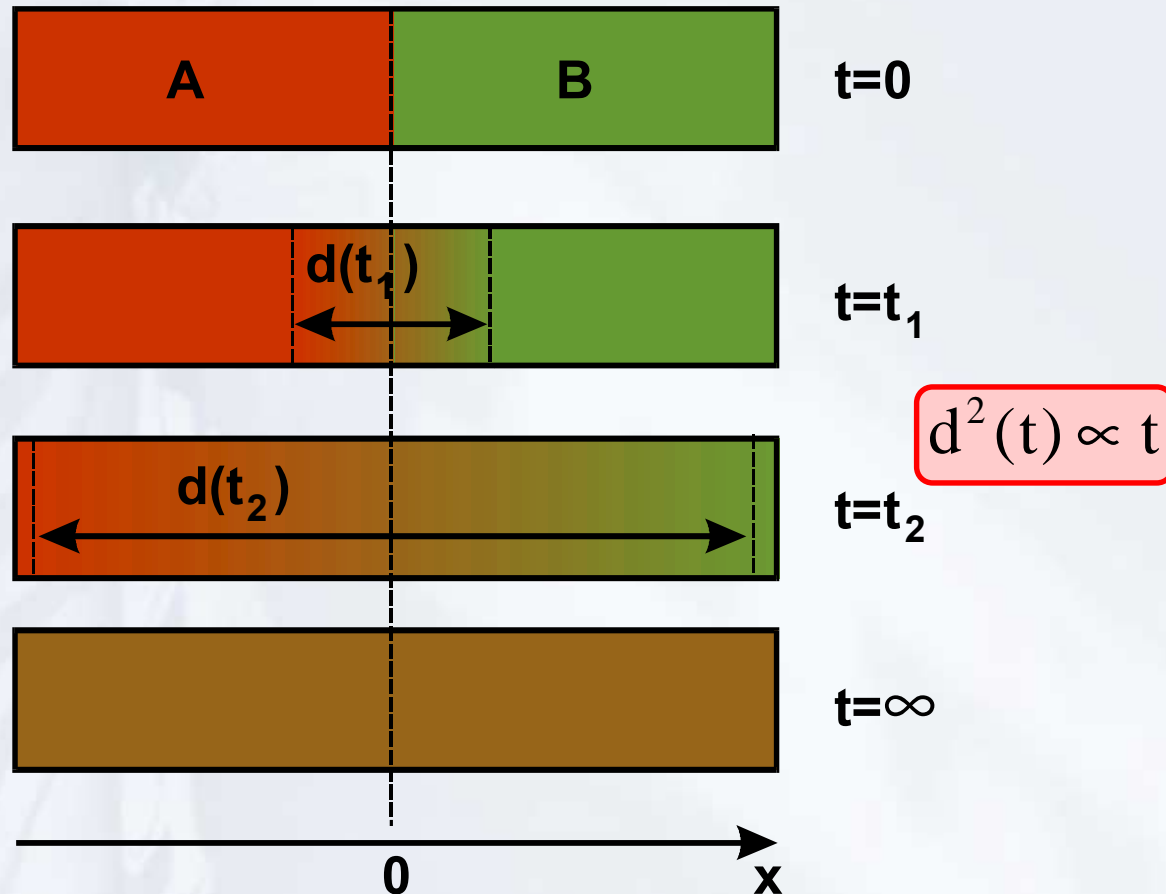
# Lösungen der Diffusionsgleichung II

Diffusionspaar: Graphische Darstellung der Lösung:



# Lösungen der Diffusionsgleichung II

Diffusionspaar: Schematische Darstellung:



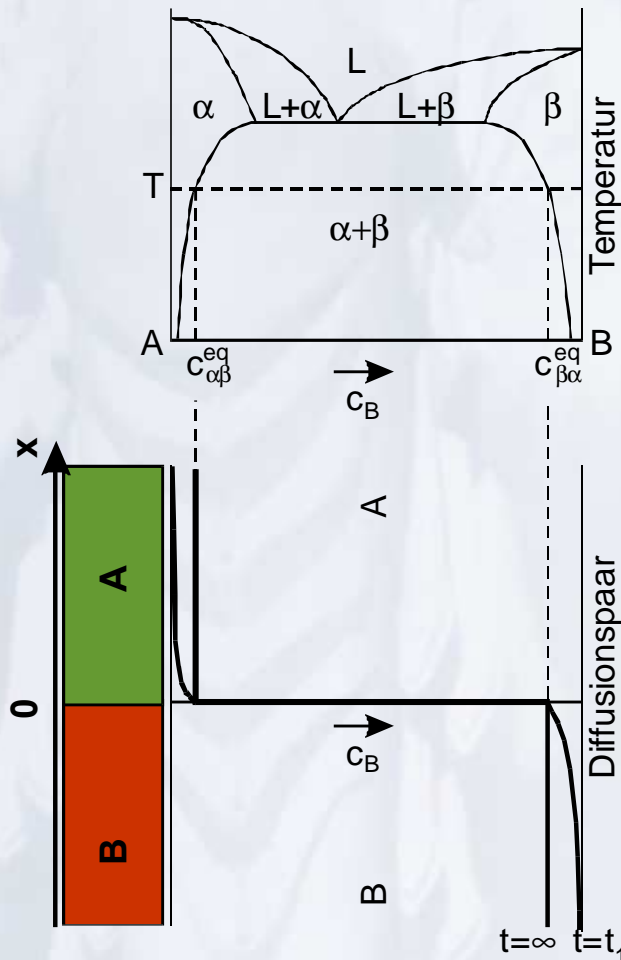
## Lösungen der Diffusionsgleichung II

### 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

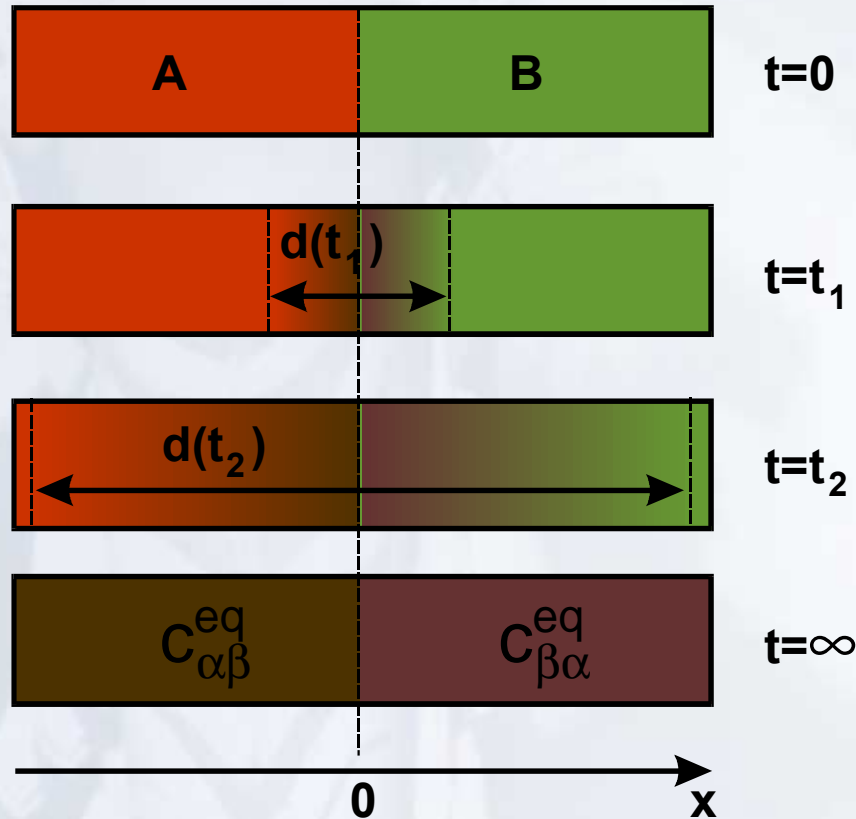
## Terminale Phasen:



**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  $\alpha$  und  $\beta$ .**

# Diffusion und Phasendiagramme I

## Terminale Phasen:



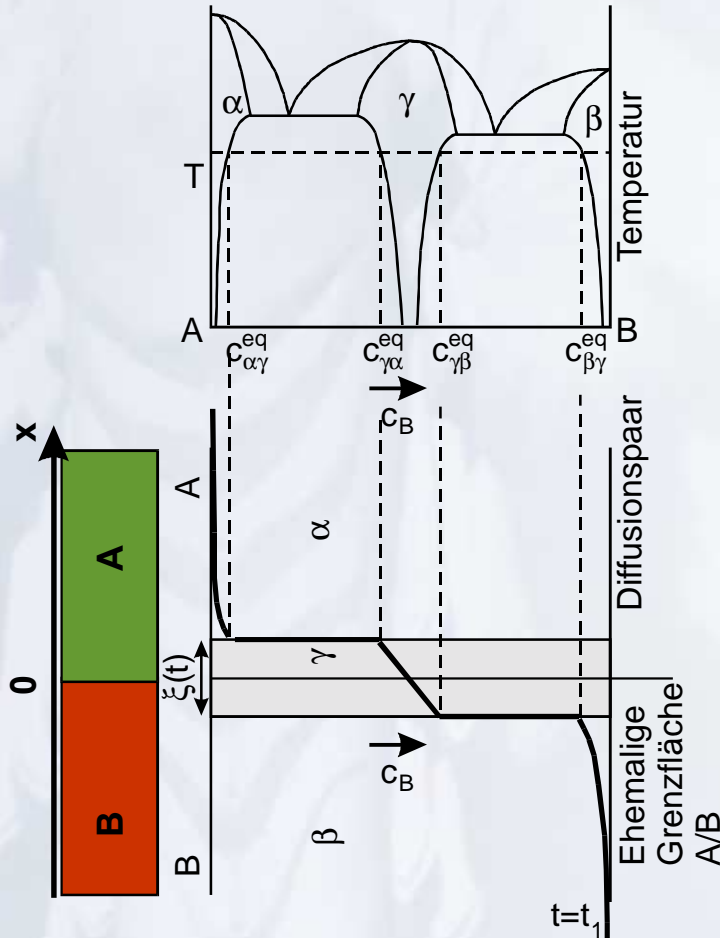
Das Diffusionspaar wird nach unendlich langer Interdiffusionszeit in zwei wohlabgegrenzte Bereiche der Konzentration  $c_{\alpha\beta}^{eq}$  und  $c_{\beta\alpha}^{eq}$  umgesetzt. Für die Breite der Interdiffusionszone,  $d$ , gilt immer noch das **parabolische Gesetz**,  $d^2 \propto t$ .

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

# Diffusion und Phasendiagramme II

## Intermediäre Phase:

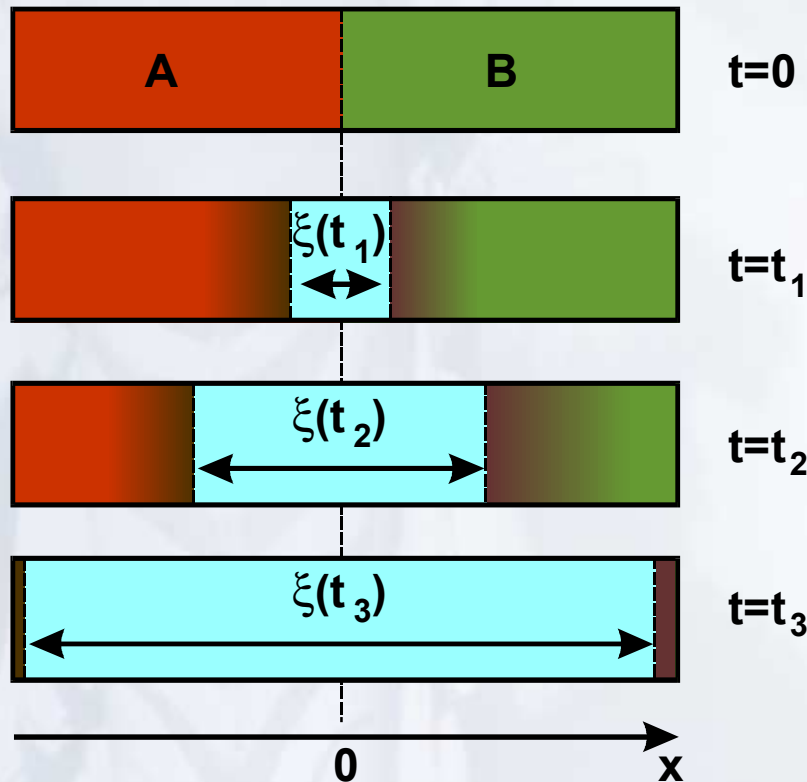
**Ausgangspunkt: Zwischen den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  mit den Gleichgewichtslöslichkeiten  $c_{\alpha\beta}^{eq}$  und  $c_{\beta\alpha}^{eq}$  existiert eine intermediäre Phase  $\gamma$  mit einer geringeren freien Enthalpie  $G$  als der Mischkristallbereich  $\alpha+\beta$ . Im Bereich der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





# Diffusion und Phasendiagramme II

## Intermediäre Phase:

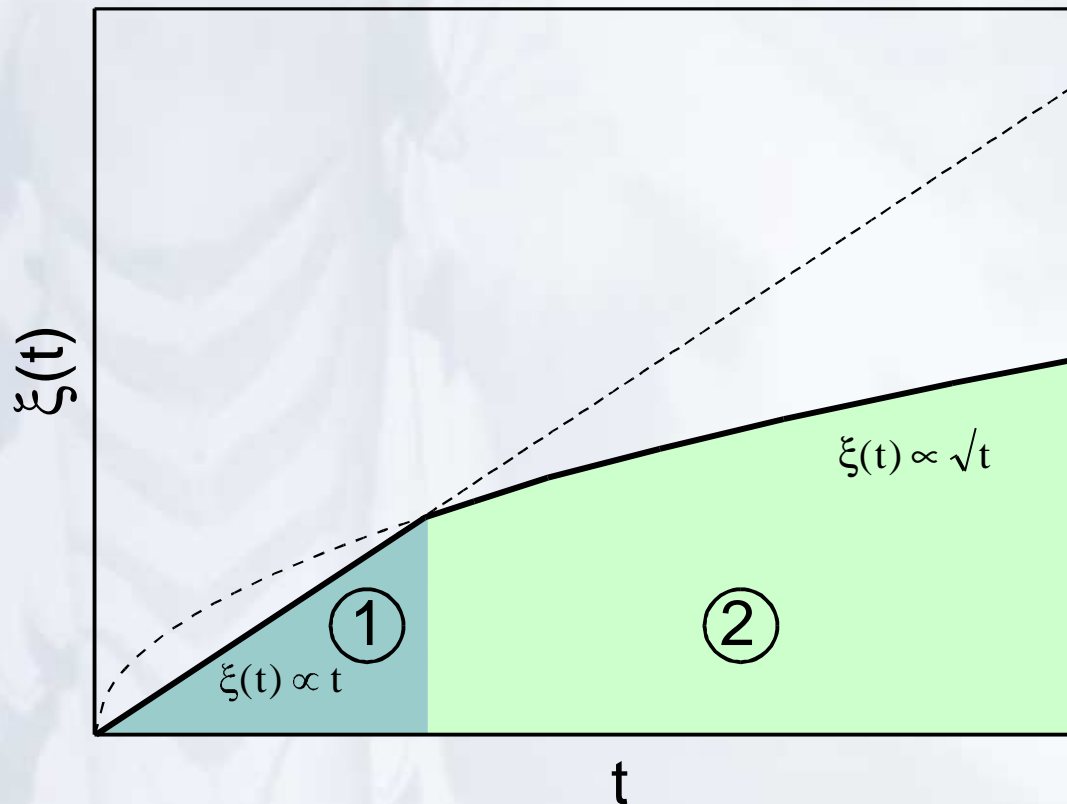


Das Diffusionspaar wird sukzessive in die Intermediäre Phase  $\gamma$  umgesetzt. Die ehemalige Grenzfläche zwischen A und B verschwindet vollständig.

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

## Diffusion und Phasendiagramme II

Intermediäre Phase: Abhängigkeit der Dicke  $\xi$  der Phase  $\gamma$  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  $\gamma$  wird durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion  $nA+mB \rightarrow \gamma$  an der Phasengrenzfläche bestimmt.

- **Diffusionskontrolliertes Wachstum:**

Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Phase  $\gamma$  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  $\alpha$  und  $\beta$ , so führt Interdiffusion zur Umsetzung der Ausgangsmaterialien des Diffusionspaares, A und B, in  $\alpha$  und  $\beta$ . Die ehemalige Grenzfläche zwischen A und B bleibt erhalten. Die Interdiffusionszone breitet sich gemäss dem parabolischen Wachstumsgesetz aus.**
- **Existiert eine intermediäre Phase,  $\gamma$ , zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ , so wird das Diffusionspaar in  $\gamma$  umgesetzt. Die ehemalige Grenzfläche zwischen den Ausgangsstoffen A und B verschwindet. Für das Wachstum von  $\gamma$  gibt es einen Übergang zwischen Reaktions- und Diffusionskontrolle.**