

Werkstoffe und Fertigung I

Prof.Dr. K. Wegener

Wintersemester 2006/07

Seminarübung 5

Diffusion

Musterlösung

Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigung, ETH Zentrum

Übungsassistenten: Niklas Roterling, Michael Kelterborn, Florian Hofmann, Tobias Ott, Tobias Nösekabel, Daniel Sutter, Robin Vujanic, Peter Vogel.

Koordination: Willi Müller, CLA F21.1, Tel. 01 633 23 84, wm@iwf.mavt.ethz.ch

Lernziele

Lernziele: Werkstoffe und Fertigung I, Kap. 3, LZ. 1 - 3

Kerninformationen

Diffusion

Diffusion bezeichnet den Vorgang, wenn ein Atom seinen Platz innerhalb eines Gitters verlässt, sei es von einem Gitterplatz oder einem Zwischengitterplatz auf eine Leerstelle oder einen Zwischengitterplatz. Die thermische Bewegung der Atome repräsentiert die Temperatur eines Stoffes, ist aber örtlich und zeitlich nicht konstant. Je höher die Temperatur, umso grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Atom eine so hohe Geschwindigkeit bekommt, dass es seinen Gitterplatz verlassen kann, oder umso kürzer ist der zeitliche Abstand zwischen zwei solchen Zuständen. Dies erklärt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit thermisch getriebener Vorgänge von der Temperatur.

a) Erstes Fick'sches Gesetz

Das erste Fick'sche Gesetz sagt aus, dass der Diffusionsstrom j von Atomen A in einer bestimmten Richtung $\underline{x}$ proportional zum Konzentrationsgefälle $-\Delta c/\Delta x$ in dieser Richtung ist:

$$j = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

D ist der Diffusionskoeffizient

b) Zweites Fick'sches Gesetz

Das zweite Fick'sche Gesetz gibt die lokale Zu- oder Abnahme der Konzentration über der Zeit in Abhängigkeit vom örtlichen Verlauf der Konzentration an:

$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$	(Schreibweise für D = const.)
---	-------------------------------

Ist der Konzentrationsverlauf linear, ist $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$, so ändert sich die Konzentration über die Zeit

nicht, weil der ankommende Diffusionsstrom gleich gross ist wie der abfliessende.

- Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes für den unendlichen Halbraum (eindimensionales Problem):

$$\frac{c_a - c_x}{c_a - c_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D \cdot t}} \right) \quad \text{Fehlerfunktion erf aus Tabellen.}$$

mit Diffusionskonstante $D = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{Q}{R \cdot T} \right)$

exp: Exponentialfunktion: $\exp(x) = e^x$

D_0 = Frequenzfaktor

Q = Aktivierungsenergie

R = univ. Gaskonst.

T = abs. Temperatur

1 Diffusionsmechanismen

Nennen Sie verschiedene Diffusionsmechanismen und beurteilen Sie die Grösse des zu erwartenden Diffusionskoeffizienten.

Lösung

- a) *Gitteratome springen auf eine benachbarte Leerstelle. (Wagner-Schottky-Mechanismus).
Je mehr Leerstellen, umso grösser der Diffusionsstrom.*
- b) *Gitteratom springt auf Zwischengitterplatz und auf solchen weiter, ev. auch Leerstellen.
(Frenkel-Mechanismus).*
- c) *Interstitiell gelöste Atome (d.h. generell auf Zwischengitterplätzen befindliche) wandern auch
auf Zwischengitterplätzen. Grosser Diffusionskoeffizient.*
- d) *Lockere Atompackung in den Kristallen, Versetzungen und Korngrenzen bewirken einen
grossen Diffusionskoeffizienten.*

2 Stationäre Diffusion

Ein kreisrundes, langes Rohr aus Stahl ist bei 680°C aussen einer hohen Kohlenstoffkonzentration ausgesetzt, innen einer niedrigeren. Die Kohlenstoffkonzentrationen an den Rohroberflächen im Stahl betragen 1.4 kg/m³ und 0.5 kg/m³.

Frequenzfaktor $D_0 = 6.2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

Aktivierungsenergie $Q = 80 \text{ kJ/mol}$

Universelle Gaskonstante: $R = 8.314 \text{ J/molK}$

Rohraussenradius $r_a = 0.250 \text{ m}$

Rohrinnenradius $r_i = 0.248 \text{ m}$

- Berechnen Sie die Diffusionsstromdichte j von Kohlenstoff durch die Rohrwand unter der Annahme, die Rohrwand sei eben.
- Bei einem runden Rohr lautet die korrekte Lösung für die Diffusionsstromdichte nach innen auf der Aussenseite

$$j_a = -D \cdot \frac{c_i - c_a}{r_a \cdot \ln \frac{r_a}{r_i}}$$

Welcher Fehler ist gemäss Berechnung nach a) entstanden?

Lösung

a) Erstes Fick'sches Gesetz für stationäre Diffusion:

ebenes Problem: Diffusionsstromdichte $j = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) = 6.2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left[-\frac{80000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (680 + 273) \text{K}}\right] = 2.555 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\Delta c = 1.4 - 0.5 = 0.9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Diffusionsstromdichte von aussen nach innen $j = 2.555 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{0.9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{0.002 \text{ m}} = 1.150 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$

b) Rohrgleichung: Diffusionsstromdichte von aussen nach innen in Wandmitte

$$j_m = -D \cdot \frac{c_i - c_a}{\frac{r_a + r_i}{2} \cdot \ln \frac{r_a}{r_i}} = -2.555 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{-0.9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{0.249 \text{ m} \cdot \ln \frac{0.25}{0.248}} = 1.150 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

Bei diesen Radienverhältnissen und dieser Rechengenauigkeit ist kein Unterschied feststellbar.

3 Homogenisierungsglühung

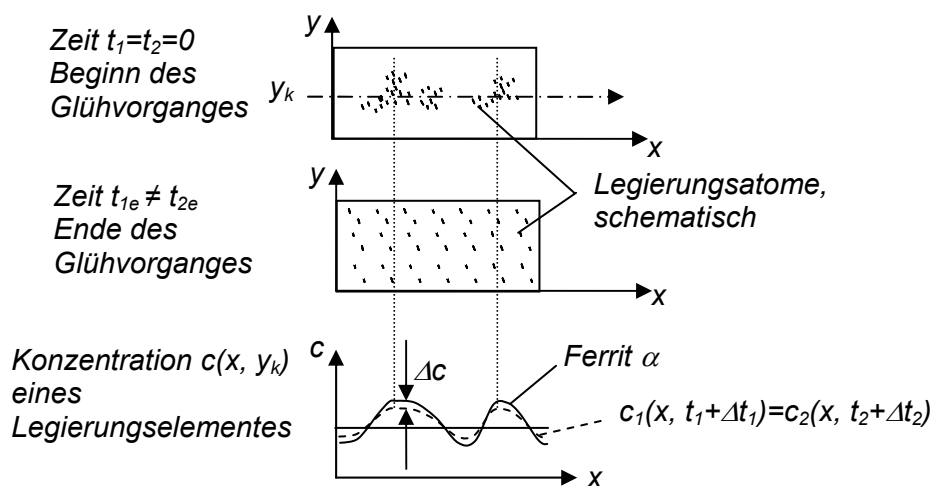
Bei einer Homogenisierungsglühung werden Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente in einem Metallgefüge ausgeglichen.

Ein bestimmter Werkstoff wird normalerweise bei einer Glühtemperatur von 450 °C für 20 h homogenisiert. Auf welchen Wert müsste die Glühtemperatur erhöht werden, um den Ausstoss um 10 % zu steigern?

Angaben: $Q = 138 \text{ kJ/mol}$
 $R = 8.314 \text{ J/molK}$

Lösung (Randstrich) mit Varianten und Erklärungen

Für die beiden Fälle bei $T_1 = 450 \text{ °C}$ und $T_2 = ? \text{ °C}$ müssen am Ende, zu den Zeiten t_{1e} bzw. t_{2e} , die gleichen Stoffmengen diffundiert sein und gleiche Konzentrationen am gleichen Ort vorliegen. In den beiden Fällen werden die gleichen Konzentrationsverteilungen durchlaufen, jeweils zu den Zeiten t_1 und t_2 , $c_1(x, y, z, t_1) = c_2(x, y, z, t_2)$.

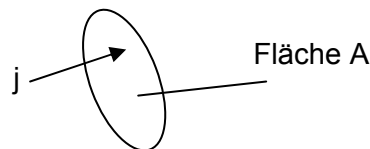


Dargestellt ist ein ebener Schnitt (x, y) durch einen Barren mit angedeuteter Verteilung eines Legierungselementes zu Beginn und am Ende des Glühvorganges. Darunter der Konzentrationsverlauf c entlang der Geraden (x, y_k) . $c_1(x, \dots)$ ist bei der Temperatur T_1 zur Zeit t_1 genau gleich wie $c_2(x, \dots)$ bei der Temperatur T_2 zur Zeit t_2 .

Drei Varianten zur Herleitung des Zusammenhangs zwischen t_1 und t_2 :

Variante 3: 1. Fick'sches Gesetz:

$$j = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$



Wegen der kleineren Temperatur im Fall 2 sind die Stoffströme bzw. Stoffstromdichten kleiner, aber die insgesamt diffundierten Stoffmengen gleich gross. Auf einen kleinen Zeitschritt bezogen:

$$\Delta M_1 = j_1 \cdot A \cdot \Delta t_1 = \Delta M_2 = j_2 \cdot A \cdot \Delta t_2 = -D_1 \cdot A \cdot \Delta t_1 \cdot \frac{\Delta c_1(t_1)}{\Delta x} = -D_2 \cdot A \cdot \Delta t_2 \cdot \frac{\Delta c(t_2)}{\Delta x}$$

Da zu zugeordneten Zeiten bei den beiden Fällen an jeder Stelle die gleiche Konzentration und die gleichen Konzentrationsgefälle vorliegen, gilt $\frac{\Delta c_1(t_1)}{\Delta x} = \frac{\Delta c_2(t_2)}{\Delta x}$ und somit $D_1 \cdot \Delta t_1 = D_2 \cdot \Delta t_2$

und für die Gesamtzeiten t_{1e}, t_{2e} , mit $t_{1e} = \sum \Delta t_1$: $D_1 \cdot t_{1e} = D_2 \cdot t_{2e}$

Variante 2: 2. Fick'sches Gesetz

Das zweite Ficksche Gesetz lautet

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

multipliziert mit einem Zeitschritt Δt erhält man die Konzentrationsänderung an der Stelle x :

$$\text{Bei } T_1 : \Delta c_1 = \left. \frac{\partial c_1}{\partial t} \right|_{t_1} \cdot \Delta t_1 = D_1 \cdot \Delta t_1 \cdot \left. \frac{\partial^2 c_1(x, t_1)}{\partial x^2} \right|_{t_1} = c_1(x, t_1 + \Delta t_1) - c(x, t_1) \quad \text{und}$$

$$\text{Bei } T_2 : \Delta c_2 = \left. \frac{\partial c_2}{\partial t} \right|_{t_2} \cdot \Delta t_2 = D_2 \cdot \Delta t_2 \cdot \left. \frac{\partial^2 c_2(x, t_2)}{\partial x^2} \right|_{t_2} = c_2(x, t_2 + \Delta t_2) - c_2(x, t_2)$$

$$\text{mit } \Delta c_1 = \Delta c_2; \quad \left. \frac{\partial^2 c_1(x, t_1)}{\partial x^2} \right|_{t_1} = \left. \frac{\partial^2 c_2(x, t_2)}{\partial x^2} \right|_{t_2} \quad \text{folgen } D_1 \cdot \Delta t_1 = D_2 \cdot \Delta t_2 \quad \text{und, weil } \underline{t_{1e} = \sum \Delta t_{1e}}$$

$$\underline{D_1 \cdot t_{1e} = D_2 \cdot t_{2e}}$$

Variante 3: 2. Fick'sches Gesetz, Lösung für ebenen Halbraum

Die Veränderung einer beliebigen Konzentrationsverteilung $c(x, y, z, t)$ mit der Zeit kann nicht geschlossen (formelmässig) behandelt werden. Wir betrachten den Fall „ebener Halbraum mit $c=c_0$ im Körper zu Beginn und $c=c_a$ am Rand“, dessen Lösung bekannt ist, leiten daraus den Zusammenhang zwischen den Zeiten t_1 und t_2 ab und machen den Schluss, dass diese Beziehung auch für andere Konzentrationsverteilungen gilt, weil die Differentialgleichung linear ist:

Die Bedingung $c_1(x, t_1) = c_2(x, t_2)$ für beliebige x führt mit

$$\frac{c_a - c(x, t)}{c_a - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{Dt}}\right)$$

$$\text{auf } \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_1 t_1}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_2 t_2}}\right), \quad \text{woraus folgt: } \underline{D_1 \cdot t_1 = D_2 \cdot t_2}$$

Alle 3 Varianten führen auf den Zusammenhang $D \cdot t = \text{konst.}$

$$\text{Ausstoss ist Menge pro Zeit. } \frac{M}{t_2} = 1.1 \cdot \frac{M}{t_1} \Rightarrow t_2 = \frac{t_1}{1.1}$$

$$\underline{D_1 \cdot t_1 = D_2 \cdot t_2} \Rightarrow D_2 = D_1 \cdot \frac{t_1}{t_2} = 1.1 \cdot D_1$$

$$\underline{D_1 \cdot t_1 = D_2 \cdot t_2} \Rightarrow \frac{t_1}{t_2} = 1.1 = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\exp\left\{\frac{-Q}{RT_2}\right\}}{\exp\left\{\frac{-Q}{RT_1}\right\}} = \exp\left[\frac{-Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{1}{\frac{-R}{Q} \cdot \ln \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{T_1}} = \frac{1}{\frac{-8.314 \text{ J/molK}}{138000 \text{ J/mol}} \cdot \ln 1.1 + \frac{1}{450 + 273}} = 726 \text{ K} \Rightarrow \underline{\underline{9 = 726 - 273 = 453^\circ \text{C}}}$$

4 Aufkohlen

Ein Stahl wird in einer CO-haltigen Atmosphäre aufgekocht. Die anfängliche C-Konzentration c_0 im Stahl beträgt 0.2 %, die Konzentration in der Oberfläche des Stahles während des Aufkohlvorganges (c_a) ist 1.13 %. Die aufgekochte Schicht soll in einer Tiefe von 0.5 mm eine C-Konzentration von mindestens 0.6 % aufweisen.

Wie hoch muss die Aufkohlungstemperatur gewählt werden, wenn der Prozess nicht mehr als 2 Stunden dauern soll?

Angaben:

$$R = 8.314 \text{ J/molK}$$

Für Diffusion von C in Austenit:

$$D_0 = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q = 148 \text{ kJ/mol}$$

Lösung:

Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes für lineare Diffusion (unendlicher Halbraum)

$$\text{Hilfsvariable: } y = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{Dt}}$$

$$\frac{c_a - c(x, t)}{c_a - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erf}(y)$$

$$\frac{c_a - c(x, t)}{c_a - c_0} = \frac{1.13 - 0.6}{1.13 - 0.2} = 0.570$$

$\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)$
y	$\operatorname{erf}(y)$
0	0
0,10	0,1125
0,20	0,2227
0,30	0,3286
0,40	0,4284
0,50	0,5205
	0.570
0,60	0,6039
0,70	0,6778
0,80	0,7421
0,90	0,7970
1,00	0,8427
1,50	0,9661
2,00	0,9953

Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(y) \rightarrow y$ aus Tabelle auswerten durch Interpolation:

$$\operatorname{erf}(y) = 0.570 \Rightarrow y = \operatorname{erf}^{-1}(0.570) = 0.5 + (0.60 - 0.50) \cdot \frac{0.570 - 0.5205}{0.6039 - 0.5205} = 0.559$$

$$y = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{Dt}} \Rightarrow D = \frac{x^2}{4 \cdot y^2 \cdot t} = \frac{(0.0005 \text{ m})^2}{4 \cdot 0.559^2 \cdot 7200 \text{ s}} = 2.778 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$D = D_0 \exp\left\{\frac{-Q}{RT}\right\} \Rightarrow T = \frac{-Q}{R \ln\left(\frac{D}{D_0}\right)} = \frac{-148000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol K} \ln \frac{2.778 \cdot 10^{-11}}{2.3 \cdot 10^{-5}}} = 1306 \text{ K}$$

$$\underline{\underline{\vartheta = 1306 - 273 = 1033^\circ \text{C}}}$$

(Zahlen Callister, 2006)