

Werkstoffe und Fertigung I
Prof.Dr. K. Wegener

Wintersemester 2006/07

Übung 4

Zweistoffsysteme, Diffusion

Musterlösung

8.12./15.12.2006

Lernziele

Werkstoffe und Fertigung I, Kap. 2, LZ 4,6,7; Kap. 3, LZ 1-2

Kerninformationen

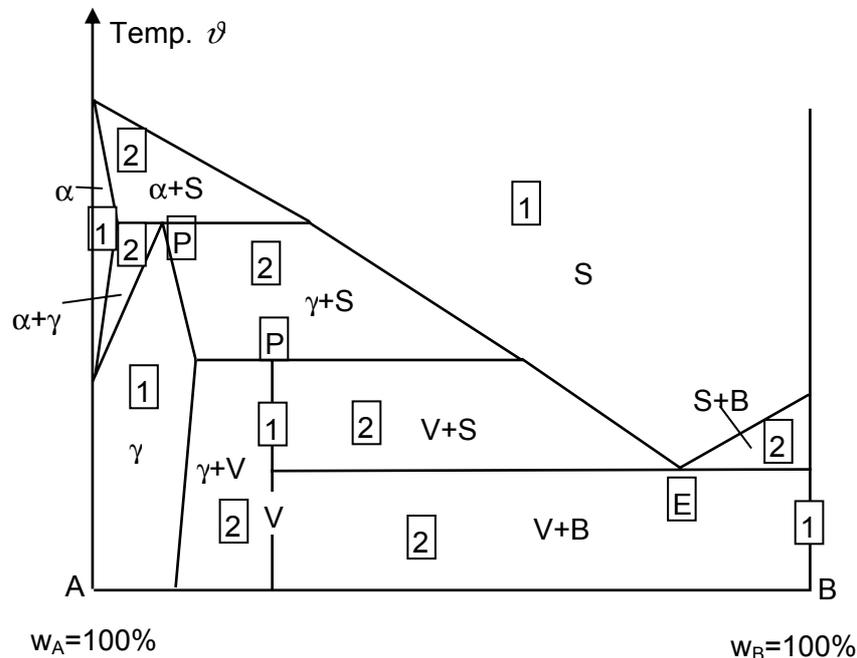
Zweistoffsysteme (vgl. Bild)

Beurteilung, ob Ein- oder Zweiphasengebiet:

Zuoberst ist Schmelze als Einphasengebiet. Alle unterhalb angrenzenden Linien trennen Zweiphasengebiete von der Schmelze ab. Legierungen bestehen innerhalb dieser Gebiete aus Schmelze und dem Mischkristall oder der intermetallischen Verbindung des horizontal gegenüberliegenden Einphasengebietes. **1** Phasenzahl; **E**, **P** Eutektikum, Peritektikum

Beschriftung

Komponenten werden mit Grossbuchstaben A, B oder dem chemischen Zeichen des Elementes (z.B. Fe) bezeichnet. Verbindungen mit konstantem Verhältnis, (z.B. intermetallische Verbindungen) mit C, V, oder der chemischen Formel (Fe_3C). Diese und in der Abbildung die Komponente B bilden linienförmige Einphasengebiete (senkrechte Striche). Mischkristalle werden mit griechischen Buchstaben bezeichnet, α für den Mischkristall mit höchstem A-Anteil usw. S bezeichnet die Schmelze.



Diffusion

Diffusion bezeichnet den Vorgang, wenn ein Atom seinen Platz innerhalb eines Gitters verlässt. 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:

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

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):

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

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.

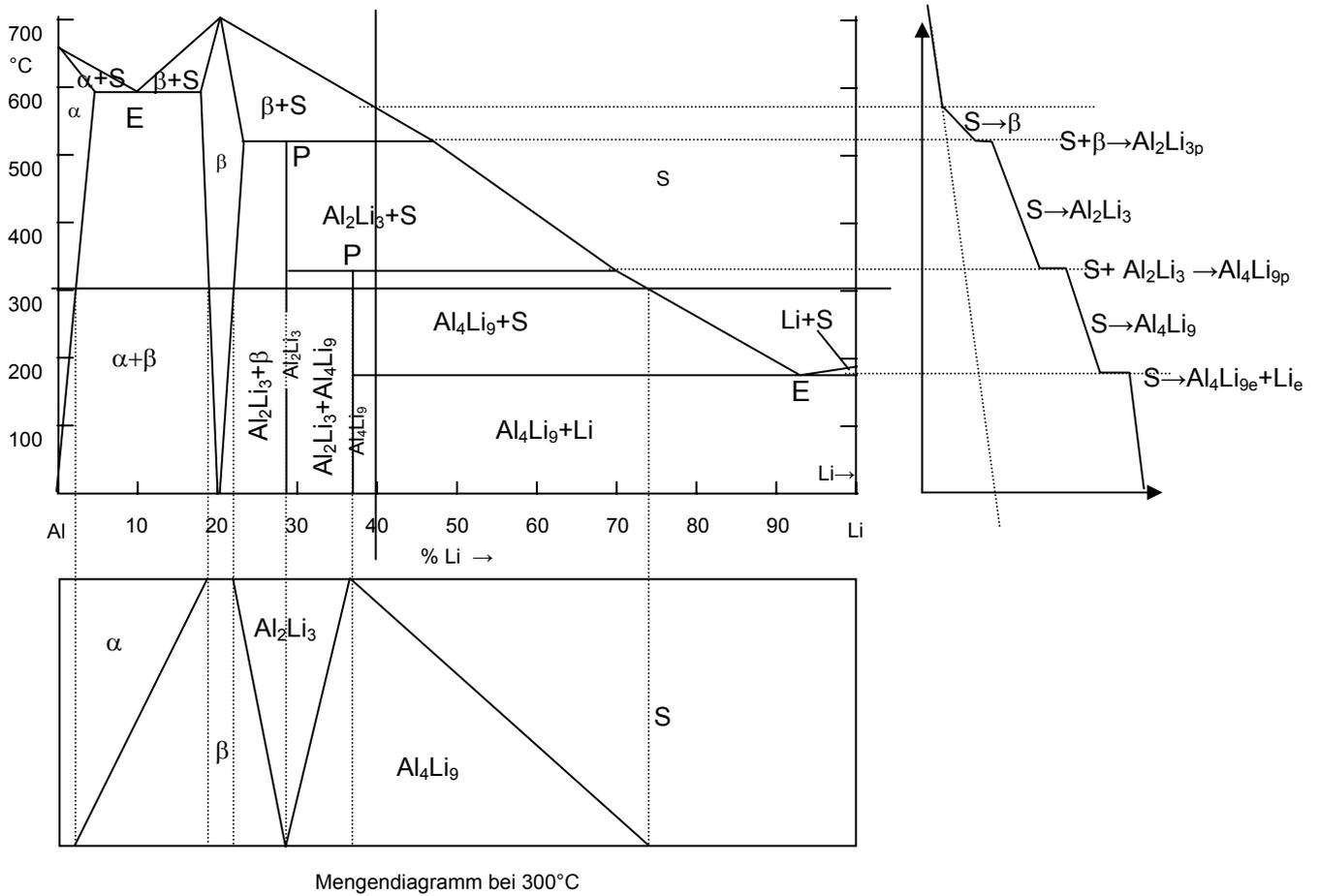
T = abs. Temperatur

1 Zweistoffsysteme

Gegeben ist ein vereinfachtes Phasendiagramm des Systems Aluminium-Lithium mit den intermetallischen Verbindungen Al_2Li_3 und Al_4Li_9 .

- Ergänzen Sie die Beschriftung der Zweiphasengebiete
- Bezeichnen Sie eutektische (E) und peritektische (P) Punkte
- Konstruieren und beschriften Sie das Mengendiagramm bei 300°C
- Zeichnen und beschriften Sie die Abkühlungskurve für eine Legierung mit 40% Lithium.

Lösung:



2 Stationäre Diffusion

Eine 5 mm dicke Stahlplatte ist bei 700°C auf der einen Seite einer hohen Kohlenstoffkonzentration ausgesetzt, auf der anderen einer niedrigeren. Die Kohlenstoffkonzentrationen an den Plattenoberflächen im Stahl betragen 8 kg/m³ und 2 kg/m³.

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

Aktivierungsenergie $Q = 75 \text{ kJ/mol}$

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

- Berechnen Sie den Diffusionsstrom J von Kohlenstoff durch die Stahlplatte.

Lösung

Da keine weiteren Angaben gemacht sind, wird davon ausgegangen, dass die Aufgabe geometrisch als eindimensionales Problem verstanden werden kann, die betrachtete Platte z.B. ein Ausschnitt aus einer sehr grossen Platte ist oder kugelförmig mit grossem Radius.

Erstes Fick'sches Gesetz für stationäre Diffusion:

$$\text{Diffusionsstromdichte} \quad j = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{75000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (700 + 273)\text{K}}\right) = 1.88 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\Delta c = 8 - 2 = 6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Diffusionsstromdichte} \quad j = 1.88 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{0.005 \text{ m}} = 2.26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$$\text{Diffusionsstrom} \quad J = j \cdot A = 2.26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}} \cdot A, \text{ wo } A \text{ die Fläche der Stahlplatte ist.}$$

(Anmerkung: Zahlenwerte sind fiktiv).

3 Homogenisierungsglühung

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

Für Walzbarren einer AlCu-Legierung werden bei einer Glüh­temperatur von 450 °C normalerweise 24 h für die Homogenisierung benötigt. Aufgrund eines Ofendefekts kann nur mehr mit 440 °C geg­löh­et werden. Wie gross ist die Glühzeit, wenn das gleiche Resultat bei der Homogenisierung erzielt werden soll?

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

Lösung (Randstrich) mit Varianten und Erklärungen

Für die beiden Fälle 1 und 2 mit den Temperaturen T_1 und T_2 gilt $D_1 \cdot t_1 = D_2 \cdot t_2$.
 (Dieser Zusammenhang wird nach der Berechnung der Glühzeit hergeleitet)

D ist durch die Arrheniusfunktion gegeben:

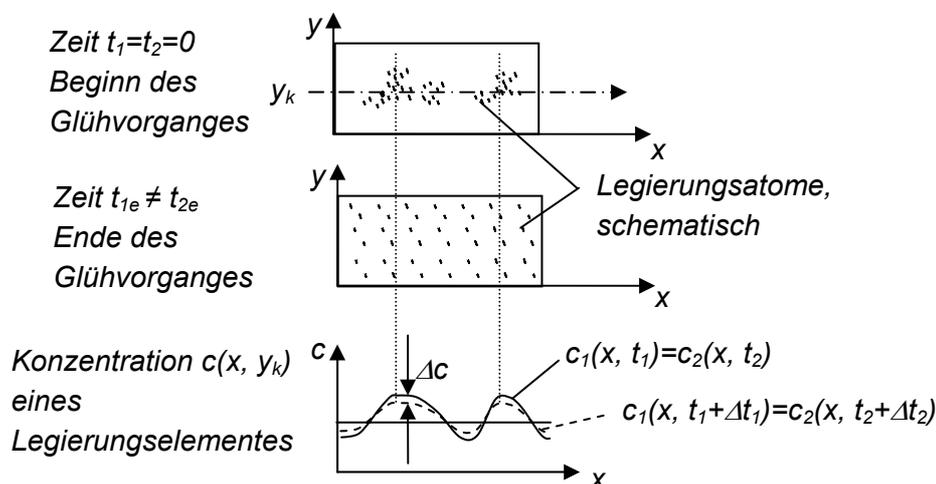
$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)$$

$$t_{2e} = t_{1e} \frac{D_1}{D_2} = t_{1e} \frac{\exp\left\{\frac{-Q}{RT_1}\right\}}{\exp\left\{\frac{-Q}{RT_2}\right\}} = t_{1e} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$= 24h \cdot \exp\left(\frac{-138000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol K}} \cdot \left(\frac{1}{450 + 273} - \frac{1}{440 + 273}\right)\right) = 33.1 h$$

Herleitung der Bedingung $D_1 \cdot t_1 = D_2 \cdot t_2$

Für die beiden Fälle bei $T_1 = 450 \text{ °C}$ und $T_2 = 440 \text{ °C}$ 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 , $c_1(x, y, z, t_1) = c_2(x, y, z, t_2)$.



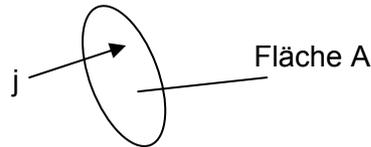
Dargestellt ist ein ebener Schnitt (x, y) durch einen Barren mit angedeuteter Verteilung eines Legierungselementes zu Beginn und am Ende des Glühvorganges. Darunter der Konzentrationsverlauf c entlang der Geraden $(x, y)_k$.

$c_1(x, \dots)$ 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 1: Erstes 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 ΔM_i gleich gross. Auf einen kleinen Zeitschritt bezogen:

$$\Delta M_1 = j_1 \cdot A \cdot \Delta t_1 = \Delta M_2 = j_2 \cdot A \cdot \Delta t_2 = -D_1 \cdot A \cdot \Delta t_1 \cdot \frac{\Delta c_1(t_1)}{\Delta x} = -D_2 \cdot A \cdot \Delta t_2 \cdot \frac{\Delta c_2(t_2)}{\Delta x}$$

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: Zweites 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 :

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

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

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

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

Variante 3: Zweites 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

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

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

4 Instationäre Diffusion

Ein Körper hat eine gleichmässige Anfangskonzentration des Legierungselementes A von c_0 . Zur Zeit $t=0$ bringen Sie ihn in Kontakt mit einer Atmosphäre von hohem A-Gehalt, welche an der Oberfläche im Material des Körpers die Konzentration c_S bewirkt. Nach der Zeit t_1 haben Sie in der Tiefe x_1 die Konzentration c_x erreicht. Der Körper kann näherungsweise als Halbraum betrachtet werden.

$$c_0 = 0.25 \text{ Gew.\% A}$$

$$x = 0.5 \text{ mm}$$

$$c_S = 1.20 \text{ Gew.\% A}$$

$$D = 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$c_x = 0.80 \text{ Gew.\% A}$$

$$D_0 = 3.39 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q = 133 \text{ kJ/mol}$$

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

1. Nach welcher Zeit t_2 haben Sie den Wert c_x in der doppelten Tiefe $x_2 = 2x_1$ erreicht, ausgedrückt durch t_1 ?
2. Wie gross ist die Zeit t_1 ?
3. Wie hoch war die Temperatur ϑ , unter welcher der Vorgang ablief?

Lösung:

Zweites Ficksches Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad \text{Lösung: } \frac{c_S - c_x}{c_S - c_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Frage 1: Da c_x konstant ist, auch das Argument von erf: $\frac{x_1}{\sqrt{t_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{t_2}} = \frac{2 \cdot x_1}{\sqrt{t_2}} \Rightarrow t_2 = 4 \cdot t_1$

Frage 2: Inverse der Fehlerfunktion auswerten:

$$t_1 = \frac{x_1^2}{4D \cdot \left[\text{erf}^{-1}\left(\frac{c_S - c_x}{c_S - c_0}\right)\right]^2} = \frac{0.0005^2 \text{ m}^2}{4 \cdot 1.6 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \left[\text{erf}^{-1}\left(\frac{1.2 - 0.8}{1.2 - 0.25}\right)\right]^2} = \frac{3906.25}{\left[\text{erf}^{-1}(0.42105)\right]^2}$$

$$\text{mit } \text{erf}^{-1}(0.42105) = 0.3 + (0.4 - 0.3) \cdot \frac{0.42105 - 0.3286}{0.4284 - 0.3286} = 0.3926$$

$$t_1 = \frac{3906.25}{[0.3926]^2} = 2.53 \cdot 10^4 \text{ s} = 7.04 \text{ h}$$

Frage 3: Arrheniusfunktion:

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

$$\Rightarrow T = \frac{-Q}{R \cdot \ln \frac{D}{D_0}} = \frac{-133000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{1.6 \cdot 10^{-11}}{3.39 \cdot 10^{-4}}} = 948 \text{ K} \Rightarrow \underline{\underline{\vartheta = 948 - 273 = 675^\circ \text{C}}}$$
