

Übung zur Vorlesung Materialwissenschaften

Prof. Peter Müller-Buschbaum, Lea Westphal, Ziyang Zhang, Doan Duy Ky Le

Übungsblatt 2

Lösung

Aufgabe 1 - Fehlstellen

a) Der Anteil der Leerstellen ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{N_V}{N} = \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

mit:

$$Q_v = 0,55 \text{ eV}, \quad k = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}, \quad T = 600 \text{ K}$$

Einsetzen:

$$\frac{N_V}{N} = \exp\left(-\frac{0,55}{8,62 \times 10^{-5} \cdot 600}\right) = \exp(-10,63) = 2,41 \times 10^{-5}$$

Ergebnis: Anteil der Leerstellen = $2,41 \times 10^{-5}$.

b) Die Anzahl der Gitterplätze N :

$$N = N_A \cdot \frac{\rho_{Al}}{A_{Al}} = 6,022 \times 10^{23} \cdot \frac{2,62}{26,98} = 5,85 \times 10^{22} \text{ Atom/cm}^3 = 5,85 \times 10^{28} \text{ Atom/m}^3$$

Dann:

$$\frac{N_V}{N} = \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \rightarrow Q_v = -kT \ln\left(\frac{N_V}{N}\right)$$

mit:

$$\ln\left(\frac{7,57 \times 10^{23} \frac{1}{\text{m}^3}}{5,85 \times 10^{28} \frac{1}{\text{m}^3}}\right) = \ln(1,29 \times 10^{-5}) = -11,26$$

und:

$$Q_v = -(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \cdot 773 \text{ K}) \cdot (-11,26) = 0,75 \text{ eV/Atom}$$

c) Bewertung der Struktur:

1. **Wahr:** Blau in Rot-reich und Rot in Blau-reich
2. **Falsch:** Beide Phasen haben den selben Leerstellenanteil.
3. **Falsch:** Es sind keine Zwischengitteratome zu sehen. Das sind Substitutionsatome.
4. **Wahr:** Nur eine Phasengrenze dargestellt.
5. **Falsch:** Nur eine Korngrenze (horizontal) in der rot-reichen Phase sichtbar.

Aufgabe 2: Mischkristalle

1. Austauschmischkristall:

Damit zwei Metalle vollständige Austauschmischkristalle bilden können, müssen die **Hume-Rothery-Regeln** erfüllt sein:

(a) **Atomradius:**

$$\left| \frac{r_1 - r_2}{r_1} \right| \leq 15\%$$

→ Der Unterschied der Atomradien sollte maximal **15%** betragen.

(b) **Kristallstruktur:**

→ Beide Metalle sollten die **gleiche Kristallstruktur** aufweisen (z. B. fcc, bcc, hcp).

(c) **Elektronegativität:**

→ Die Elektronegativitäten sollten **ähnlich** sein, um starke Bindungstendenzen (intermetallische Phasen) zu vermeiden.

(d) **Valenz:**

→ Metalle mit gleicher Valenz sind bevorzugt mischbar.

→ Metalle mit höherer Valenz lösen sich meist besser in solchen mit niedrigerer Valenz (nicht umgekehrt).

Erfüllt für: Ni, Pd und Pt; zusätzlich Fe und Co bei hohen T

2. Einlagerungsmischkristall:

Die Bildung stabiler **Einlagerungsmischkristalle** (interstitial solid solutions) ist an folgende Bedingungen geknüpft:

(a) **Atomgröße:**

Der Atomradius des Teilchens muss **kleiner als 59%** des Wirtsatomradius sein:

(b) **Elektronegativität:**

Die Elektronegativität von Wirt und Lösungspartner sollte **ähnlich** sein, um starke chemische Bindungen zu vermeiden.

(c) **Valenz:**

Idealerweise sollten beide Elemente die **gleiche Valenz** besitzen.

Je größer der Unterschied in der Valenz, desto geringer ist typischerweise die Löslichkeit.

Erfüllt für: C, H, O

Tabelle 1: Unterschiede zu Kupfer bezüglich Atomradius, Elektronegativität, Kristallstruktur und Valenz

Element	ΔR	$\Delta \chi$	Kristallstruktur	$\Delta \text{Valenz zu Cu (+1)}$
Cu	0	0,00	fcc	0
C	-0,0568	+0,65	–	+3
H	-0,0818	+0,30	–	0
O	-0,0678	+0,54	–	+1
Ag	+0,0167	0,00	fcc	0
Al	+0,0153	-0,40	fcc	+2
Co	-0,0025	-0,10	hcp \rightarrow fcc (T \uparrow)	+1
Cr	-0,0029	-0,30	bcc	+1
Fe	-0,0037	-0,10	bcc \rightarrow fcc (T \uparrow)	+1
Ni	-0,0032	-0,10	fcc	+1
Pd	+0,0098	+0,30	fcc	0
Pt	+0,0109	+0,30	fcc	+1
Zn	+0,0054	-0,30	hcp	+1

Hinweis: Für die Hume-Rothery-Regeln interessiert uns aber diejenige Valenz, die sich im metallischen Zustand und speziell bei der Legierungsbildung mit Kupfer auswirkt – also die Zahl der frei beweglichen Valenzelektronen pro Atom.

Aufgabe 3: Stationäre Diffusion

Gegeben:

$$D = 6,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}, \quad J = 1,2 \times 10^{-7} \text{ kg}/\text{m}^2\text{s}, \quad C_s = 4,0 \text{ kg}/\text{m}^3, \quad C_x = 2,0 \text{ kg}/\text{m}^3$$

Erstes Fick'sches Gesetz:

$$J = -D \frac{C_s - C_x}{x}$$

umstellen nach x :

$$x = D \frac{C_s - C_x}{J}$$

Einsetzen:

$$x = 6,0 \times 10^{-11} \cdot \frac{4,0 - 2,0}{1,2 \times 10^{-7}}$$

$$x = 6,0 \times 10^{-11} \cdot \frac{2,0}{1,2 \times 10^{-7}} = 6,0 \times 10^{-11} \cdot 1,67 \times 10^7 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m} = 1,0 \text{ mm}$$

Ergebnis: Tiefe $x = 1,0 \text{ mm}$.

Aufgabe 4: Nichtstationäre Diffusion

a) Berechnung der Zeit für eine Zielkonzentration in 2 mm Tiefe

Gegeben:

- $C_s = 1,30 \text{ ‰}$, $C_0 = 0,20 \text{ ‰}$, $C_x = 0,45 \text{ ‰}$
- $x = 2,0 \text{ mm} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
- $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 148\,000 \text{ J/mol}$
- $T = 1273 \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

Die Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes für einen halbinendlichen Körper lautet:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Einsetzen ergibt:

$$\frac{0,45 - 0,20}{1,30 - 0,20} = 0,227 \Rightarrow \operatorname{erf}(z) = 0,773$$

Interpolation aus der Fehlerfunktionstabelle:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(0,850) &= 0,7707, \quad \operatorname{erf}(0,900) = 0,7970 \\ z &= 0,850 + \frac{0,773 - 0,7707}{0,7970 - 0,7707} \cdot (0,900 - 0,850) \approx 0,854 \end{aligned}$$

Berechnung von D :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = 2,3 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{148000}{8,314 \cdot 1273}\right) \approx 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Berechnung der Zeit t :

$$t = \left(\frac{x}{2z\sqrt{D}}\right)^2 = \left(\frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,854 \cdot \sqrt{1,93 \cdot 10^{-5}}}\right)^2 \approx 7,1 \cdot 10^4 \text{ s} = \boxed{19,72 \text{ h}}$$

b) Zeitskalierung auf 5 mm Tiefe:

Da T konstant ist, gilt:

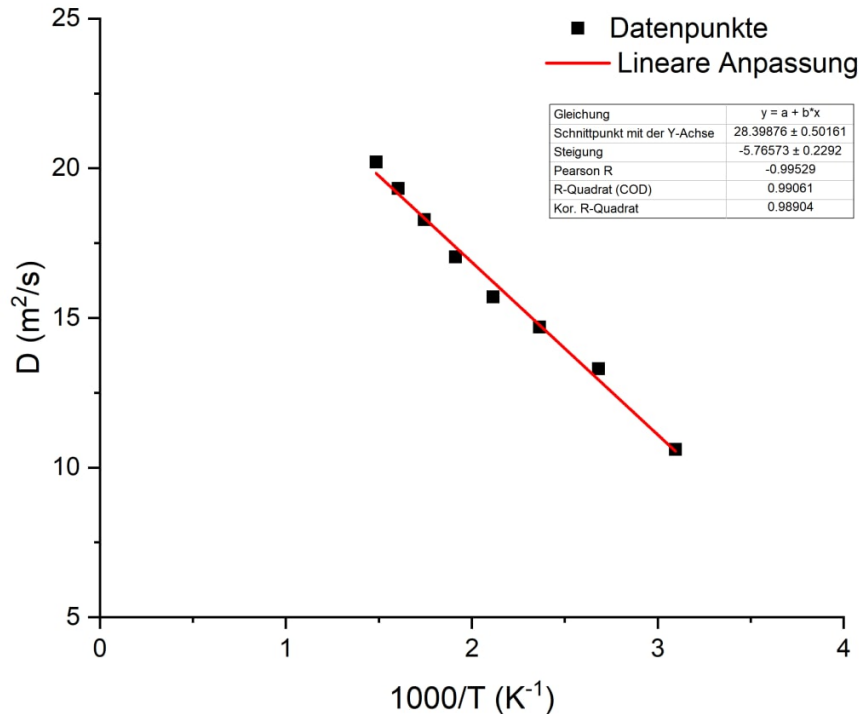
$$\frac{x^2}{t} = \text{const.} \Rightarrow \frac{x_1^2}{t_1} = \frac{x_2^2}{t_2}$$

Einsetzen:

$$x_1 = 2,5 \text{ mm}, \quad t_1 = 10 \text{ h}, \quad x_2 = 5,0 \text{ mm}$$

$$t_2 = t_1 \cdot \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2 = 10 \text{ h} \cdot \left(\frac{5,0}{2,5}\right)^2 = 10 \cdot 4 = \boxed{40 \text{ h}}$$

Aufgabe 5: Aktivierungsenergie



- Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion folgt der *Arrhenius-Gleichung*:

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

- Zur graphischen Auswertung wird die Gleichung logarithmiert:

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

- Dies entspricht einer linearen Funktion:

$$y = m \cdot x + t, \quad \text{mit } y = \ln(D), \quad x = \frac{1000}{T}$$

- Die Verwendung von $\frac{1000}{T}$ ist Konvention:
 - Einheitlichere Skalierung der x-Achse
 - Bessere Lesbarkeit bei Temperaturen im Bereich 300–1500K
 - Übliche Darstellung in Literatur und Technik
- Aus dem Plot ergibt sich eine Steigung $m = -5,7657$

- Zusammenhang zur Aktivierungsenergie:

$$m = -\frac{Q_D}{2,3 \cdot R}$$

→ Umstellen nach Q_D :

$$Q_D = -m \cdot 2,3 \cdot R \cdot 1000$$

- Einsetzen der Werte:

$$Q_D = 5,7657 \cdot 2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000 \approx \boxed{110 \text{ kJ/mol}}$$