

# 1

## Einleitung

Wie Ihnen aus der Physik und aus der Chemie bekannt ist, können Stoffe im Allgemeinen und Metalle im Besonderen in verschiedenen Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) auftreten. Insbesondere im festen Zustand reicht der Aggregatzustand zur Beschreibung der Struktur des Werkstoffs nicht aus, da unterschiedliche Zustandsformen parallel vorliegen können. Deshalb ist es notwendig, den Begriff der Phase einzuführen. Eine Phase ist eine Zustandsform eines Stoffes, in der Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften eines Stoffes unter Gleichgewichtsbedingungen konstant sind. Sie ist ein in sich homogener Bestandteil eines Systems. Sollten im festen Zustand in einem Stoff mehrere feste Phasen nebeneinander auftreten, dann liegen Kristallite mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und kristalliner Struktur nebeneinander vor. Die unterschiedlichen Phasen werden durch Phasengrenzflächen voneinander getrennt. Je nachdem, welche Phasen in einem Stoffsystem auftreten, wie groß die Phasenbestandteile (Kristallite) sind und wie diese verteilt sind, werden die Eigenschaften des Stoffes beeinflusst.

Eine Phasenumwandlung ist nur möglich, wenn sich die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und/oder Zusammensetzung der Legierung verändern. Aufgabe der thermischen Analyse ist es, Phasenumwandlungen zu untersuchen und Zustandsdiagramme aufzustellen. Die Ursache für eine Phasenumwandlung liegt im Bestreben des Stoffes, ein Minimum der freien Enthalpie zu erreichen. Wird beispielsweise eine metallische Schmelze abgekühlt und die Kristallisation beginnt, wird dadurch ein Zustand niedrigerer freier Enthalpie erreicht. Es wird Kristallisationswärme frei. Bei der thermischen Analyse werden während der Abkühlung die Temperatur und die Zeit gemessen. Die frei werdende Kristallisationswärme führt zu einer Unstetigkeitsstelle im Temperatur-Zeit-Verlauf. Bei reinen Stoffen wird ein Haltepunkt und bei vielen Legierungen ein Knickpunkt registriert. Solche Halte- und Knickpunkte im Temperatur-Zeit-Verlauf können eindeutig einer beginnenden oder abgeschlossenen Phasenumwandlung zugeordnet werden.

Legierungen sind Stoffsysteme, die aus mindestens zwei Komponenten bestehen und überwiegend metallischen Charakter haben. Eine Komponente kann dabei ein reines chemisches Element (z. B. ein Metall) oder aber eine chemische Verbindung bzw. intermetallische Phase (z. B. Carbide, Nitride) sein. Wird einer geschmolzenen Legierung aus Blei und Zinn von außen mehr Blei zugegeben, ändert sich die Konzentration der Legierung. Das hat eine Änderung der Phasenumwandlung zur Folge, sodass die Kristallisation der Legierung bei höheren oder tieferen Temperaturen beginnt. Die bei der Kristallisation gebildeten festen Phasen können veränderte Eigenschaften (Gitterparameter, mechanische Eigenschaften) zeigen oder es können in Abhängigkeit vom Stoffsystem andere Phasen gebildet werden. Zustandsdiagramme geben Auskunft, welche Phasen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung (= Konzentration) und der Temperatur im Stoffsystem auftreten. Der Druck als weitere Zustandsgröße hat ebenfalls Einfluss auf die Phasenbildung, wird aber häufig konstant gehalten (Normaldruck = 101,3 kPa). Im Praktikum wird gezeigt, wie mit der thermischen

Analyse Zustandsdiagramme aufgestellt werden und wie Temperatur-Zeit-Verläufe bei der Abkühlung zu interpretieren sind.

Aus den Zustandsdiagrammen können Gießer ablesen, welche Temperaturen zum Schmelzen einer Legierung notwendig sind. Da die Eigenschaften einer Legierung von den Phasen und der Zusammenfügung der Phasen und Phasengemische abhängen, lassen sich aus den Zustandsdiagrammen auch Rückschlüsse auf die Stoffeigenschaften ziehen. Nicht zuletzt muss berücksichtigt werden, dass Wärmebehandlungsverfahren gezielt Phasenumwandlungen ausnutzen. Das Verständnis der Zustandsdiagramme ist deshalb entscheidende Grundlage für die Festlegung des Temperatur-Zeit-Regimes bei den meisten Wärmebehandlungsverfahren (z. B. Ausscheidungshärten von aushärtbaren Aluminiumlegierungen; Härten und Normalglühen bei Stählen).

# 2

## Ziel des Praktikums

Unter thermischer Analyse versteht man ein Messverfahren, das aufgrund von Temperatur-Zeit-Verläufen bei der Abkühlung oder Erwärmung Rückschlüsse auf Zustandsänderungen von Metallen/Legierungen erlaubt. Die thermische Analyse ermöglicht das Aufstellen von Zustandsdiagrammen. Am Beispiel des Legierungssystems Pb – Sn, soll gezeigt werden, wie ein Zustandsdiagramm entsteht.

Ziel des Praktikums ist es, die Kenntnisse über Zustandsdiagramme und Phasenumwandlungen zu festigen. Durch Anwendung der Hebelbeziehung sollen die Phasenanteile in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Legierung und der Temperatur ermittelt werden. Metallographische Untersuchungen an den einzelnen Legierungen sollen den komplexen Zusammenhang von Erstarrungsvorgängen und dem entstehenden Gefüge unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung der Legierung verdeutlichen.

# 3

## Theoretische Voraussetzungen

Für das Praktikum sind Vorkenntnisse erforderlich, die mithilfe von Lehrunterlagen oder von Fachliteratur überprüft werden können. Um Ihnen die Vorbereitung zu erleichtern, wird in Klammern das betreffende Kapitel aus

Seidel, W. W.; Hahn, E: Werkstofftechnik. – 11. Auflage (2018) – Carl Hanser Verlag München angegeben.

Überprüfen Sie Ihr Wissen zu folgenden Punkten:

- Kristallgitter von Metallen, Gittermerkmale (1.1.2)
- Gitterbaufehler (1.1.2.3)
- Zusammenhang von Gitter und Eigenschaften (1.1.2.4)
- Diffusion (1.4.2)
- Kristallisation (1.3.3)

# 4

## Grundlagen

### ■ 4.1 Phasenumwandlungen

Wie bereits im Kapitel 1 ausgeführt, liegt die Ursache für eine Phasenumwandlung im Bestreben eines Stoffes einen Zustand niedriger freier Enthalpie zu erreichen. Gibt es bei einer bestimmten Temperatur  $T$ , einem Druck  $p$  und der vorgegebenen Konzentration  $c$  einen Zustand, der eine geringere freie Enthalpie aufweist, ist eine Phasenumwandlung möglich.

Die freie Enthalpie  $G$  ist eine thermodynamische Größe und ist wie folgt definiert:

$$G = H - T \cdot S \quad (1)$$

$G$  freie Enthalpie

$H$  Enthalpie

$T$  Temperatur

$S$  Entropie

In diese Gleichung geht zunächst die Enthalpie  $H$  als Summe der inneren Energie  $U$  (Gesamtheit von thermischer und chemischer Energie, also Bindungsenergie der Teilchen und Bewegungs-, Rotations- und Schwingungsenergie einschließlich der Energie der Elektronen) und der Volumenarbeit ein:

$$H = U + p \cdot V \quad (2)$$

$U$  innere Energie

$p$  Druck

$V$  Volumen

$p \cdot V$  Volumenarbeit

Die Enthalpie  $H$  ist eine energetische Größe, die vereinfacht als Wärmehalt des Systems aufgefasst werden kann, die mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die Entropie  $S$ , die ebenfalls in die freie Enthalpie  $G$  eingeht, ist ein Maß für den Ordnungszustand im System. Ein stoffliches System strebt nicht nur einen energiearmen Zustand an, sondern auch einen Zustand mit möglichst geringem Ordnungsgrad. Ein geordneter Zustand, wie er im Kristall vorliegt, ist unwahrscheinlicher als ein Zustand mit geringer Ordnung (Schmelze). Mit zunehmender Temperatur bewegen sich die Teilchen/Moleküle stärker und schneller, der Ordnungsgrad nimmt ab, wodurch die Entropie ansteigt. Aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass die freie Enthalpie  $G$  einer Phase nicht konstant ist. Allein weil sich durch eine höhere oder niedrigere Temperatur die Bewegungsenergie der Teilchen und auch der Ordnungsgrad im Stoffsystem ändert, muss sich auch die freie Enthalpie mit der Temperatur ändern (Bild 1). Der Anstieg der freien Enthalpie über der Temperatur verläuft für jede Phase charakteristisch.

Bei einer Betrachtung des Phasenübergangs von flüssig nach fest genügt es, bei einer konkreten Temperatur die Differenz der freien Enthalpie  $\Delta G$  zwischen den Phasen zu untersuchen. Als Ausgangspunkt liegt ein reines Metall im geschmolzenen Zustand vor (Bild 1). Die