

Werkstofftechnik I

Aufbau mehrphasiger Werkstoffe

Verfasser:

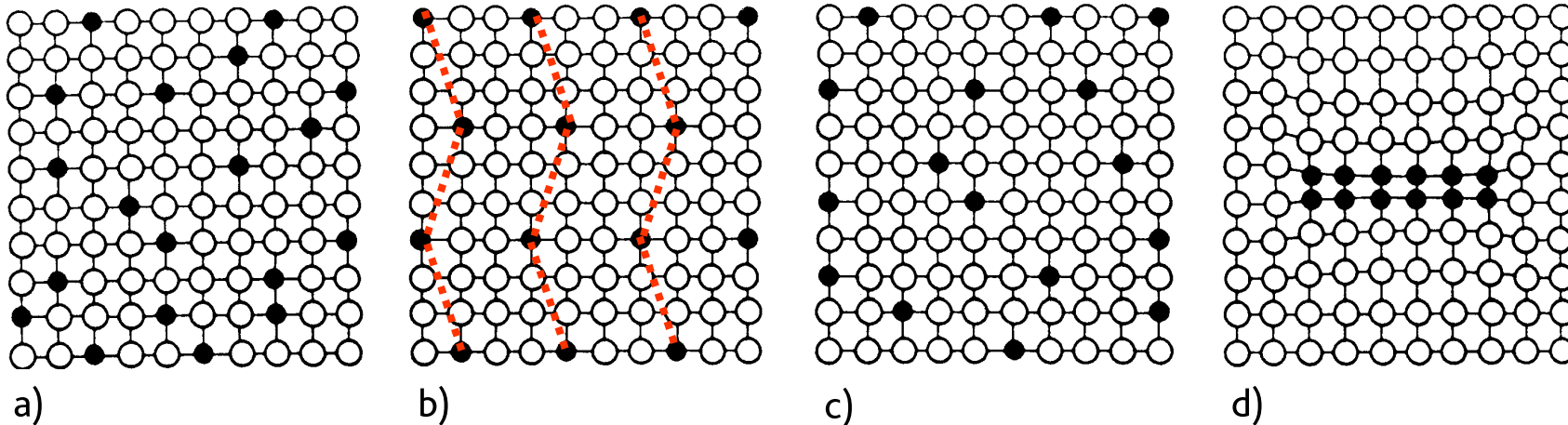
Prof. Dr.-Ing. Hans-Jürgen Christ

Datum:

Agenda

- Einleitung
- Werkstoffprüfung
- Metallographie
- Aufbau von Werkstoffen
- Mechanische Eigenschaften
- **Aufbau mehrphasiger Werkstoffe**
 - Grundbegriffe
 - Zweikomponentensysteme (Binäre Systeme)
 - Dreikomponentensysteme (Ternäre Systeme)
- Grundlagen der Wärmebehandlung

Feste Lösungen = Mischkristall



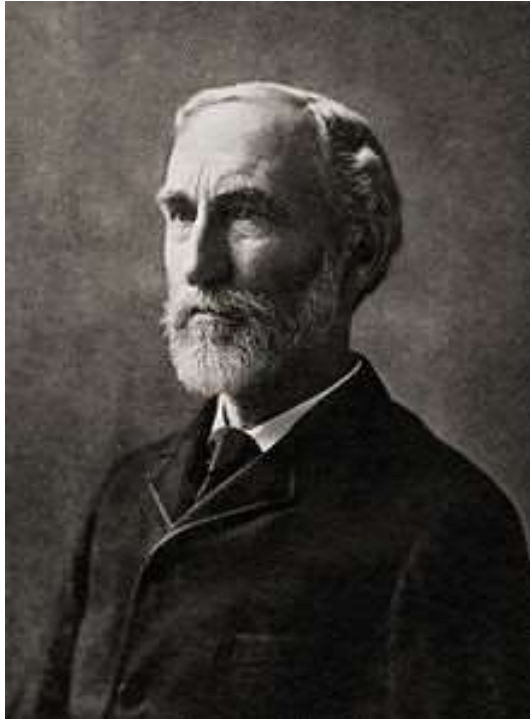
- a) Wenn die Bindungskräfte der A- und B-Atome im Kristallgitter gleich sind, werden die B-Atome gleichmäßig (statistisch) verteilt.
- b) Wenn bei bestimmten Zusammensetzungen nur ganz bestimmte Gitterpositionen besetzt werden, spricht man von Fernordnung.
- c) Sind bestimmte Nachbarschaften bevorzugt (z.B. zur Vermeidung großer Gitterverzerrungen), ergibt sich eine Nahordnung.
- d) Eine Entmischung, verbunden mit dem Übergang einphasig → zweiphasig, ergibt sich, wenn sich die Fremdatome B in der Nachbarschaft der Basisatome A „nicht wohl fühlen“.

Intermediäre Kristalle

- Diese bilden sich, wenn zwischen den Atomen anziehende Kräfte vorhanden sind, die neben der metallischen Bindung noch einen anderen Bindungscharakter aufweisen (z.B. kovalent). Es entstehen Verbindungen mit mehr oder weniger fester Stöchiometrie.

- Wichtige Gruppen:
 - Intermetallische Verbindungen (z.B. NiAl, TiAl)
 - Interstitielle Phasen (Karbide, Nitride)

Wie viele Phasen liegen vor?



Josiah Willard Gibbs
1839-1903
Yale-Univ., New Haven

Antwort auf diese Frage gibt die
Phasenregel nach Gibbs:

$$F = K - P + 2$$

Dabei ist:

- F:** die Anzahl der Freiheitsgrade
- K:** die Anzahl der
Komponenten (Elemente)
- P:** die Anzahl der Phasen

Unter dem Begriff Freiheitsgrad versteht man die Zahl der Zustandsgrößen (Temperatur T , Druck p , Konzentration c), die unabhängig voneinander geändert werden können, ohne dass sich dabei die Anzahl der Phasen ändert.

Welcher Zustand ist stabil?

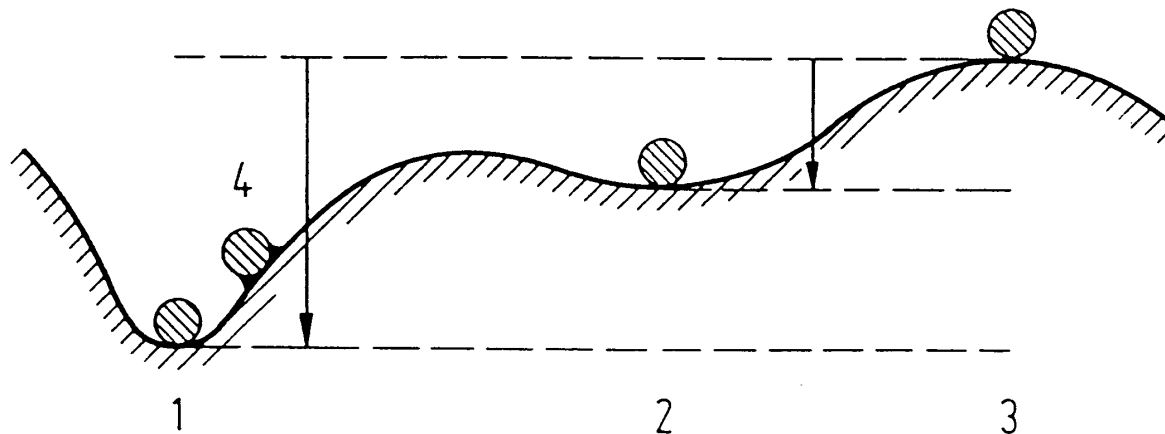
- Werkstoffe können in verschiedenen Zuständen vorliegen!
- Beispiele:
 - Kohlenstoff kann die festen Zustände Graphit und Diamant bilden
 - Eisen kann in den Kristallgittern kfz (γ -Fe) und krz (α -Fe) vorliegen
- Zustände unterscheiden sich hinsichtlich ihres Energieinhaltes. Grundsätzlich sollte immer der Zustand stabiler sein, dessen Energieinhalt geringer ist.

Streben nach einem Minimum der Energie

Welcher Zustand ist stabil?

Beispiel: Ein Stein versucht im Gravitationsfeld seine potentielle Energie zu minimieren.

- Position 1 definiert das **stabile Gleichgewicht**.
- In der Position 2 liegt zwar auch ein Minimum der Energie vor. Durch eine ausreichend große Auslenkung aus dieser Position kann aber die Energie weiter abgesenkt werden. Position 2 stellt ein **metastabiles Gleichgewicht** dar.
- In der Position 3 reicht bereits die geringste Schwankung, um eine Energieerniedrigung zu erzielen. Es handelt sich um ein **labiles (oder instabiles) Gleichgewicht**.
- Position 4 beschreibt einen eingefrorenen Zustand.



Welche Größe bestimmt die Stabilität eines Werkstoffes?

- Als Stabilitätsmaß für Werkstoffzustände (bei konstantem Druck) dient die **Gibbssche freie Enthalpie G** .
 - Von zwei Zuständen ist immer derjenige stabiler, der mit einem kleineren G verbunden ist.
 - Umwandlungen laufen nur dann freiwillig ab, wenn dadurch G erniedrigt wird.
 - Der **thermodynamische Gleichgewichtszustand** ist durch ein Minimum von G charakterisiert.
- Um einen energetisch günstigeren Zustand einzustellen, bedarf es einer ausreichenden Beweglichkeit. Diese bestimmt die **Kinetik** eines Vorganges. Gerade bei Reaktionen im festen Zustand ist die Kinetik oft so behindert (d.h. die Geschwindigkeit gering), dass ein Vorgang nicht oder nur sehr langsam ablaufen kann und somit der stabilste Zustand nicht erreicht wird.

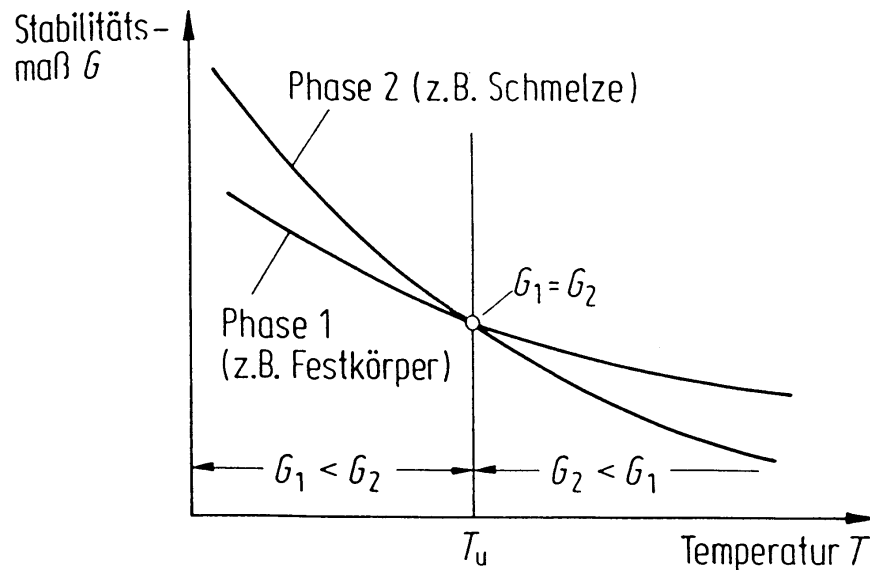
Gibbsche freie Enthalpie

Für die Gibbsche freie Enthalpie G gilt:

$$G = H - TS$$

Dabei ist:

- H : Enthalpie (Eine Enthalpieänderung entspricht bei konstantem Druck der Wärmeänderung $dH = dQ$).
- S : Entropie (grob: Maß für die Unordnung, je höher die Unordnung, um so größer ist S und um so niedriger ist G)



Anwendung von G zur Beschreibung der Erstarrung eines Reinstoffes

Beispiel: Durchmischung von Gasen,
Bildung von Leerstellen

Konzentrationsmaße

Atomare Konzentration x_i (Molenbruch, Atom%): Entspricht der Anzahl der Atome eines Elementes i bezogen auf die Gesamtzahl der Atome (alternativ: Stoffmenge des Elementes i bezogen auf die Gesamtstoffmenge in mol):

$$x_i = \frac{\text{Zahl der } i - \text{Atome}}{\text{Gesamtatomzahl}}$$

Beispiel: $x_i = 0,3 = 30 \text{ Atom\%}$, d.h. von 100 Atomen sind 30 vom Element i

Masseanteil c_i (Masse%): Entspricht dem massemäßigen Anteil eines Elementes i bezogen auf die Gesamtmasse:

$$c_i = \frac{\text{Masse der } i - \text{Atome}}{\text{Gesamtmasse}} \cdot 100 \text{ Masse\%}$$

Umrechnung

Mit $n_A = (n_A + n_B) \cdot x_A$ und $n_B = (n_A + n_B) \cdot x_B$ folgt

$x_A \rightarrow c_A$:

$$c_A = \frac{A_A \cdot n_A}{A_A \cdot n_A + A_B \cdot n_B} = \frac{A_A \cdot x_A}{A_A \cdot x_A + A_B \cdot x_B}$$

Bezug: 1 Mol Gesamtmenge

Mit $n_A = (m_A + m_B) \cdot c_A / A_A$ und $n_B = (m_A + m_B) \cdot c_B / A_B$ folgt

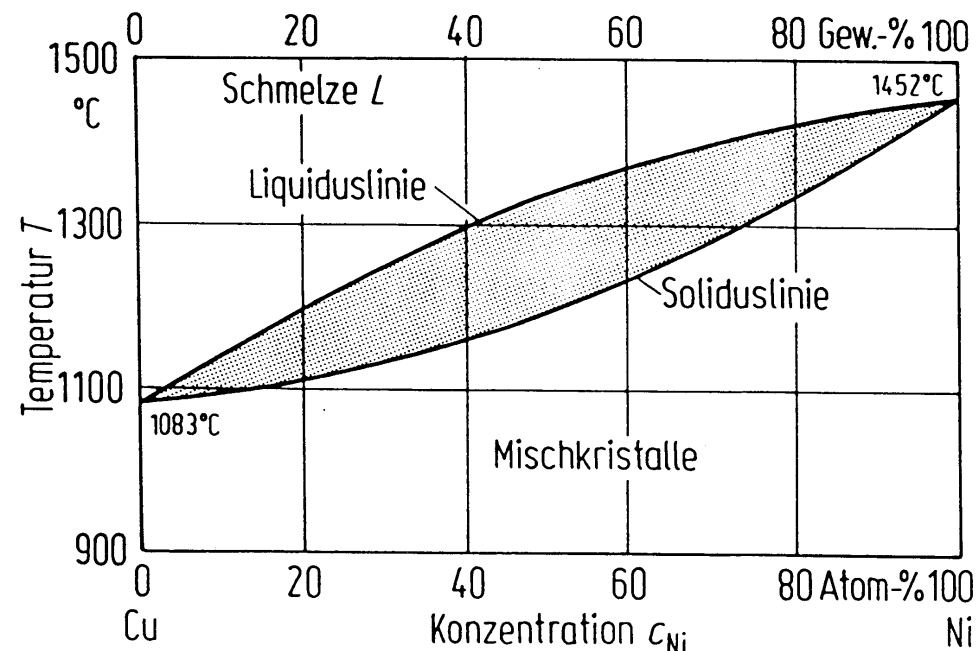
$c_A \rightarrow x_A$:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{c_A / A_A}{c_A / A_A + c_B / A_B}$$

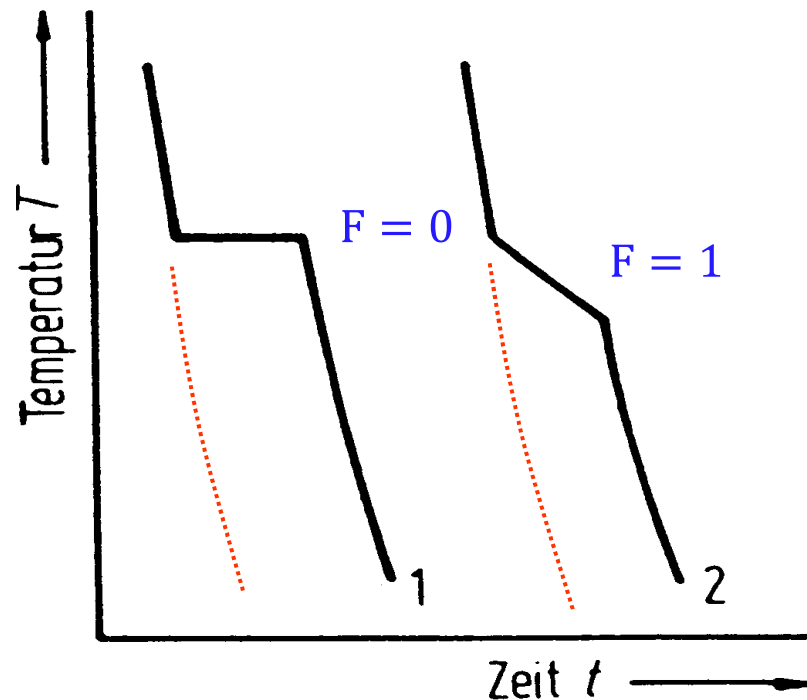
Bezug: 100g Gesamtmenge

Ermittlung von Zustandsdiagrammen

- Das Zustandsdiagramm ist eine Art "Landkarte", in der eingetragen ist, welcher Zustand bei gegebener Gesamtzusammensetzung oder Konzentration (x-Achse) und Temperatur (y-Achse) stabil ist.
- Experimentell werden meist die Phasengrenzlinien ermittelt, welche die Existenzgrenze einer bestimmten Phase definieren. Bei Durchlaufen dieser Linien ergeben sich Zustandsänderungen (Umwandlungen), welche mit Eigenschaftsänderungen gekoppelt sind.



Thermische Analyse



Die Temperatur $T(t)$ der abkühlenden Legierung wird in Abhängigkeit von der Zeit t gemessen. Ohne Umwandlung erfolgt die Abkühlung nach dem Newtonschen Abkühlgesetz:

$$T(t) = T_{\text{Umgebung}} + (T_{\text{Anfang}} - T_{\text{Umgebung}}) \cdot e^{-t/\tau}$$

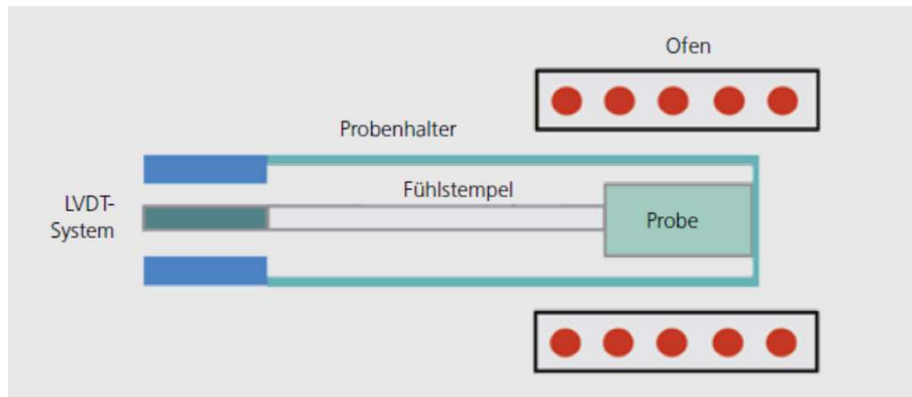
mit

τ : Zeitkonstante
 T_{Umgebung} : Umgebungstemperatur in K
 T_{Anfang} : Temperatur der Probe zu Anfang ($t=0$)

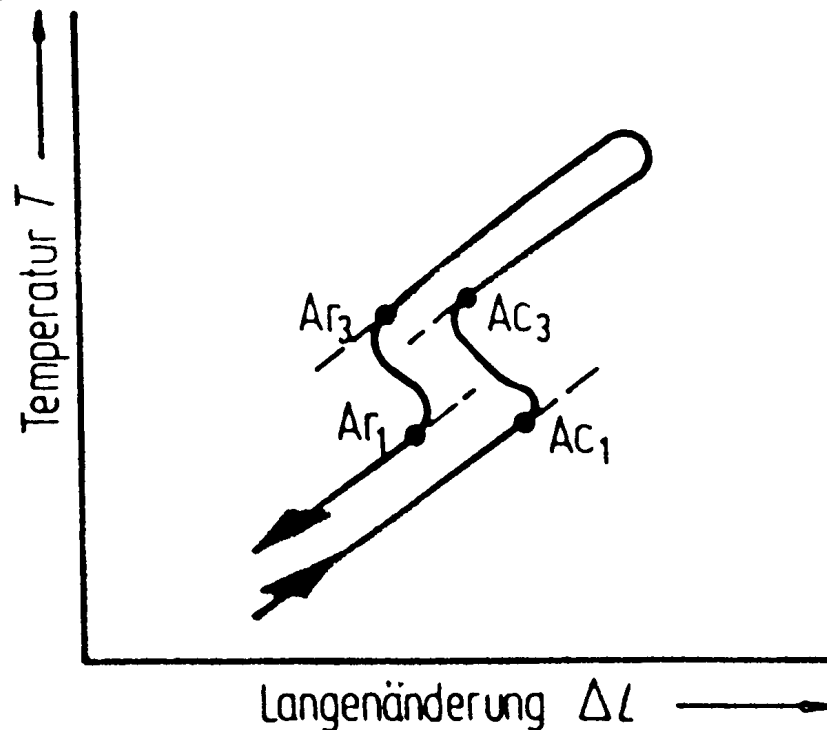
Umwandlungen sind (bei konstantem Druck p) zu erkennen anhand von:

- Haltepunkten (siehe Gibbssche Phasenregel: 3 beteiligte Phasen im Zweistoffsystem oder 2 Phasen im Einstoffsystem);
- Knickpunkte (d.h. 2 Phasen sind im Zweistoffsystem beteiligt).

Dilatometrie



Quelle: Internet, www.netsch.com



Die bei der Phasenumwandlung und Temperaturänderung auftretende Längenänderung wird gemessen.

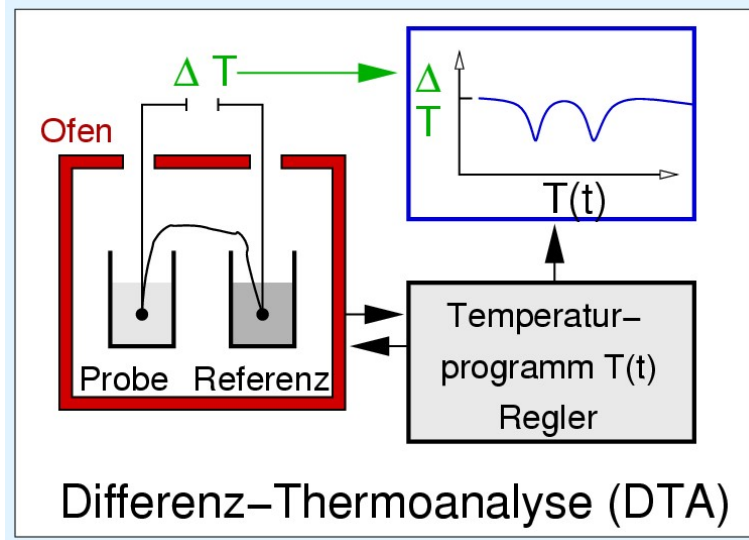
Aufbau:

- Wärmequelle, z.B. ein Ofen
- Längenmessung, z.B. mit Hilfe eines Plattenkondensators (Kapazitätsdilatometer) oder einer Schubstange mit Wegaufnehmer (Schubstangen-Dilatometer)

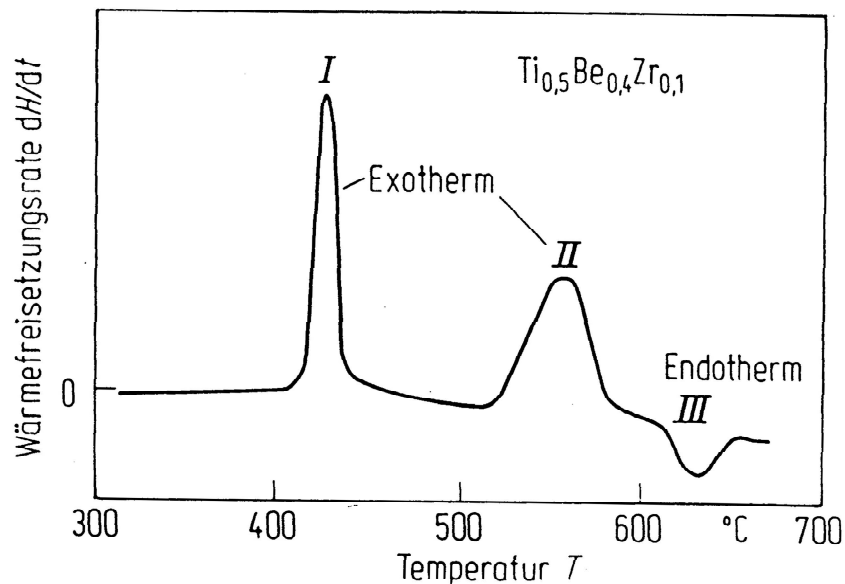
Beispiel: Dilatometerkurve einer Fe-C-Legierung

- Wärmeausdehnungskoeffizient
- Nachweis von Gefügeänderungen

Differentialthermoanalyse (DTA)



Quelle: Internet, <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de>



Gemessen wird die Temperaturdifferenz während des Aufheizens oder des Abkühlens zwischen zwei Proben, von der nur eine die interessierenden Umwandlungen durchläuft. Die Temperatur wird an beiden Tiegel (Probe und Referenz) gemessen und die Differenz aufgezeichnet.

Umwandlungen führen zur

1. Energieabgabe (exotherm) oder
2. Energieaufnahme (endotherm).

Beispiel: Kristallisation in zwei Stufen (I und II), Umwandlung in eine andere Kristallstruktur (III)

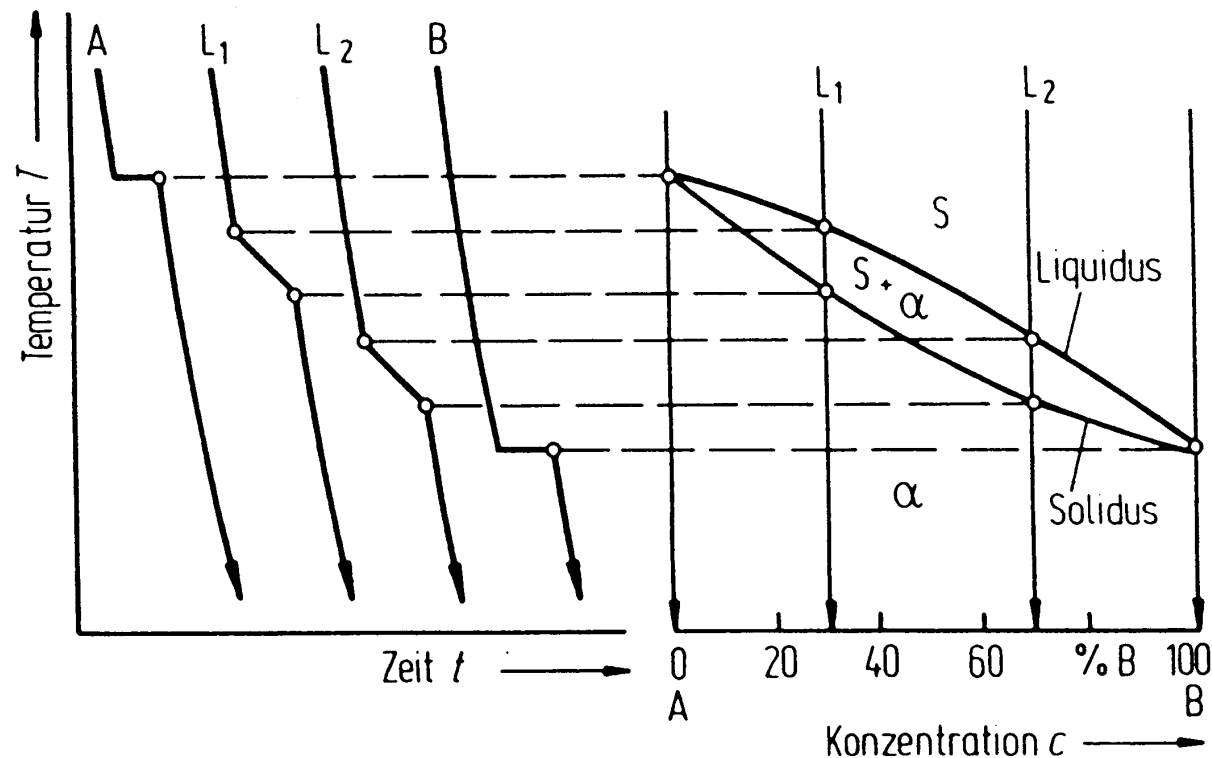
Anwendung: Charakterisierung von Pharmazeutika, Lebensmitteln, Chemikalien und anorganischen Substanzen

Anwendung

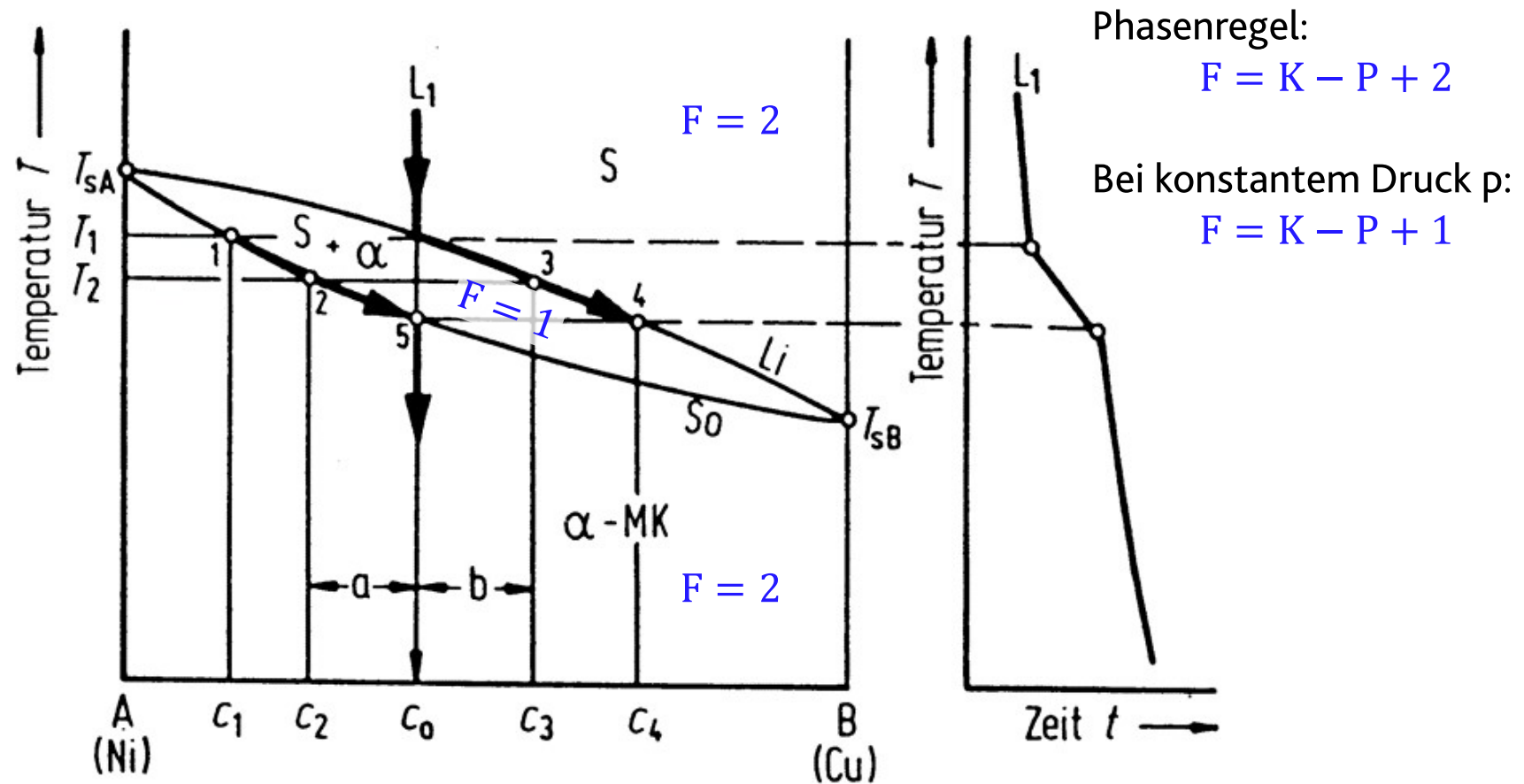
Ermittlung eines einfachen Zustandsdiagramms mit Hilfe von Abkühlkurven.

Für reines A oder reines B gilt: $F = 2 - P$

Für eine Mischung aus A und B gilt: $F = 3 - P$

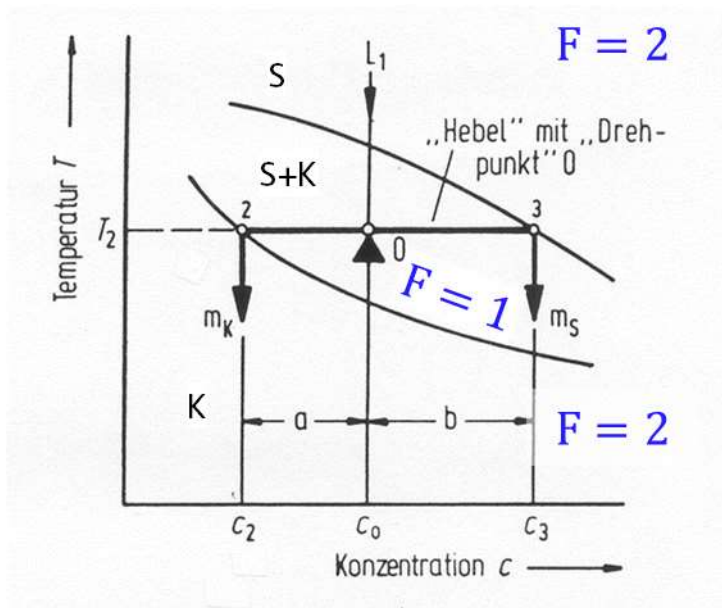


Vollständige Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand



Hinweis: Während des Durchlaufens des Zweiphasengebietes bei der Abkühlung verändern sich die Konzentrationen und Mengenanteile in Schmelze und Mischkristall. Hierzu ist insbesondere im festen Zustand ausreichend Zeit erforderlich.

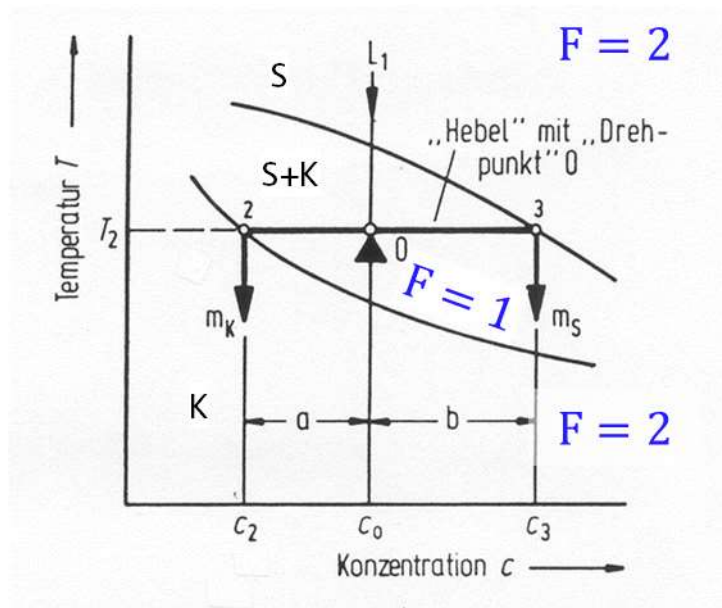
Das Hebelgesetz I



$$c_0 = \frac{m_B}{m} ; c_2 = \frac{m_{B,2}}{m_K} ; c_3 = \frac{m_{B,3}}{m_S}$$

- Im Zustandsdiagramm liegen Einphasengebiete und Zweiphasengebiete vor.
- Die Zusammensetzung jeder Einzelphase ist durch den Konzentrationswert auf der jeweiligen Phasengrenzlinie bei der betrachteten Temperatur direkt ablesbar.
- Die Massenanteile der in einem Zweiphasengebiet vorhandenen Phasen lassen sich für jeden Punkt (d.h. für vorgegebene integrale Zusammensetzung und bekannte Temperatur) eindeutig ermitteln.

Das Hebelgesetz II



- Die Massen m_K und m_S der Einzelphasen ergeben die Gesamtmasse m :

$$m_K + m_S = m$$

- Der Masseanteil der Elemente A und B bleibt im Zweiphasengebiet erhalten:

$$m_K \cdot c_2 + m_S \cdot c_3 = m \cdot c_0$$

Einsetzen für m führt auf:

$$m_K c_2 + m_S c_3 = (m_K + m_S) c_0$$

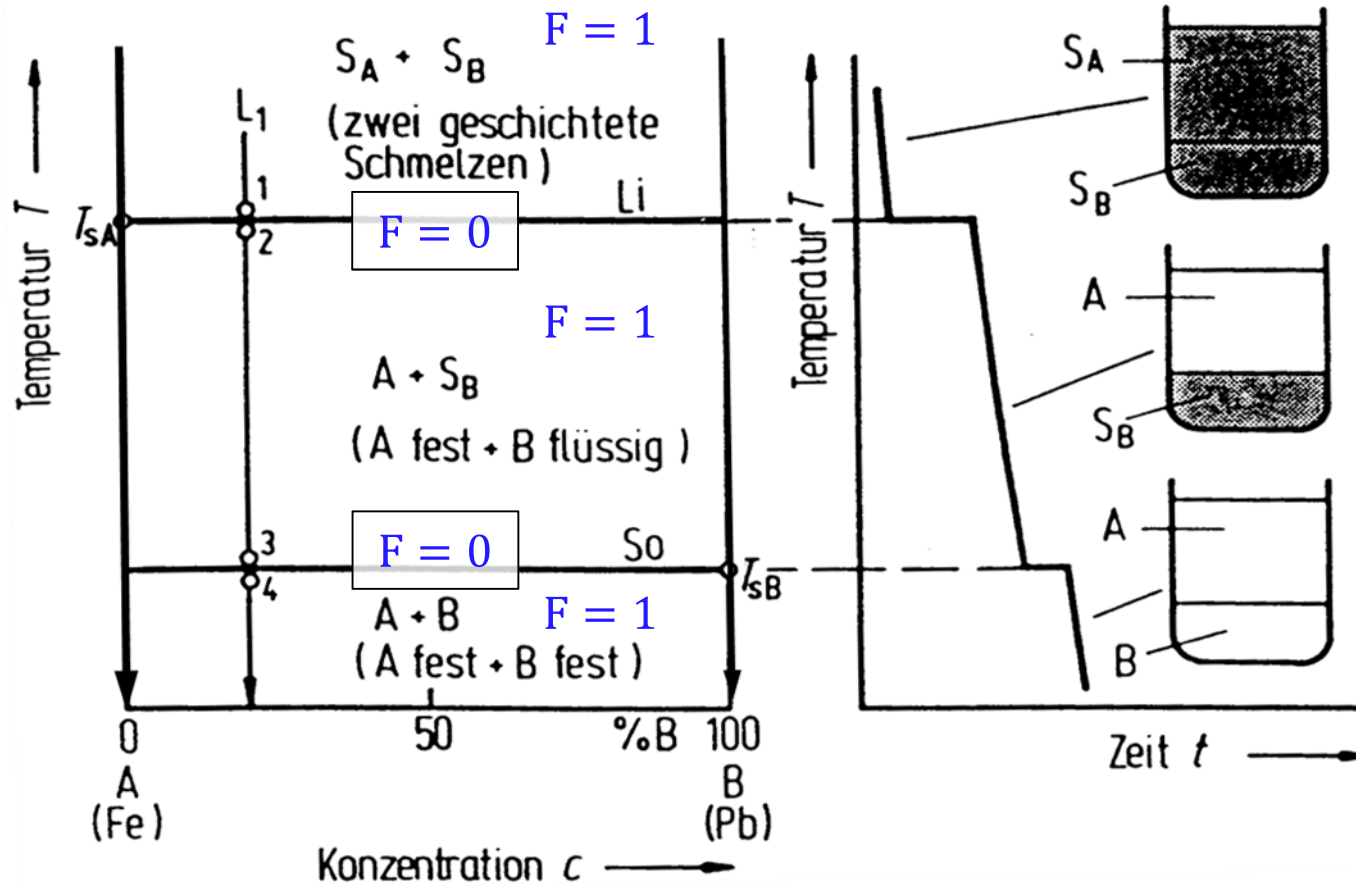
$$m_S (c_3 - c_0) = m_K (c_0 - c_2)$$

$$c_0 = \frac{m_B}{m} ; c_2 = \frac{m_{B,2}}{m_K} ; c_3 = \frac{m_{B,3}}{m_S}$$

$$m_S \cdot b = m_K \cdot a$$

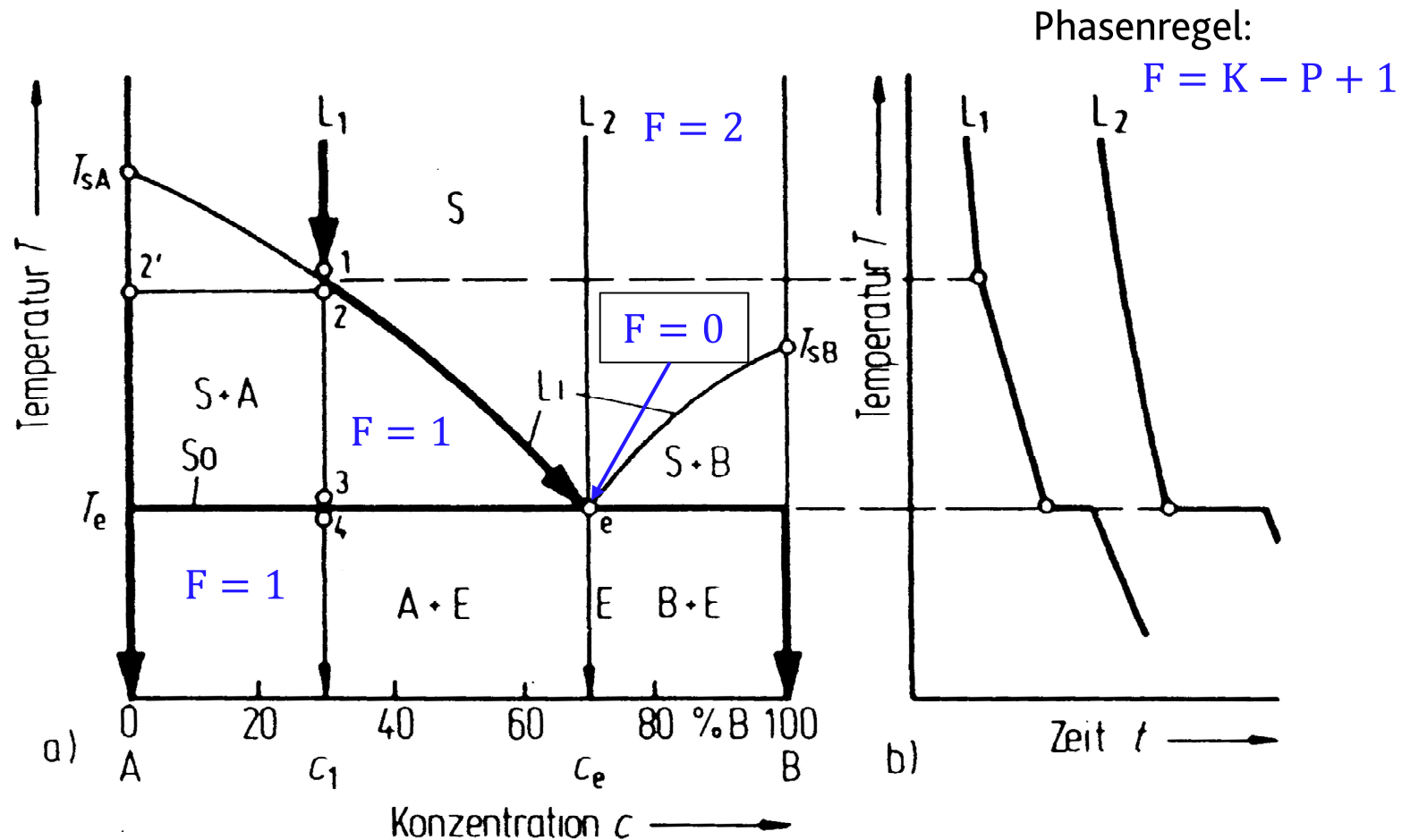
Vollkommene Unlöslichkeit im flüssigen und festen Zustand

Phasenregel: $(K = P = 2) \Rightarrow F = 1$, $(K = 2, P = 3) \Rightarrow F = 0$



Element	Ordnungszahl	Schmelztemperatur
Fe	26	1538°C
Pb	82	327°C

Eutektisches Zustandsdiagramm



Vollständige Löslichkeit im flüssigen und vollständige Unlöslichkeit im festen Zustand

Eutektische Reaktion:



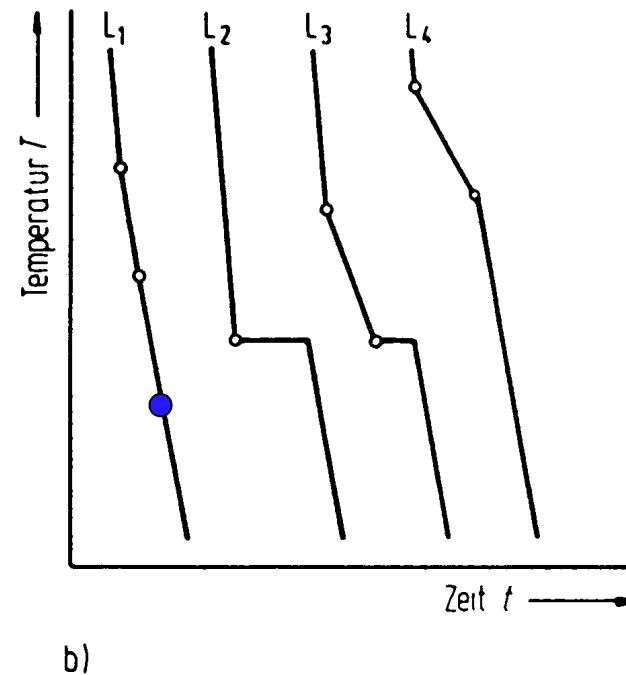
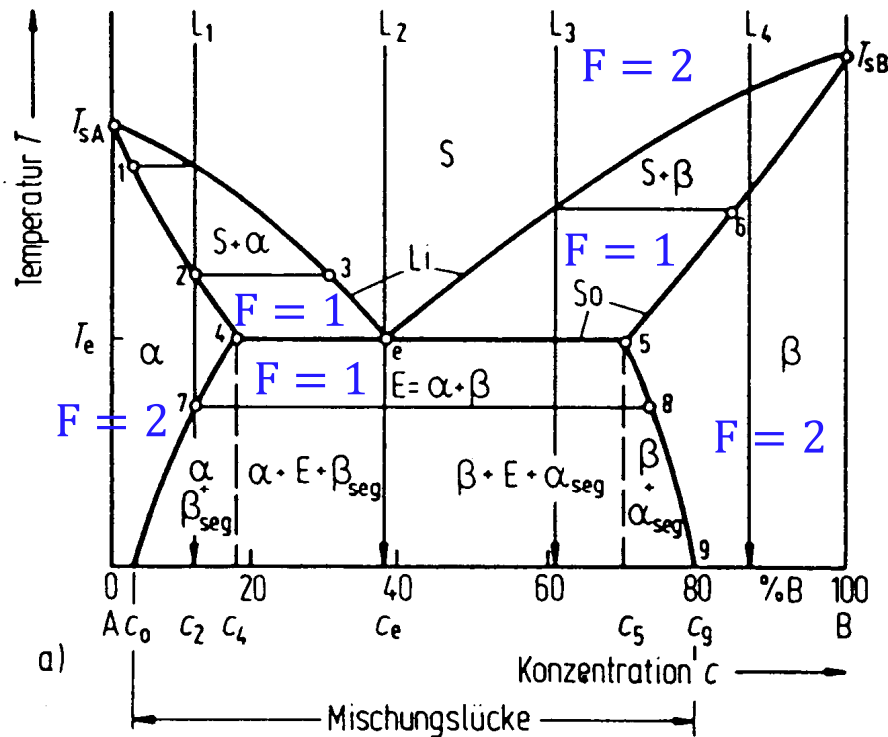
Eutektisches Zustandsdiagramm mit Randlöslichkeit

Die eutektische Reaktion



Phasenregel:

$$F = K - P + 1$$

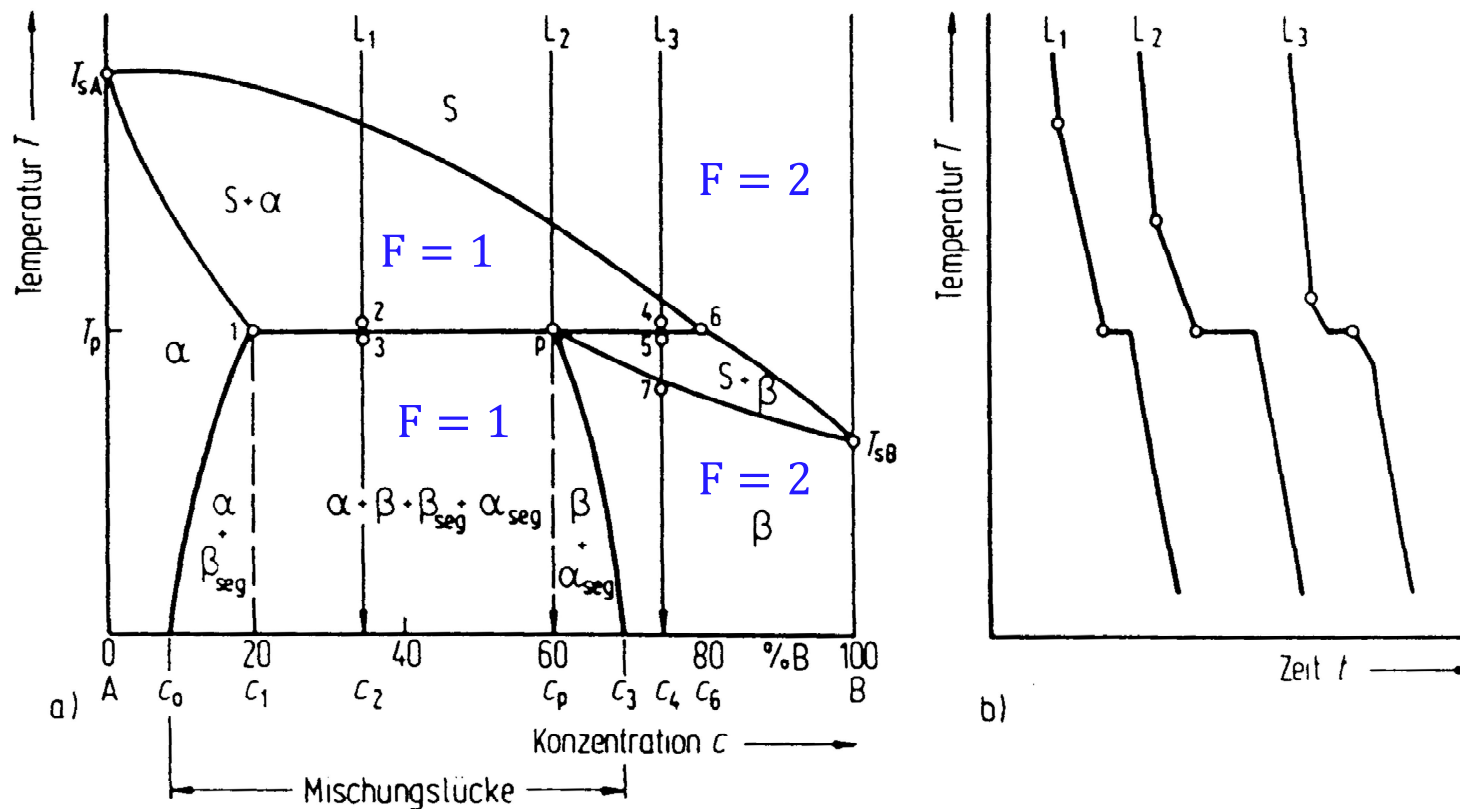


Vollständige Löslichkeit im flüssigen und begrenzte Löslichkeit im festen Zustand -
Eutektisches Zustandsdiagramm mit Randlöslichkeit

Peritektisches Zustandsdiagramm

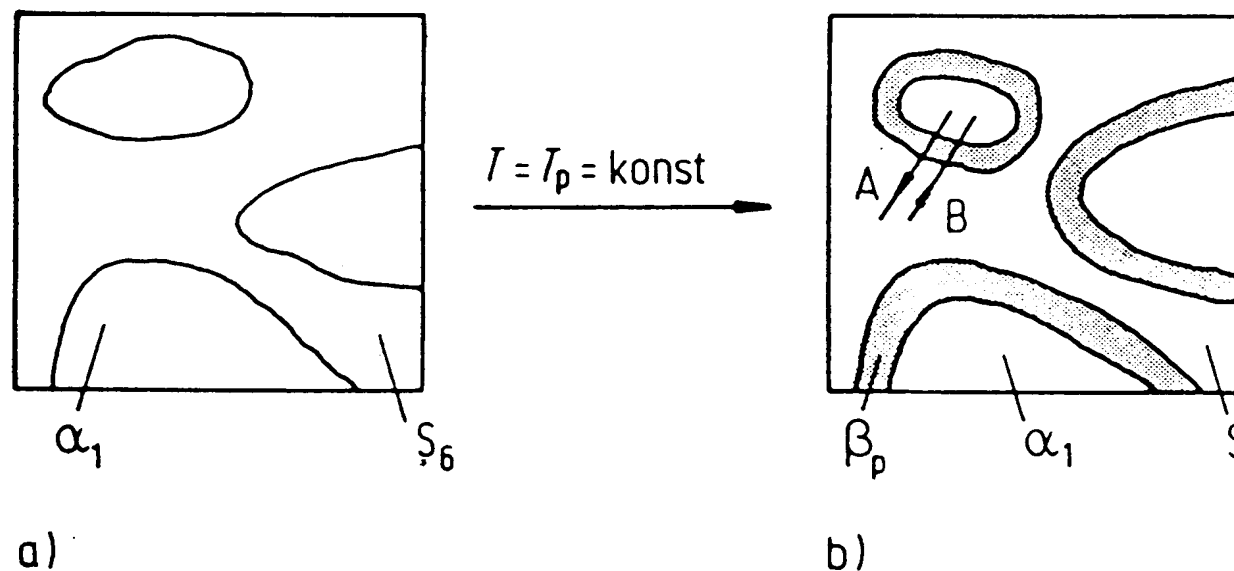
Bei großem Unterschied in der Schmelztemperatur der Reinstoffe ergibt sich anstatt des eutektischen ein peritektisches Zustandsdiagramm

Peritektische Reaktion:



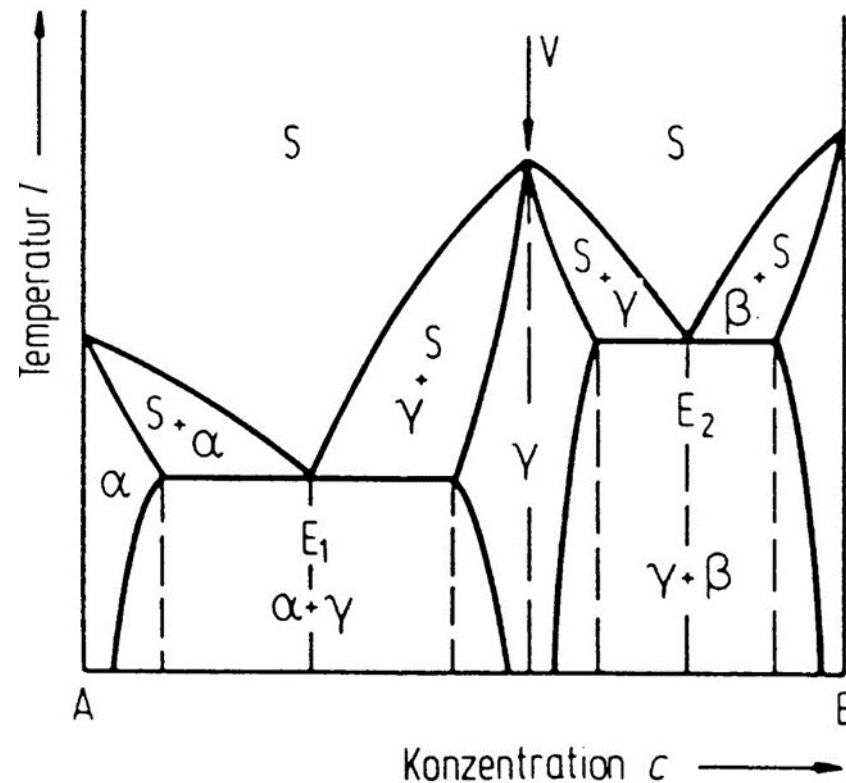
Peritektisches Zustandsdiagramm

Hinweis: Peritektische Reaktionen sind in der Regel langsame Reaktionen, da die neue Phase β um die feste Phase α herumgebaut (Peritektikum = das Herumgebaute) wird. Zur Bildung von β ist somit ein Konzentrationsausgleich durch Festkörperdiffusion erforderlich.



Intermediäre Phasen

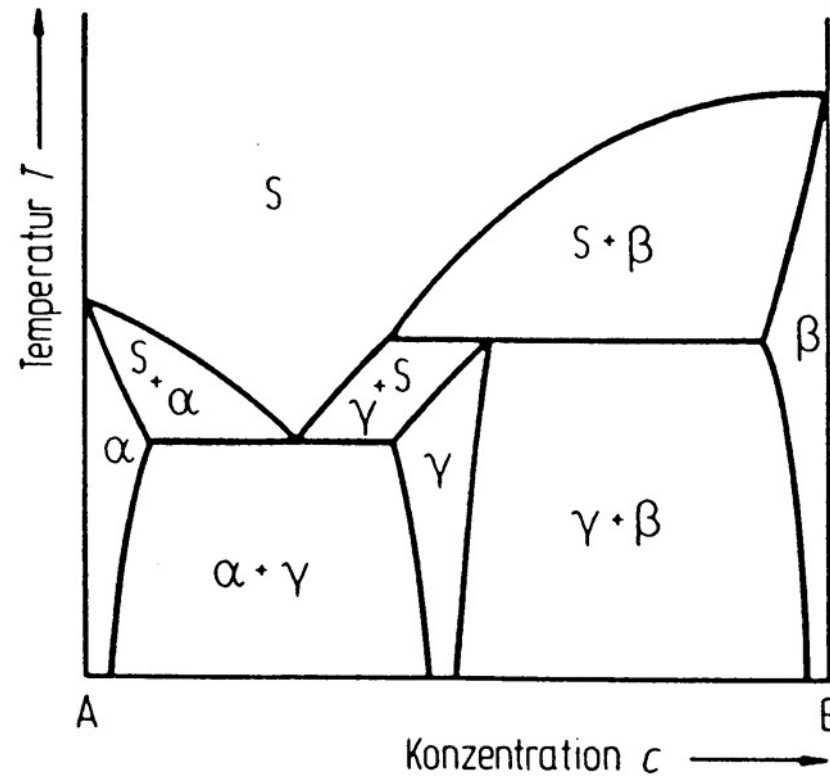
Kongruent schmelzende Verbindung (offenes Maximum) – keine Änderung der Zusammensetzung der beteiligten Phasen



Merkregel: 2 zusammengesetzte eutektische Zustandsdiagramme

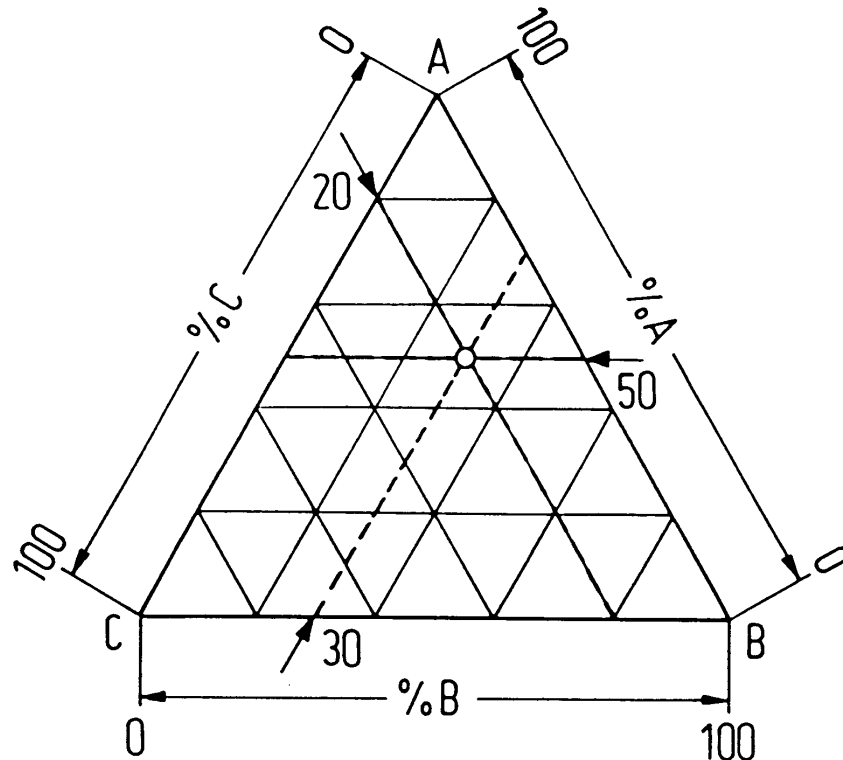
Intermediäre Phasen

Inkongruent schmelzende Verbindung (verdecktes Maximum) – mit Änderung der Zusammensetzung der beteiligten Phasen



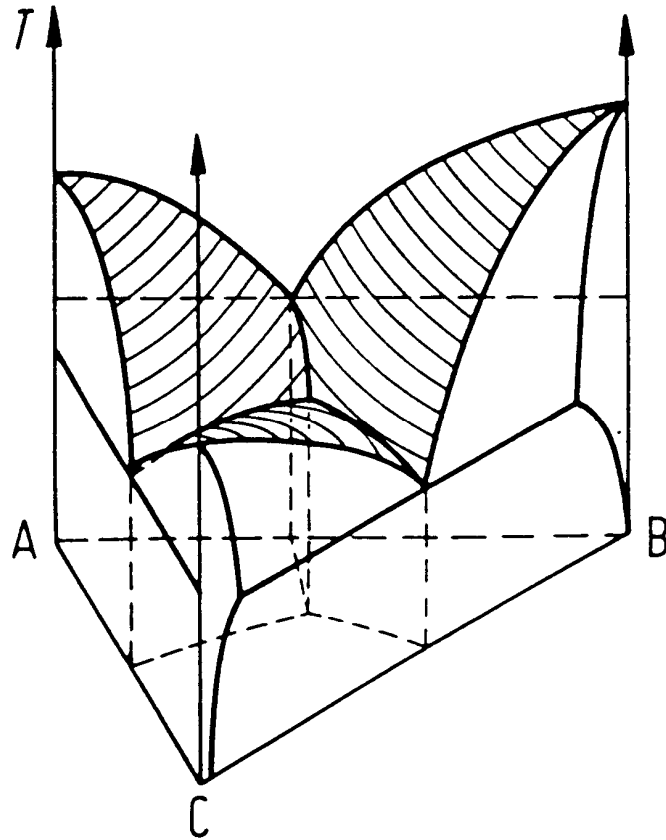
Die Verbindung γ entsteht/zerfällt durch eine peritektische Reaktion.

Konzentrationsangabe im Dreistoffsystem

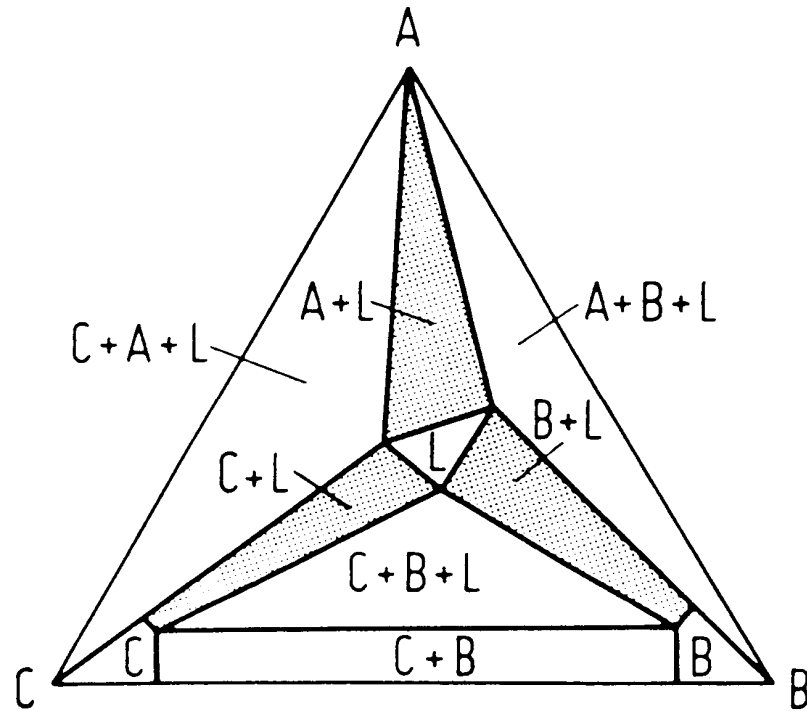


- Es hat sich eingebürgert, zur Darstellung der Zusammensetzung ein gleichseitiges Dreieck zu verwenden.
- Jede Ecke stellt eine reine Komponente dar.
- Die Konzentration eines Elementes in einem Zusammensetzungspunkt ergibt sich durch Parallelverschiebung der Seite, die der Ecke des reinen Elementes gegenüberliegt, durch den interessierenden Punkt und durch Ablesen des Schnittpunktes dieser Linie mit der Konzentrationsskala.

Zustandsdiagramm (z.B.: 3 eutektische Randsysteme)



räumliche Darstellung



isothermer Schnitt