

Thermische Analyse (*ThermAn*)

1 Versuchsziel

Bestimmung von Phasenumwandlungen an Zweistoffsystemen mittels Aufnahme der zeitlichen Änderung der Temperatur in Form von Abkühlungskurven.

2 Versuchsgrundlagen

Zur Untersuchung von Phasenumwandlungen oder zur Bestimmung von Zustandsdiagrammen wird die thermische Analyse angewendet. Dazu werden vom zu untersuchenden System (Ein-, Zwei- oder Mehrstoffsystem) eine Reihe von Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung geschmolzen und anschliessend abgekühlt. Dabei werden die Abkühlungskurven (**Temperatur-Zeit-Kurven**) aufgenommen. Anhand der auftretenden Halte- bzw. Knickpunkte können Aussagen über die Lage der Erstarrungs- und Umwandlungstemperaturen getroffen werden. Überträgt man diese, für einzelne Legierungen typischen, Temperaturen, in ein Temperatur-Konzentrationsdiagramm, so erhält man die Punkte, mit denen die Phasengrenzlinien konstruiert und die Existenzbereiche der einzelnen Phasen graphisch dargestellt werden können. Zur Aufnahme der Temperatur-Zeit-Kurven muss die Temperatur möglichst genau gemessen werden. Als Temperaturmesseinrichtungen kommen in Abhängigkeit vom jeweiligen Temperaturbereich u.a. in Frage:

- Quecksilber- oder Widerstandsthermometer
- Strahlungs-pyrometer oder Fotodioden (für sehr hohe Temperaturen)
- Thermo-elemente

2.1 Zustandsdiagramme

Ein Zustandsdiagramm beschreibt die Existenzbereiche der einzelnen Phasen eines Stoffes in Abhängigkeit vom Druck p , der Temperatur T und der Konzentration c . Unter **Zustand** versteht man die Gesamtheit der meßbaren bzw. erkennbaren Merkmale eines Stoffes. Der Zustand wird im einzelnen bestimmt durch Zustandsparameter (chemische Zusammensetzung, Temperatur, mechanische Spannungsfelder, elektromagnetische Felder) und durch die Vorgeschichte des Materials. Ist ein System aus mehreren Bestandteilen aufgebaut, die sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden und durch Grenzflächen voneinander getrennt sind, so liegt ein heterogenes System vor. Die einzelnen, in sich homogenen Bestandteile des Systems werden als **Phasen** bezeichnet. Im gasförmigen Aggregatzustand sind die Atome und Moleküle völlig mischbar. Dieser Zustand ist daher immer homogen, d.h. einphasig. Im flüssigen oder festen Aggregatzustand können mehrere Phasen nebeneinander existieren (z.B. bei Bildung eines Kristallgemisches).

2.2 Das Zustandsdiagramm des Einstoffsystems

Systeme, die nur aus einer Komponente (ein Ausgangsstoff) bestehen, werden als Einstoffsysteme bezeichnet. Bild 1 zeigt ein Einstoffsystem mit einer festen Phase. Für ein Einstoffsystem ist die Konzentration c konstant. Zustandsgrößen sind Druck und Temperatur. Am Tripelpunkt stehen alle drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) im Gleichgewicht. An den jeweiligen Phasengrenzlinien sind dagegen nur 2 Phasen im Gleichgewicht. In Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur ist jeder Übergang einer Phase in eine andere möglich (Bild 1).

Führt man einem **kristallinen reinen Stoff** (feste Phase) bei Normaldruck Wärme zu, so bewegt man sich im Zustandsschaubild entlang der Temperatur-Achse nach rechts. Das Metall erwärmt sich bis zu einer bestimmten Temperatur T_1 . Bei weiterer Wärmezufuhr ist aber ein Haltepunkt in der Aufheizkurve zu erkennen (vergleiche analog dazu auch das Zustandsdiagramm für Wasser in Bild 1). Die zugeführte Wärme, die zu keinem weiteren Anstieg in der Aufheizkurve führt, nennt man latente (verborgene) Wärme. Sie wird benötigt, um die Bindungskräfte des Kristallgitters zu überwinden. Es kommt bei T_1 zur Auflösung des Kristallverbandes. Der schmelzflüssige Zustand ist erreicht, T_1 entspricht damit der Schmelztemperatur T_S des festen Stoffes.

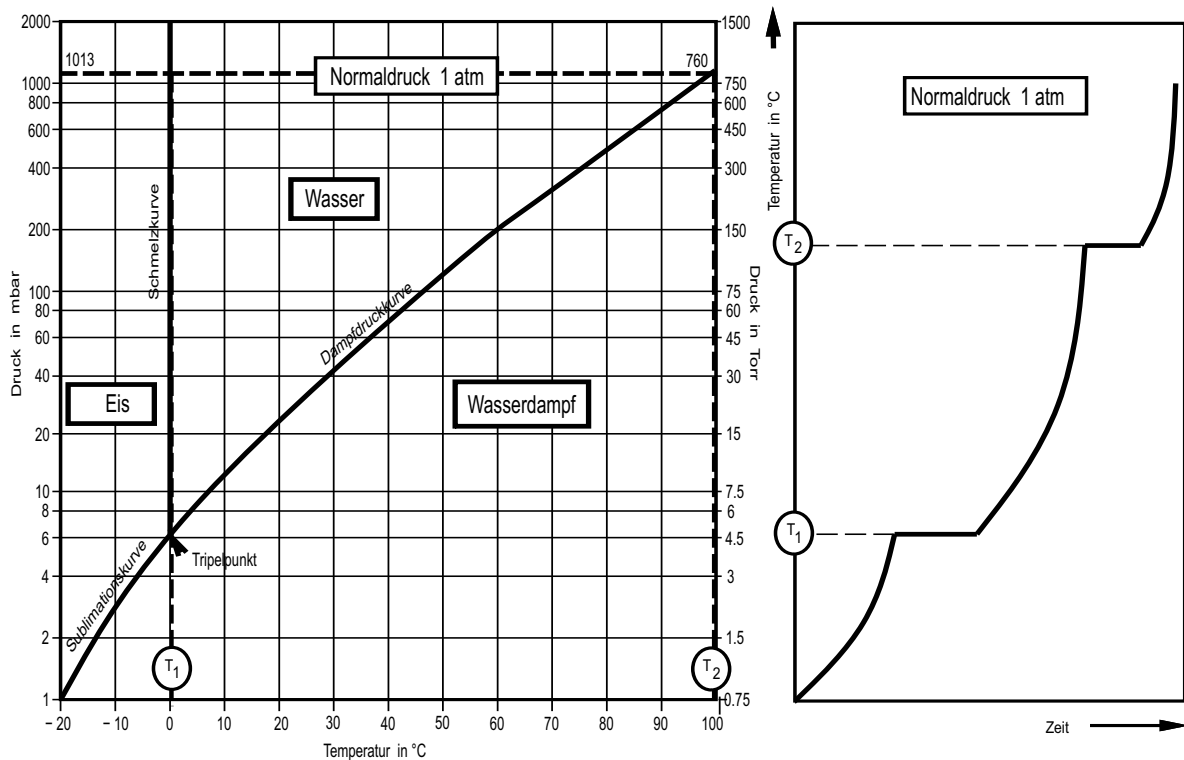


Bild 1: Zustandsdiagramm des Einstoffsystems Wasser

Ist die gesamte feste Phase in die flüssige Phase übergegangen, ist ein weiterer Anstieg in der Aufheizkurve bis zur Temperatur T_2 zu erkennen. Kühlt man umgekehrt die Schmelze ab, so wird die latente Wärme wieder frei. Ihr Freiwerden wirkt dem Abkühlvorgang entgegen und ruft somit den Haltepunkt hervor.

Der Haltepunkt ist ein Merkmal für einen reinen, kristallinen Stoff oder für einen Stoff eutektischer Zusammensetzung.

2.3 Das Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems

Während bei einem Einstoffsystem nur Druck p und Temperatur T als Zustandsgrößen auftreten, kommt bei einem Zweistoffsystem als weitere unabhängige Variable die Konzentration c hinzu. Ist die gesamte feste Phase in die flüssige Phase übergegangen, ist ein weiterer Anstieg in der Aufheizkurve bis zur Temperatur T_2 zu erkennen. Kühlt man umgekehrt die Schmelze ab, so wird die latente Wärme wieder frei. Ihr Freiwerden wirkt dem Abkühlvorgang entgegen.

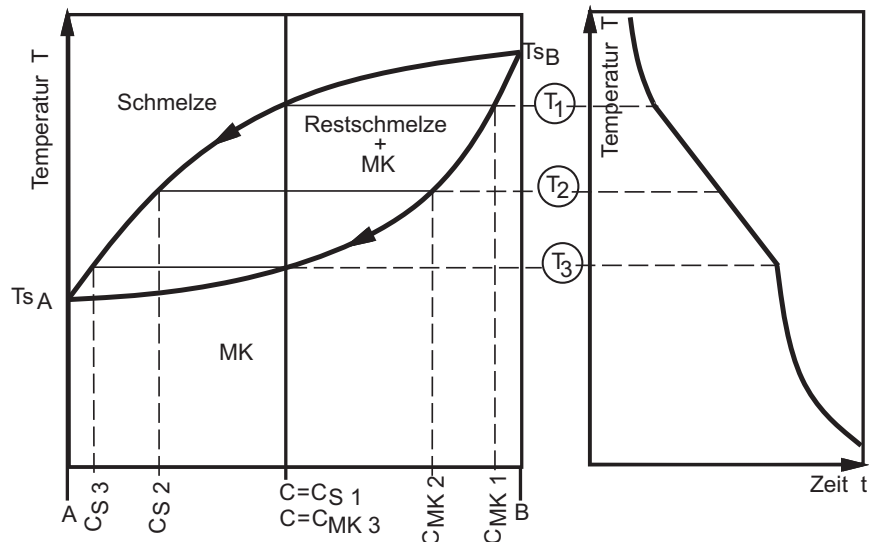


Bild 2: Zustandsdiagramm eines Zweistoffsystems mit vollständiger Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen und festen Zustand; lückenlose Mischkristallbildung; die „Linse“ wurde zu Darstellungszwecken betont „bauchig“ gezeichnet - normalerweise handelt es sich um schmale Gebilde; nebenstehend der Abkühlungsverlauf für eine Schmelze der Ausgangskonzentration C)

Zur vollständigen Darstellung eines Zweistoffsystems ist daher ein räumliches Koordinatensystem erforderlich. Der Einfachheit wegen begnügt man sich mit einem Schnitt durch das räumliche Diagramm **bei Normaldruck**. Kühlt man eine Schmelze mit der in Bild 2 festgelegten Konzentration c ab, so erhält man keinen Haltepunkt, sondern zwei Knickpunkte. In Punkt 1 kristallisieren bei der Temperatur T_1 die ersten Mischkristalle mit der Zusammensetzung c_{MK1} aus der Schmelze mit der momentanen Zusammensetzung $c_{S1} (= c)$ heraus. Die Isotherme, die Liquidus- und Soliduslinie verbindet, nennt man KONODE (Bild 3). Der Schnittpunkt Konode - Liquiduslinie ergibt die Zusammensetzung (prozentualer Anteil an Komponente A und Komponente B) der Schmelze bzw. Restschmelze c_S . Über den Schnittpunkt Konode - Soliduslinie wird die Zusammensetzung des festen, auskristallisierten Stoffes c_{fest} bei der jeweiligen Temperatur bestimmt (Bild 3).

Zeichnet man im Zustandsdiagramm von Bild 3 Konoden bei Temperaturen ein, die unter T_1 liegen, so ändert sich die Zusammensetzung der auskristallisierenden Mischkristalle und der Restschmelze entsprechend der Pfeilrichtungen in Bild 3. Im Konkreten bedeutet das für die Restschmelze eine Konzentrationsänderung von c_{S1} zu c_{S3} , während sich die Zusammensetzung der beim Abkühlen auskristallisierenden Mischkristalle von c_{MK1} zu c_{MK3} ändert. Ab Temperatur T_3 ist die Schmelze vollständig erstarrt. Bei langsamen Abkühlen liegen zum Schluß Mischkristalle der Konzentration c vor. Diese entspricht der Ausgangskonzentration c in der ehemals flüssigen Phase. Andererseits wird für die Konzentration c des Zustandsschaubildes durch die nebenstehende Abkühlkurve in

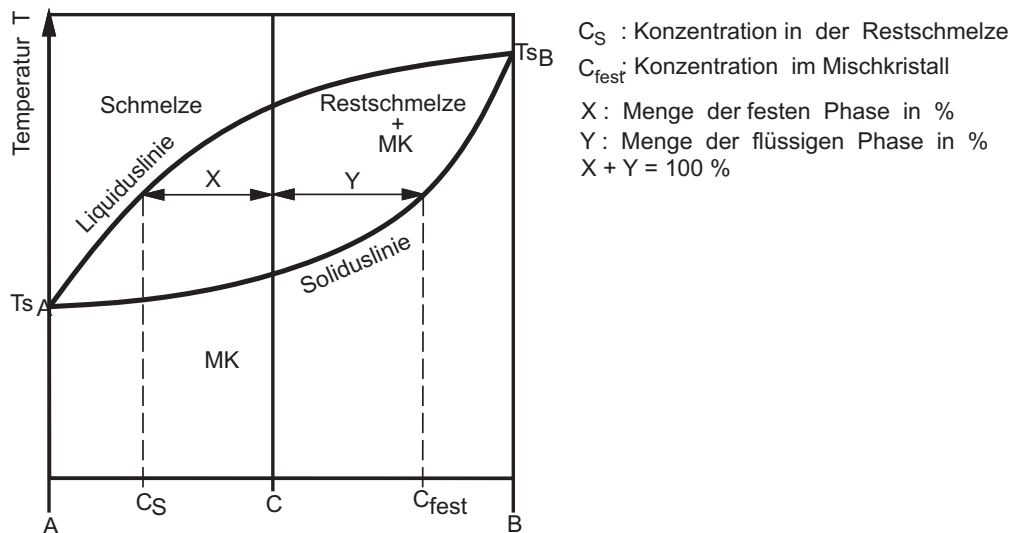


Bild 3: Veranschaulichung des Begriffs Konode und des Hebelgesetzes

Bild 2 die Liquidus- und Soliduslinie bestimmt. Nimmt man entsprechende Abkühlverläufe für hinreichend viele Legierungen bekannter Konzentrationen zwischen den reinen Elementen A und B auf, kann man das Zustandsdiagramm dieser Legierung konstruieren.

2.4 Temperaturmessung bei der thermischen Analyse

Im vorliegenden Fall werden bei der thermischen Analyse zur Temperaturmessung **Thermoelemente** verwendet. Thermoelemente stellen neben Strahlungs-pyrometern, Ausdehnungs- und Widerstandsthermometern mit die wichtigste Methode der Temperaturmessung dar. Thermoelemente sind leicht anzubringen, erfordern wenig Meßaufwand, decken große Temperaturbereiche ab und liefern elektrische Ausgangssignale, so daß sie zum Registrieren und Steuern verwendet werden können. Dabei wird die zwischen zwei verschiedenen Metallen entstehende Thermospannung bzw. Thermokraft (**Seebeck-Effekt**) ausgenutzt. Der bessere der beiden miteinander verschweißten Leiter hat eine höhere Elektronendichte und/oder eine höhere Elektronenbeweglichkeit als der schlechtere. Stehen zwei unterschiedlich leitende Werkstoffe miteinander in Kontakt, dann diffundieren (fließen) so lange die Elektronen mit höherer Eigenenergie in den Werkstoff mit kleinerer Elektronenenergiestufe, bis ein weiterer Zustrom durch das aufgeladene Potential gebremst wird. Bei der Erwärmung einer Kontaktstelle wird das Energiegefälle der Elektronen erhöht, und es fließen um so mehr Elektronen durch die Nahtstelle, je heißer es wird.

Verschweißt man zwei unterschiedliche Metalle so wie in Bild 4 dargestellt miteinander, so kann man eine Verbindungsstelle auf die zu messende Temperatur T_x und die andere auf eine Vergleichstemperatur (z.B. Eiswasser, 0°C) bringen. Zwischen den beiden Kontaktstellen mit unterschiedlicher Temperatur entsteht ein vom Temperaturgefälle ΔT abhängiges Potentialgefälle U_T , das bei Stromschluß einen Thermostrom erzeugt. Die Thermospannung U_T kann mit einem hochohmigen Meßinstrument oder einer stromlos messenden Kompensationsschaltung gemessen werden. Diese als **Seebeck-Effekt** bezeichnete thermoelektrische Spannungserzeugung wird für Temperaturmessungen in einem Bereich von -250°C bis 3000°C ausgenutzt. Zum Schutz vor mechanischen Beschädigung und Korrosion werden Thermoelemente allgemein in keramische Schutzrohre eingebaut. Die elektrochemische Spannungsreihe der Elemente steht in losem Zusammenhang mit

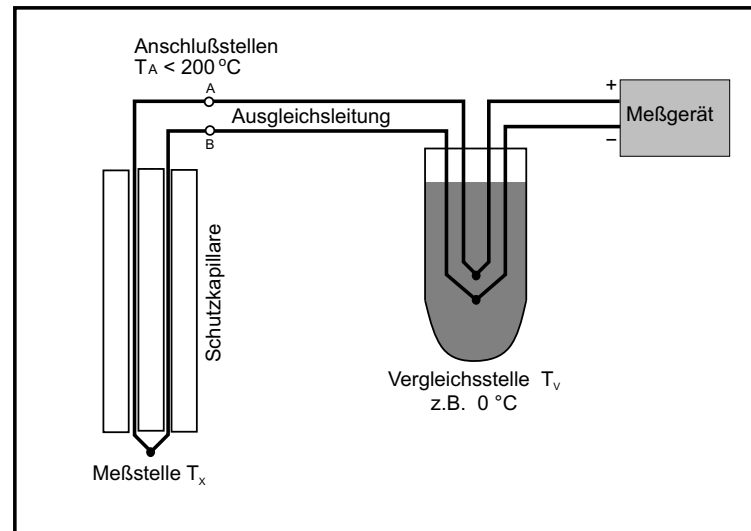


Bild 4: Temperaturmessung mit Thermoelement

dem (viel komplizierteren) Seebeck-Effekt, welcher durch die *Thermoelektrische Spannungsreihe* grundsätzlich beschrieben wird. In diese sind für die verschiedenen verwendbaren Materialien die im Zusammenspiel mit Pt (manchmal auch Cu) erreichbaren Spannungen pro Kelvin Temperaturdifferenz angegeben. Pt wird als Referenz verwendet, um nicht für jede denkbare Kombination von zwei Metallen die Seebeckspannung angeben zu müssen. Beispiele aus der thermoelektrischen Spannungsreihe, hier für die erzeugbare maximale Thermospannung pro 100K, sind in folgender Tabelle 1 aufgeführt. Wichtige, für Thermoelemente häufig verwendete, Metallpaarungen und deren Eigenschaften enthält Tabelle 2.

Werkstoff	U_T [mV/100K]	Werkstoff	U_T [mV/100K]
Si	+44.8	Al	+0.39
CrNi	+2.2	Pt	± 0
Fe	+1.8	Pd	-0.5
Cu	+0.75	Co	-1.7
Rh	+0.65	Konstantan	-3.3
Sn	+0.42	Bi	-6.5

Tabelle 1: Beispiele der erreichbaren Thermospannung U_T im Vergleich zu Pt im Temperaturbereich 0 - 100°C aus der thermoelektrischen Spannungsreihe

Metallkombination	Thermospannung U_T in $\mu\text{V}/\text{K}$ (0 bis 100)°C	Gebrauchstempertur in °C	
		Langzeit	Kurzzeit
Fe-CuNi 45	ca. 45	ca. 150	ca. 350
NiCr-Ni	ca. 41	ca. 650	ca. 950
PtRh-Pt	ca. 10	ca. 1000	ca. 1250

Tabelle 2: Beispiele industriell eingesetzter Thermoelementpaare [1]

3 Vorbereitungsaufgaben

- Zeichnen Sie unter Verwendung der allgemeinen Komponentenbezeichnung A und B die nachfolgend genannten Zustandsschaubilder und geben Sie die Phasen in den Phasenfeldern an!
 - Vollständige Unmischbarkeit im flüssigen und festen Zustand
 - Vollständige Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustand
 - Vollständige Mischbarkeit im flüssigen und vollständige Unmischbarkeit im festen Zustand
 - Vollständige Mischbarkeit im flüssigen und teilweise Mischbarkeit im festen Zustand
- Welche (relativen) Voraussetzungen müssen zwei reine Stoffe erfüllen, damit diese im festen und flüssigen Zustand vollständig mischbar sind?
- Was verstehen Sie unter Unterkühlung und was ist ein Zonenmischkristall? Was sind mögliche Entstehungsgründe dafür?
- Wovon hängt die zeitliche Dauer der Erstarrungsintervalle ab?
- Geben Sie den Unterschied (Formel) zwischen Atom- und Masseprozent an! Wie rechnet man die Atomprozent in Masseprozent um (und umgekehrt)?
- Wählen Sie sich aus dem Zustandsdiagramm Bi-Sn (Bild: 6) eine willkürliche nichteutektische Zusammensetzung von Bi und Sn aus und zeichnen Sie in ein T-t-Diagramm eine Abkühlkurve dieser Legierung ein!
- Warum nimmt man zum Eichern von Thermoelementen **reine** Metalle?

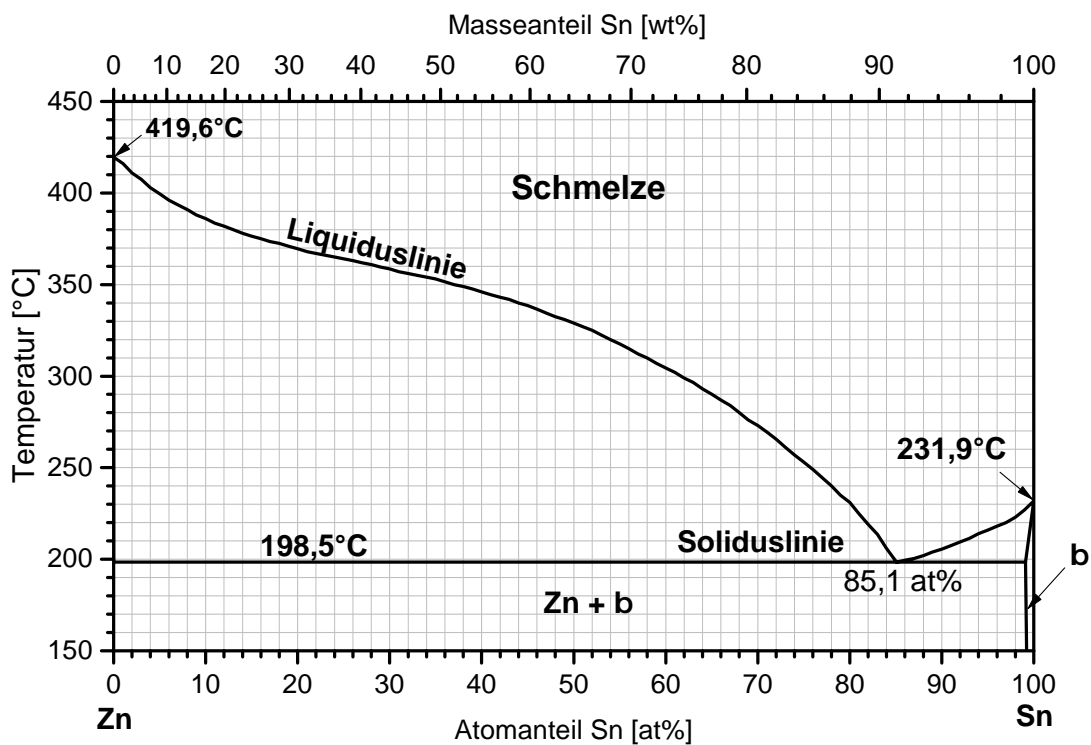


Bild 5: Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Zn-Sn

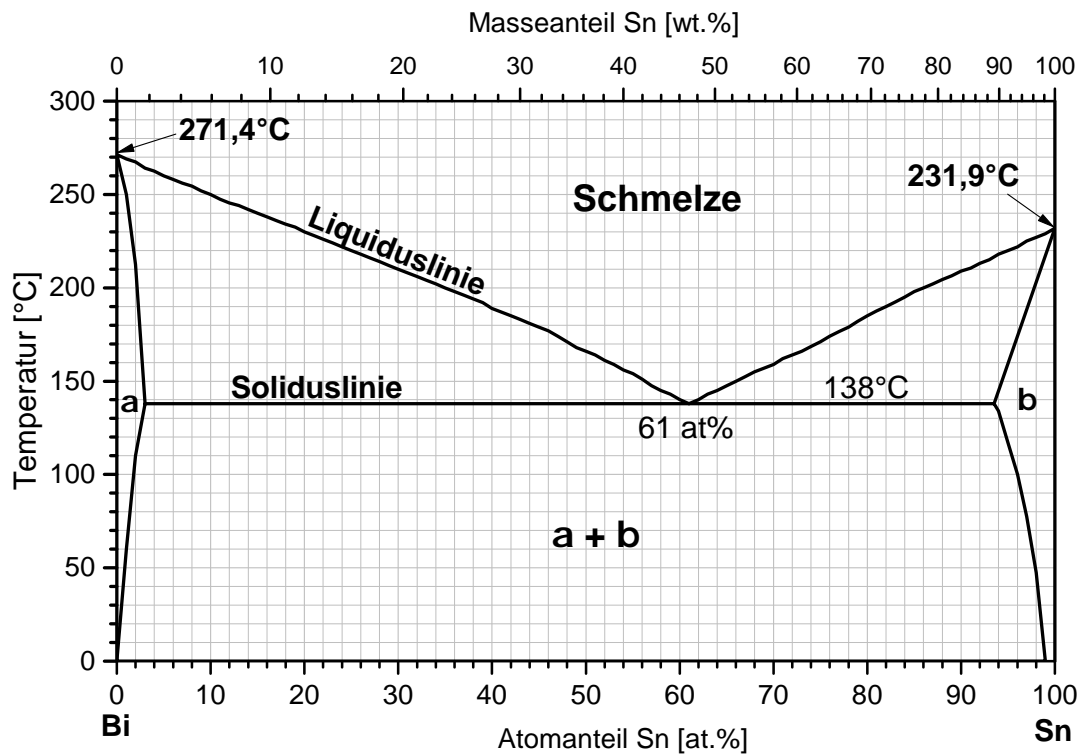


Bild 6: Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Bi-Sn

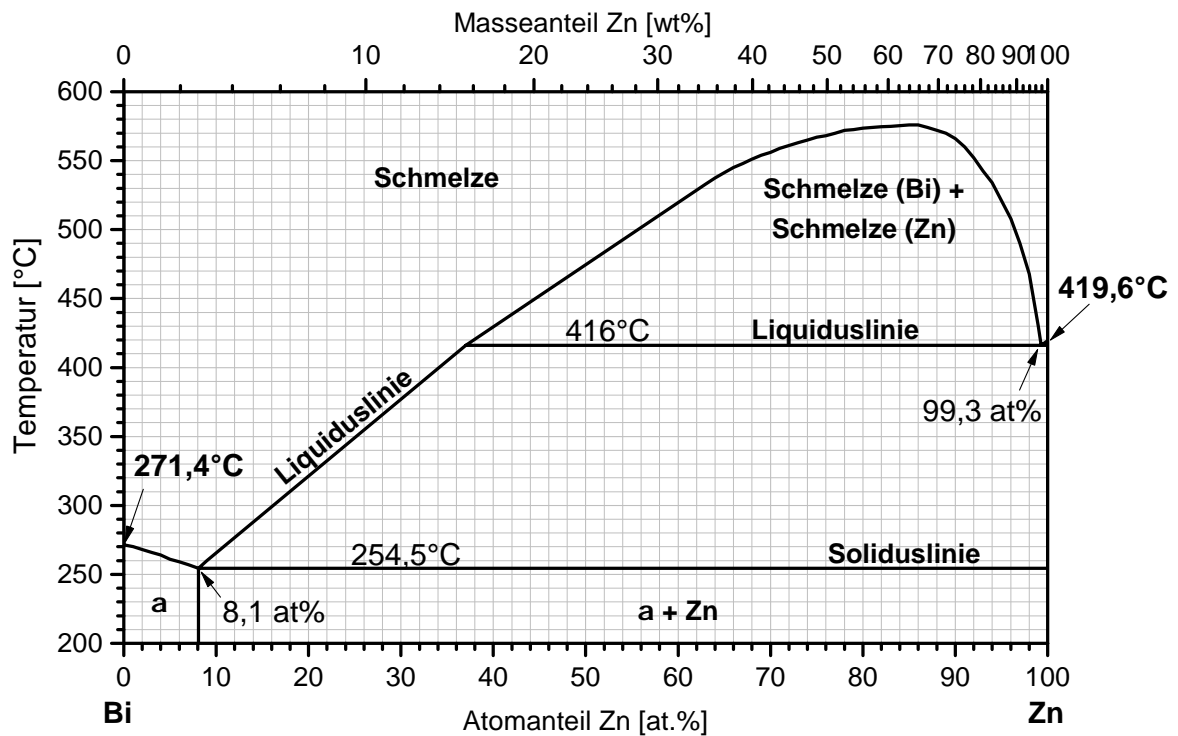


Bild 7: Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Bi-Zn

4 Praktikumsaufgaben

1. Es sind zu den vorliegenden unbekanntem Legierungen mit Ihnen nicht bekannten Mischungsverhältnis die Abkühlkurven (T-t Diagramme) aufzunehmen.
2. Ermitteln Sie mit Hilfe dieser Abkühlkurven und den bereitgestellten Zustandsdiagrammen (Bild 5-7) die elementaren und prozentualen Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen.
3. Diskutieren Sie möglichen Mehrfachdeutungen hinsichtlich der einsetzbaren Verfahren, wie diese Mehrfachdeutungen aufgelöst werden können!

**Eine detaillierte Aufgabenstellung liegt am Versuchsplatz im
Meitnerbau, G.-Kirchhoff-Str. 5, Raum 3.2.309 aus!**

Literaturliste

- [1] SCHATT, W. ; POMPE, W. ; WORCH, H.: *Werkstoffwissenschaft*. 10. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2011. – 578 S. – ISBN 978-3527323234
- [2] HOFMANN, H. ; SPINDLER, J.: *Werkstoffe in der Elektrotechnik*. 7. Auflage. München/ Wien : Carl Hanser Verlag, 2013. – 386 S. – ISBN 978-3446432208
- [3] ILSCHNER, B. ; SINGER, R. F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. 5. Auflage. Berlin : Springer-Verlag, 2010. – ISBN 978-3540674511
- [4] OETTEL, H. ; SCHUMANN, H.: *Metallographie*. 15. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2011
- [5] MACHERAUCH, E. ; ZOCH, H.-W.: *Praktikum in Werkstoffkunde*. 11. Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 2011. – 602 S. – ISBN 978-3-8348-0343-6
- [6] HAHN, F.: *Werkstofftechnik - Praktikum: Werkstoffe prüfen und verstehen*. Hanser Fachbuchverlag, 2015