

Grundlagen Materialwissenschaft

- Chemisches Praktikum

3. Versuch 3: Werkstoff Metall - Legierungsbildung

3.1 Präparative Aufgabenstellung

3.1.1 Einführung

3.1.2 Versuchsdurchführung

3.1.2.1 Zielstellung

3.1.2.2 Geräte/Chemikalien

3.1.2.3 Versuchsablauf

3.1.2.4 Fragen zur Vorbereitung

3.1.3 Grundlagen und Vertiefung

3.2 Analytische Aufgabenstellung

3.2.1 Einführung

3.2.2 Versuchsdurchführung

3.2.2.1 Zielstellung

3.2.2.2 Geräte/Chemikalien

3.2.2.3 Versuchsablauf

3.2.2.4 Fragen zur Vorbereitung

3.2.3 Grundlagen und Vertiefung

3. Versuch 3: Werkstoff Metall - Legierungsbildung

3.1 Präparative Aufgabenstellung

3.1.1 Einführung

Hinweis: Die *fett und kursiv* gedruckten **Begriffe** werden im Kapitel 5.1.3 bzw. 5.2.3 „Grundlagen und Vertiefung“ näher erläutert.

Natur der Metalle - Eigenschaften

Metalle sind Stoffe, die folgende Eigenschaften besitzen [1];[2]:

- hohe elektrische Leitfähigkeit,
- hohe thermische Leitfähigkeit,
- plastische Verformbarkeit unter Druck, Zug und bei tiefer Temperatur,
- Reflexionsfähigkeit für Strahlung (Licht) (metallisch-glänzendes Aussehen),
- z.T. *Ferromagnetismus*
- z.T. *Supraleitung*

Diese Eigenschaften beruhen auf dem besonderen Zustand der *metallischen Bindung*.

Metalle besitzen *stark gefügeabhängige Eigenschaften* und *schwach gefügeabhängige Eigenschaften*. Diese können durch bestimmte Behandlungen (z.B. Glühen, Legieren, Verformen, Bestrahlen z.B. mit Neutronen) der Metalle stark bzw. nur schwach geändert werden.

Metalle als Werkstoffe

Metalle können in drei Kategorien eingeteilt werden entsprechend den physikalischen, technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten:

- **Physikalisch:** Schwerpunkt: Eigenschaften und ihre mikrostrukturellen Ursachen;
- **Technisch:** Physikalische und chemische Eigenschaften im Hinblick auf ihre nützliche Anwendung (z.B. Kombination von Leitfähigkeit/Oxidationsbeständigkeit, Gewicht/Zugfestigkeit);
- **Wirtschaftlich:** Verbindung guter technischer Eigenschaften und wirtschaftlich günstiger Verfügbarkeit der Metalle und/oder deren Anwendungen (Verbund von verschiedenen Werkstoffen anstelle von Stahl, Ersatz von Stahl durch Aluminium und umgekehrt).

Modelle zur Erklärung der metallischen Eigenschaften

Für die Erklärung der metallischen Eigenschaften wurden verschiedene Modelle entwickelt: z.B. *Modell freier Elektronen*, *Bändermodell* (s. 4.1.3).

Untersuchungen an Metallen

An Metallen werden untersucht: Mikrostruktur, makroskopische physiko-chemische Eigenschaften (z.B. Licht-, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenstrahlenbeugung, chemische und physikalische Analyse, Abkühlungsverhalten (s. diesen Versuch), *Thermoanalyse*) sowie die Eigenschaften zur Anwendung und Beständigkeit der Metalle (z.B. Festigkeits-, Dehnungs-, Korrosions-, verarbeitungstechnisches Verhalten).

3.1.2 Versuchsdurchführung

3.1.2.1 Zielstellung

Ziel des präparativen Teiles dieses Versuchskomplexes ist, eine Schmelze aus WOODschem Metall herzustellen und deren Abkühlungsverhalten im analytischen Teil zu untersuchen.

Das WOODSche Metall (Schmelzpunkt /Smp./ 60 °C) ist eine Legierung, welche aus folgenden Metallkomponenten besteht: 50 m.-% Wismut (Smp. 271,0 °C), 25 m.-% Blei (Smp. 327,4 °C), 12,5 m.-% Zinn (Smp. 231,8 °C) und 12,5 m.-% Cadmium (Smp. 320,9 °C).

Die Studenten sollen durch die Herstellung der WOODSchen Metall-Legierung kennenlernen, welchen Einfluss eine Veränderung der Zusammensetzung durch Bildung von Mehrkomponenten-Systemen in Bezug auf die Veränderung/Erniedrigung der Schmelztemperatur im Vergleich zu der Schmelztemperatur der einzelnen Ausgangsstoffe (Einkomponenten-Systeme) hat.

3.1.2.2 Geräte/Chemikalien

Geräte: Bechergläser, Tiegelzangen, Analysenwaage, Bunsenbrenner, Stativ, Thermometer, Sinterkorundstab;

Ausgangsstoffe/Chemikalien: Zinn, Wismut, Blei, Cadmium; WOODSche Metall-Legierung

3.1.2.3 Versuchsablauf

Herstellung der WOODSchen Metall-Legierung: Nach Abwiegen der einzelnen Komponenten für eine Gesamtmasse der Legierung von 500 g werden diese in das Becherglas gegeben und vorsichtig unter dem Abzug bis zum Eintreten des Schmelzprozesses erhitzt. Die erreichte Temperatur wird bis zum völligen Durchschmelzen der Masse bei vorsichtigem, langsamem Homogenisieren der Schmelze mit einem Sinterkorundstab gehalten. Die Schmelze wird danach abgekühlt bei gleichzeitiger Durchführung der analytischen Aufgabenstellung.

Schmelzen der WOODSchen Legierung: Die vorbereitete fertige WOODSche Metall-Legierung wird vorsichtig bis auf ca. 180 °C aufgeheizt. An der abkühlenden Schmelze wird die Messung der Temperatur-Zeit-Funktion gemäß 4.2.2.3 vorgenommen.

Arbeitsschutzvorkehrungen: Abzug benutzen; Handschuhe, Schutzbrille tragen!

3.1.2.4 Fragen/Aufgaben zur Vorbereitung

1. Beschreiben Sie die charakteristischen Eigenschaften der Metalle!
2. Was sagt das elektrochemische Potential über die Oxidations- oder Reduktionseigenschaften der Metalle aus?
3. Erläutern Sie die Bedeutung des Zustandsdiagramms Eisen-Zementit für die Werk- und Baustoff-Anwendung!
4. Berechnen Sie die chemische Zusammensetzung am eutektischen Punkt bei der Abkühlung der Schmelze einer Magnesium-Zinn-Legierung mit einem Gehalt von 30 Atom-% Sn (Abb.1)!

3.1.3 Grundlagen und Vertiefung

Aggregatzustände

In Abhängigkeit von der Temperatur können Metalle als Kristall, Flüssigkeit, Gas, Plasma auftreten. Beim Übergang in anderen Aggregatzustand → Änderung des Ordnungsgrades und der dafür charakteristischen Größe (Schmelzentropie, Verdampfungsentropie, Sublimationsentropie).

Übergänge von Aggregatzuständen

Ausscheidung von Metallen in die **feste Phase** durch Auskristallisation aus der Schmelze oder durch Abscheidung in den ungeordneten festen Zustand (**amorphe Phase**) aus dem gasförmigen Zustand (sog. Sublimation)

Übergang flüssig-kristallin

Bei Abkühlung aus der Schmelze kann a) im flüssigen Zustand bei $T_{fl} \geq T_{kr-fl}$, b) im festen Zustand bei $T_{kr} \leq T_{kr-fl}$ bzw. im festen und flüssigen Zustand flüssige und feste Phase nebeneinander existieren.

Übergang gasförmig - kristallin

Sublimation: Metalldampf geht direkt in den festen Zustand über bei Absenkung der Temperatur unter T_{kr-fl} . Technische Nutzung: Aufdampfungsverfahren zur Herstellung dünner Metallfolien und -überzüge.

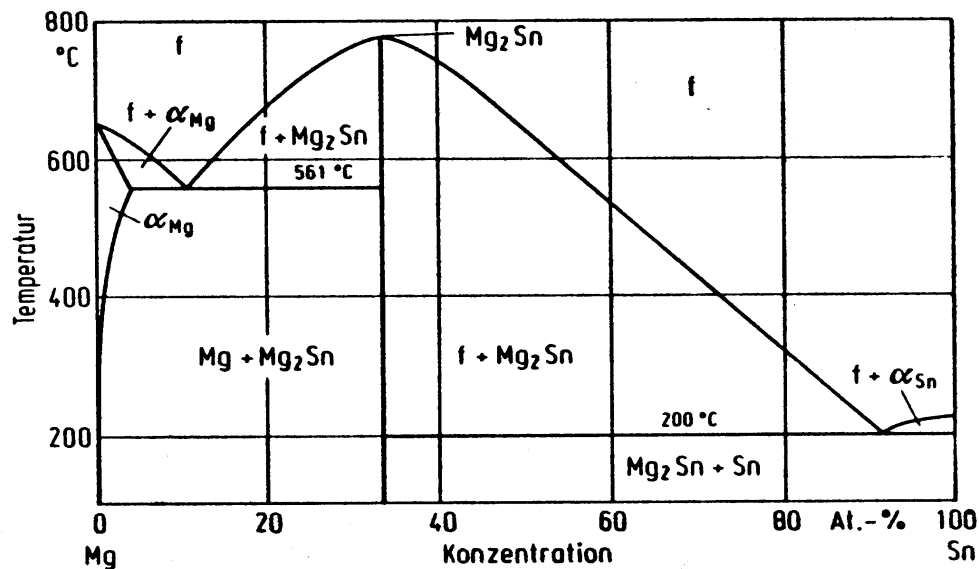


Abb. 1: Zustandsdiagramm Magnesium-Zinn, zwei eutektische Teilsysteme enthaltend [2]

Keimbildung

Homogene Keimbildung → Entwicklung von Kristallen aus Kristallkeimen mit Bildung in der Gas- bzw. flüssigen Phase/Abscheidung auf der Oberfläche der bereits bestehenden festen Phase.
Heterogene Keimbildung → Aktivierungsenergie der Keimbildung (ΔG_c^K) und die kritische Keimgröße r_c sind kleiner als bei der homogenen Keimbildung (s. „**Impfen**“).

Kristallstrukturen

Bindung und Koordination

Beim Übergang reiner Metalle aus flüssigem/gasförmigem Zustand in festen Zustand → Bildung dreierlei Arten fester Phasen möglich (s.[1];[3]): • Metallisches Glas, • Quasikristall, • Kristall. Auf die Metallatome wirken vorwiegend die sog. **metallische Bindung** und Abstoßung der Teilchen untereinander.

Metallische Bindung: nicht gerichtet; Bildung von Kristallstruktur mit dichtester Kugelpackung (→ Koordinationszahl wird möglichst groß ($n = 8 \dots 12$)).

Intermetallische Phasen

sind Verbindungen mit überwiegend metallischer Bindung (z.B. ZINTL-, LAVES-, HUME-ROTHERY-, Nickel-Arsenid-, Einlagerungsphasen, u.a. in der Metallkunde besonders wichtige Carbide (z.B. Fe_3C in den Stählen/Baustählen sowie die Nitride und Hydride).

Quasikristalline Phasen

Diese Phasen stehen zwischen Glas und Kristall (sog. Quasikristalle), zeigen kein Translationsgitter, weisen eine weitreichende Orientierungsordnung auf. Beispiel: Schnell abgekühlte Legierungen spezieller Zusammensetzung (z.B. AB + 12 Atomprozent Mn; A, B = Legierungskomponenten).

Gitterbaufehler

Ideale Kristalle: vollkommen fehlerfrei aufgebaute Kristallstrukturen, jedoch kaum anzutreffen.

Realkristalle: haben ***Gitterbaufehler*** → Einfluss auf Energie des Kristallgitters, damit auf Struktur und Eigenschaften der Metalle/Metalllegierungen.

Spezielle Bearbeitungsverfahren (Walzen, Pressen, Gießen usw.) führen oft zu unterschiedlichen Gitterbaufehlern → Folge: unterschiedliche energetische Zustände des Kristallgitters.

Allgemeiner ***Einfluß von Gitterbaufehlern:*** auf Beginn von Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgängen, mechanische Festigkeit, kritische Stromdichte bei Supraleitern, Koerzitivkraft ferromagnetischer Legierungen u.a.

Thermische Reaktionen/Aktivierung

„***Statische Verhältnisse***“ der Metalle = Kristallgitter mit ihren Gitterbaufehlern; außerdem

„***dynamische Verhältnisse***“ = Reaktionen von Metallen → eigenschaftsbildend, -bestimmend.

(s. ***Thermisch aktivierte Reaktionen, Platzwechselforgänge, Aktivierungsenergie, Diffusion / Diffusionsarten***)

Zu den thermischen Reaktionen gehören:

Erholung (Ausheilung): Abbau der Gitterbaufehler → Verringerung innerer Spannungen, der Streckgrenze u.a. der Metalle.

Spannungsrelaxation: Bedeutungsvoll für das temperatur- und zeitabhängige Verhalten von metallischen Werkstoffen (z. B. Formänderung verspannter Bauteile, Festigkeit von Schraubverbindungen, Nutzspannung vorgespannter Federn).

Rekristallisation.

Elektrochemische Spannungsreihe

Für Metalle ist das Oxidationsverhalten gegenüber anderen metallischen Komponenten eine wichtige Eigenschaft auch in Bezug auf ihren technischen Einsatz.

Die Bewertung der Oxidations- bzw. Reduktionswirkung eines Stoffes ist anhand der ***elektrochemischen Spannungsreihe*** möglich (s. [4]; [5]).

Mehrstoffsysteme

Der größte Teil der verwendeten „Metalle“ sind Legierungen, d.h. Mehrstoffsysteme. Die ***Zustandsdiagramme*** beschreiben die Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung → qualitative/quantitative Auskunft über Schmelzverhalten, Phasenzusammensetzung, Ausscheidungsbereiche der einzelnen Phasen des Systems, Mischungslücken u.a. im thermischen Gleichgewichtszustand.

Metall“gemische“ besitzen andere Eigenschaften als ihre Einzelkomponenten (vgl. WOODsche Metalllegierung). Das binäre Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm ist ein wichtiges zentrales System für Stahl auch als Bau- und Werkstoff (Abb. 2).

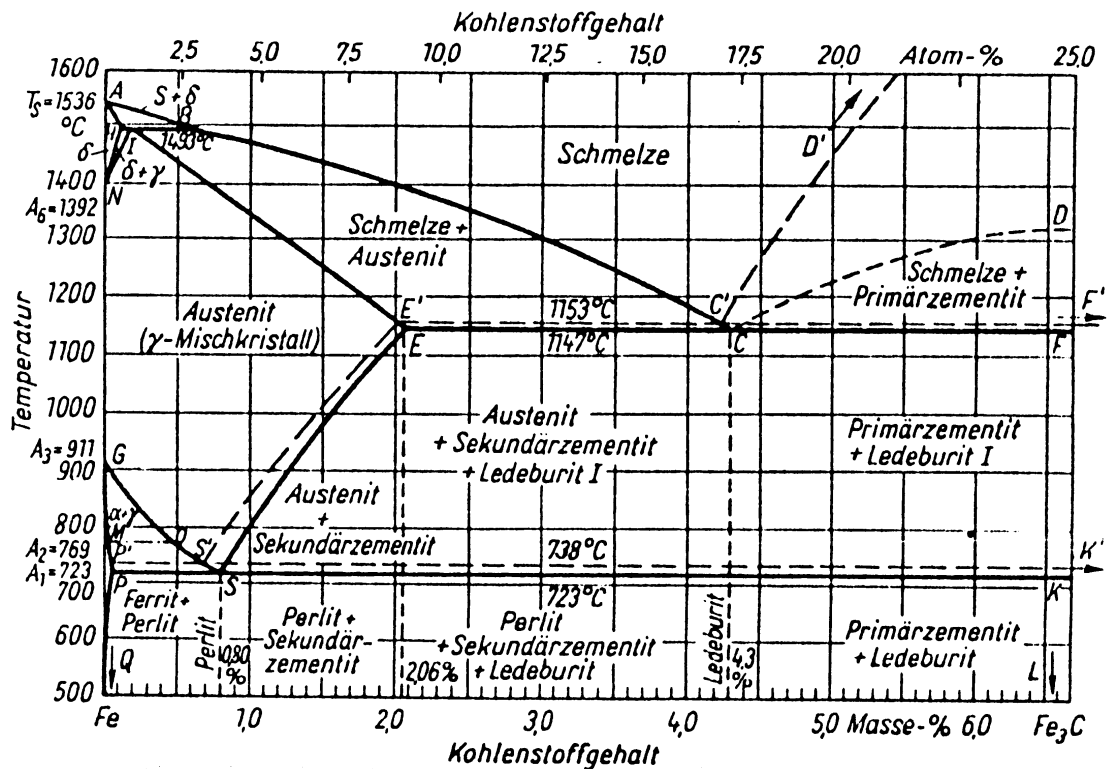


Abb. 2: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm (nach [7])

Pflichtliteratur

- [1] Kaps, Ch.: Vorlesungen Werkstoffchemie; Bauhaus-Universität Weimar, 1997/98.
 [2] Hornbogen, E.; Warlimont, H.: Metallkunde - Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen. 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokyo/Hong Kong/Barcelona/Budapest, 1991; (entsprechende Teilthemen in der Kapiteln 2 bis 6, 9, 10, 12).

3.2. Analytische Aufgabenstellung

3.2.1. Einführung

Die Analyse der Stoffeigenschaften der Metalle liefert wichtige Informationen über das Verhalten der Metalle und deren Legierungen bei deren Herstellungsprozess, der Beeinflussung von deren Eigenschaften beim Abkühlvorgang sowie für den Einsatz in Bezug auf die Anwendungen metallischer Erzeugnisse.

Die Ermittlung der Temperatur-Zeit-Kurve liefert zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens der Metalle/Legierungen wichtige Grundlagen.

Eine **vereinfachte Versuchsanordnung** zur Messung des Temperatur-Zeit-Verlaufs von Metallen bzw. Metall-Legierungen beim Abkühlen ist folgende:

Eine Probe, in welcher sich ein Thermoelement befindet, wird bis über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt. Beim Abkühlen des Tiegels entsteht ein Wärmestrom durch die Außenwand. Ist der Wärmestrom konstant bzw. ändert sich stetig mit der Temperatur, folgt die Proben­temperatur der Abkühlgeschwindigkeit (bei exothermer Reaktion - Freisetzung von Wärme \rightarrow Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit $-dT/dt \rightarrow$ Verlangsamung der Temperaturabsenkung; bei ausreichend

großer Probenmasse → isotherme Erstarrung, Temperatur des Probeninnern bleibt konstant (vgl. Gefrieren des Wassers).

Nach vollständiger Kristallisation → weitere Abkühlung des Metalls.

Bei der Abkühlung einer binären Legierung aus dem Schmelzzustand ergeben sich für die zwei Konzentrationen c_1 und c_2 (eutektische Zusammensetzung) folgende Temperaturverläufe (Abb. 3):

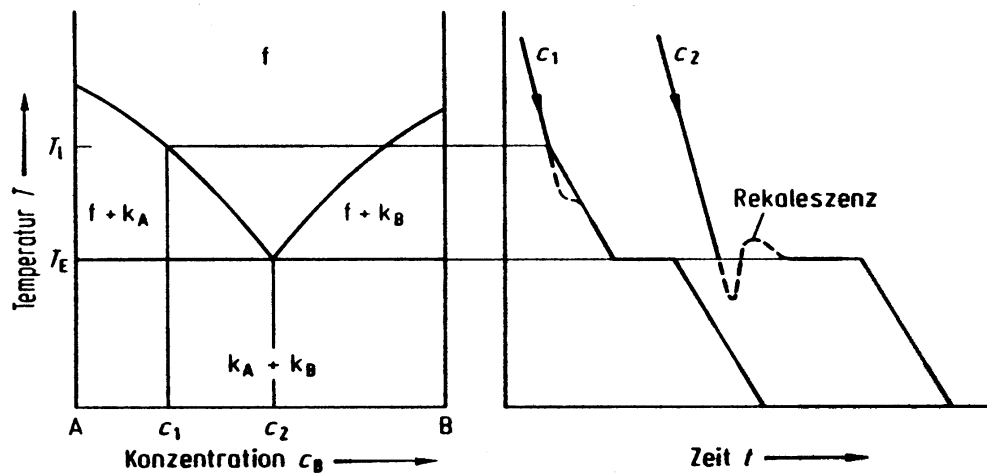


Abb. 3: Thermische Analyse der Erstarrung einer binären eutektischen Legierung (nach [2])

Zusammensetzung c_1 :

Die Zusammensetzung c_1 kühlt in der Schmelze konstant ab bis zum Erreichen der Liquidustemperatur T_1 . Bei gleichzeitiger Kristallisation der Schmelze → Absinken der Temperatur mit anderer Geschwindigkeit (→ im T-t-Verlauf: Knick bei der Liquidustemperatur T_{fl}). Bei Unterkühlung der Schmelze während der Keimbildung → Absenkung von T_{probe} unterhalb T_{fl} zunächst bis zu einem gewissen Betrag mit der ersten Abkühlgeschwindigkeit (Verlauf der gestrichelten Linie in Abb. 3). T_1 ergibt sich dann nur aus der graphischen Extrapolation der Meßkurve. Die Restschmelze erstarrt bei T_E (Erstarrungspunkt) eutektisch; T_E bleibt bis zur völligen Erstarrung der Schmelze konstant. Bei $T_{probe} < T_E$ sinkt die Temperatur mit wiederum anderer Geschwindigkeit weiter ab.

Eutektische Zusammensetzung c_2 :

Die Temperatur der flüssigen Phase (T_{fl}) sinkt mit bestimmter Abkühlgeschwindigkeit direkt bis T_E . Mit Beginn der Kristallisation → gleichzeitige Ausscheidung der festen Phasen k_A und k_B bei zeitlicher Konstanz der Temperatur bis zur völligen Auskristallisation der Schmelze. Ist im Realfall für die Auslösung der Kristallisationvorgänge eine Unterkühlung notwendig, nimmt die Temperatur für c_2 den gestrichelten Verlauf (Abb. 3). (Ausnahme: Bei intensivem Kristallisationsprozeß mit hoher Wärmetönung kann auf die Unterkühlung der Schmelze eine Wiederwärmung über die Erstarrungstemperatur hinaus erfolgen (sog. *Rekaleszenz*). Nach völliger Kristallisation der Schmelze sinkt die Proben temperatur wieder ab.

3.2.2 Versuchsdurchführung

4.2.2.1 Zielstellung

Es ist die Temperatur-Zeit-Kurve beim Erkalten der WOODschen Metall-Legierung aufzunehmen und zu diskutieren.

Hierzu wird die im Versuch 4.1.2 bereits hergestellte Schmelze der WOODschen Metall-Legierung verwendet.

3.2.2.2 Geräte/Chemikalien

Geräte: Becherglas, Reagenzglas, Tiegelzange, Thermometer, Bunsenbrenner, Stativ mit Klemmen, Schutzhandschuhe, Schutzbrille

Ausgangsstoffe/Chemikalien: WOODsches Metall

3.2.2.3. Versuchsablauf

Die eingewogene Menge WOODschen Metalls ist in ein Becherglas über dem Bunsenbrenner bis über die Schmelztemperatur auf maximal ca. 180 °C zu erhitzen. Am Stativ oberhalb des Becherglases wird an der Halterung das Thermometer befestigt. Das Thermometer wird zur besseren Wärmeübertragung der Temperatur der Schmelze in ein Reagenzglas mit Öl gesteckt und so in die Schmelze zur Messung der Proben temperatur gebracht.

Ab diesem Zeitpunkt ist sofort mit der Messung der Temperatur-Zeit-Kurve der Schmelze zu beginnen in Abständen von zunächst aller 30 s. Nach dem Erreichen des Abschnittes konstanten Temperaturnivaus wird die Temperatur in Abständen von 1 bis 2 min abgelesen.

Die ermittelte Temperatur-Zeit-Kurve der untersuchten Legierung ist auszuwerten und zu diskutieren.

3.2.2.4 Fragen zur Vorbereitung und Aufgaben

1. Was sind die charakteristischen Begriffe zur Beschreibung thermischer Zustände und Abläufe in einem polynären Stoffsystem?
2. Beschreiben Sie den Verlauf der Abkühlung (Abhängigkeit der qualitativen Phasenzusammensetzung von der Temperatur sowie der Temperatur von der Zeit) einer Schmelze mit einer eutektischen und einer nicht-eutektischen Zusammensetzung!
3. Welchen Einfluß haben die Gitterbaufehler auf Eigenschaften und thermisches Verhalten der Metalle?
4. Was versteht man unter Rekaleszenz? Wann ist dieser Effekt zu beobachten?

3.2.3 Grundlagen und Vertiefung

(s. Kapitel 4.1.1, 4.1.3 und 4.2.1 sowie Ergänzende Literatur)

Thermoanalyse [6]: Wichtig für Untersuchung der Zustandsänderungen von Metallen (exo- und endothermen Änderungen, der Enthalpie $\Delta H = f(T; t)$) → Methoden: z.B. • Differenz-Thermoanalyse (DTA: quantitative Erfassung der Temperaturänderung $\Delta T = f(T; t)$ bei chemischen/physikalischen Eigenschaftsänderungen der Probe), • Differenz-Kalorimetrie (DSC: quantitative Erfassung der Änderungen $dH = dH(T, t)$. Anwendung z.B. bei Aufstellung von Gleichgewichts- und Ungleichgewichts-Zustandsdiagrammen, Ermittlung von Schmelzwärme ΔH_{kr-fl} , Schmelzpunkt T_{kr-fl} , Umwandlungswärme, Umwandlungstemperatur u.a.

Ergänzende Literatur

- [3] Autorenkollektiv: Anorganikum, Bd. 1 und 2. Johann-Abrosius-Verlag, Leipzig/Berlin/Heidelberg; Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1993, S. 98 – 104, 128 – 135, 335, 346 – 350, 543 – 549, 581ff.
- [4] Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1997; Kapitel 2.8.6., S. 472 ff.
- [5] Atkins, P.W.: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Spektrum Akademie-Verlag Heidelberg/Berlin/Oxford, 1993, S. 244 - 246.
- [6] Volke, K.; Wächtler, H.-J.: Kapitel 6. Thermische Analyse. in: Bindebaustofftaschenbuch, Bd. 1, Verlag für Bauwesen, Berlin 1983, S. 203 - 244.
- [7] Schumann, H.: Metallographie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1991 (s. Kapitel System Eisen-Kohlenstoff)

Zeichen-/Symbolerklärung:

- T – Temperatur [K] bzw. [°C]
- ΔT – Temperaturdifferenz [K]
- T_{fl} – Temperatur der flüssigen Phase [K] bzw. [°C]
- T_E – Erstarrungspunkt [K] bzw. [°C]
- T_{kr-fl} – Schmelzpunkt (Übergang kristallin \rightarrow flüssig)
- ΔG_c^K – Aktivierungsenergie Keimbildung
- ΔH_{kr-fl} – Schmelzwärme beim Übergang kristallin \rightarrow flüssig
- ΔH – (Reaktions-)Enthalpie
- k_A, k_B – feste Komponenten (Phasen) A und B
- dT/dt – Aufheizgeschwindigkeit; Aufheizrate [K/min bzw. K/s]
- $-dT/dt$ – Abkühlgeschwindigkeit; Abkühlrate [K/min bzw. K/s]
- c_1, c_2 – Zusammensetzung 1 bzw. 2 von Legierungen