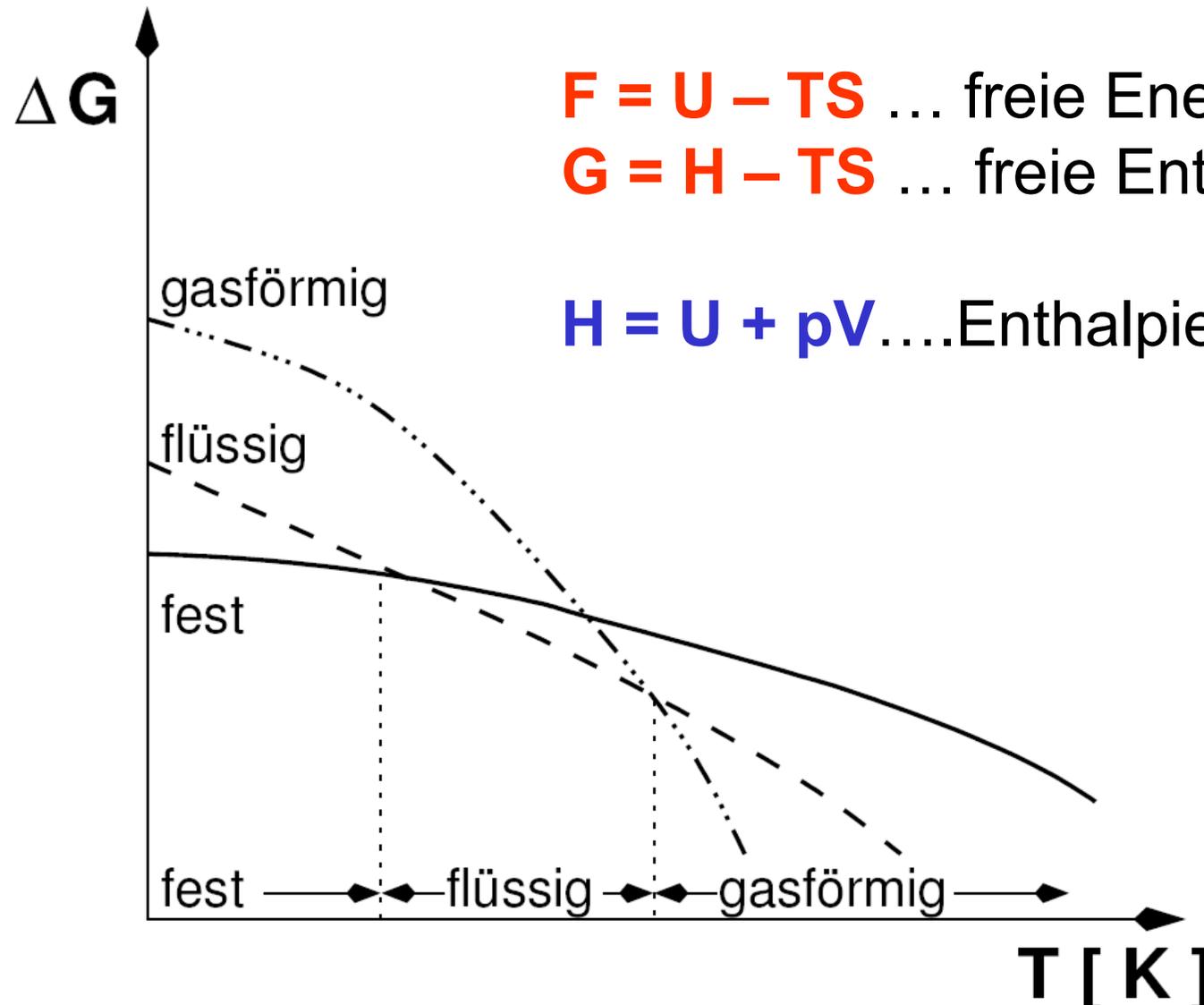


Materialwissenschaften, SS 2010

Ernst Bauer
Ch. Eisenmenger-Sittner
Josef Fidler

- 1.) Kristallstrukturen
- 2.) Strukturbestimmung
- 3.) Mehrstoffsysteme**
- 4.) Makroskopische Eigenschaften

Vorlesung am 10. Mai 2010



$F = U - TS$... freie Energie

$G = H - TS$... freie Enthalpie

$H = U + pV$Enthalpie

Generell existiert immer *die* Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, deren **freie Enthalpie** die geringste ist.

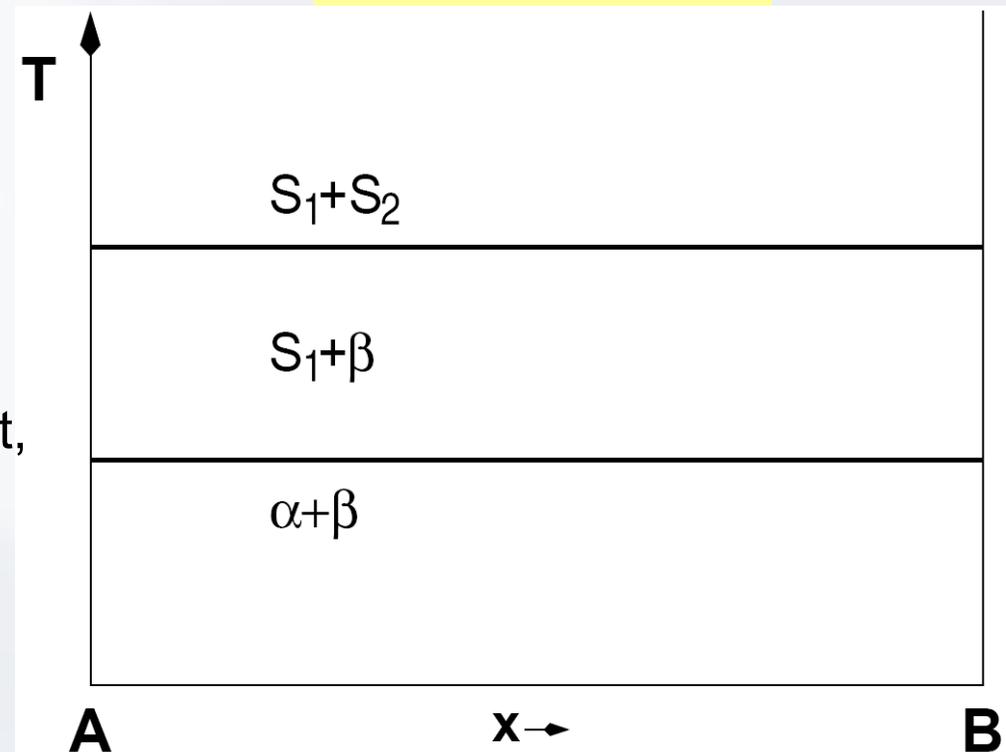
Herleitung binärer Phasendiagramme

Mit Hilfe der freien Enthalpie von mehrkomponentigen Phasen werden die Konzentrationsbereiche der thermodynamischen Stabilität der einzelnen Phasen bzw. die des Mehrphasengleichgewichts bei vorgegebener Temperatur bestimmt. Die Grenzkonzentrationen als Funktion der Temperatur T liefern die Stabilitätsbereiche in der (T, x) -Ebene und beschreiben damit das Phasendiagramm des binären Systems.

(z.B. Fe-Pb)

Überblick über die verschiedenen Typen von binären Phasendiagrammen

- Die überwiegende Zahl metallischer Systeme ist im flüssigen Zustand vollständig mischbar. Daneben gibt es auch Systeme mit begrenzter Mischbarkeit, sowohl im festen, als auch im flüssigen Zustand. Ein solches System mit begrenzter Mischbarkeit wird als **monotektisch** bezeichnet



- Im Festen tritt viel häufiger der **Fall begrenzter Löslichkeit** auf. Durch thermische Aktivierung wird nämlich die Tendenz zur Lösung mit steigender Temperatur begünstigt

(→ vgl. Temperaturabhängigkeit von G , H und S).

- Liegt die **Mischungslücke nur bei tiefen Temperaturen** vor, so erstarrt die Schmelze zunächst stets zum Mischkristall und erst bei weiterer Abkühlung zerfällt die feste Lösung in ein Phasengemenge.

- liegt die **Maximaltemperatur der Mischungslücke oberhalb der Soliduslinie**
→ neue Form des Zustandsdiagramms:

Am Schnittpunkt der Soliduslinie mit der Grenze der Mischungslücke stehen **3 Phasen miteinander im Gleichgewicht**.

Gemäß der **Phasenregel** gilt dann:

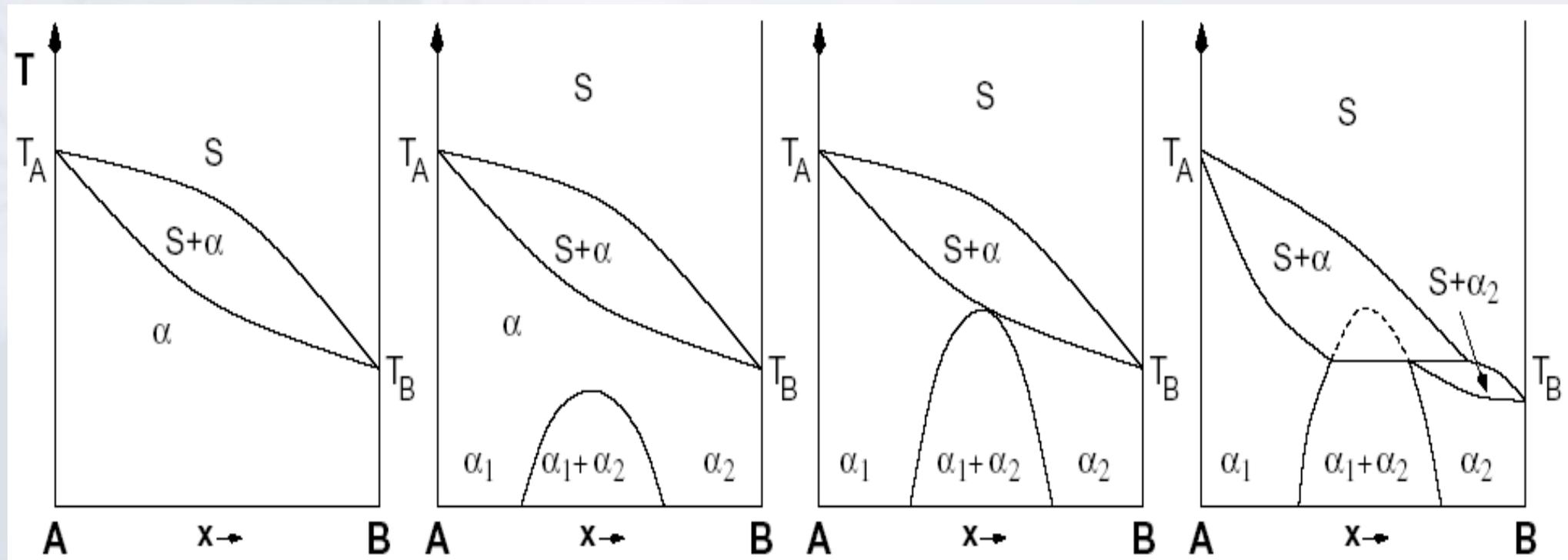
$$\text{allgemein: } f = k - p + 2 \quad \text{für } p = \text{const.:} \quad f = k - p + 1 = 0$$

k ... Komponenten (A,B ... 2); p ...Phasen (fest_A, fest_B, flüssig ...3)

kein Freiheitsgrad: invarianter Punkt

- Es gibt für vollständig mischbare Systeme im Prinzip 3 Formen für den Koexistenzbereich von flüssiger und fester Phase.

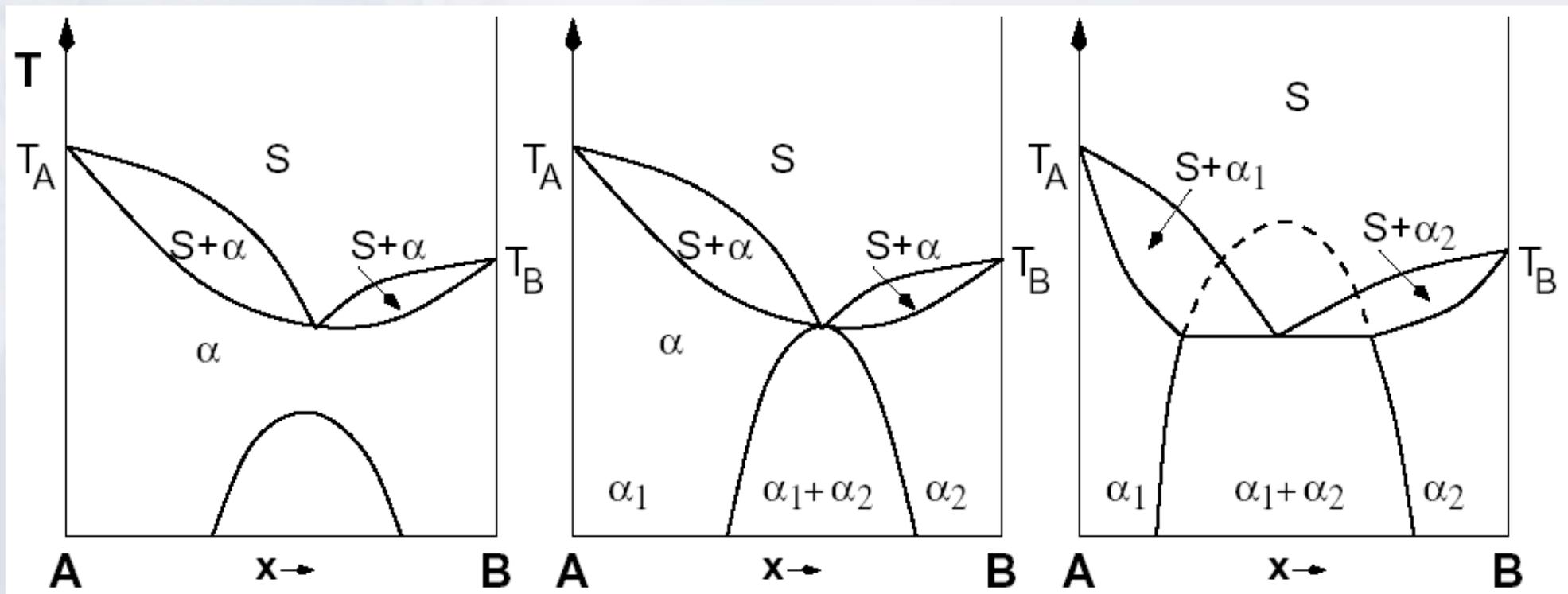
Dies ist zum einen der „linsenförmige“ monoton fallende Bereich, wie er für ideale Mischungen typisch ist. In diesem Fall kommt es zur **Bildung eines peritektischen Zustandsdiagramms**.



Steigender Temperaturbereich der Mischungslücke



- Zum anderen kann der Verlauf von Solidus- und Liquiduslinie ein Minimum aufweisen, wie es für reale Mischungen bereits diskutiert wurde. In diesem Fall kommt es zur Bildung eines **eutektischen Zustandsdiagramms**.



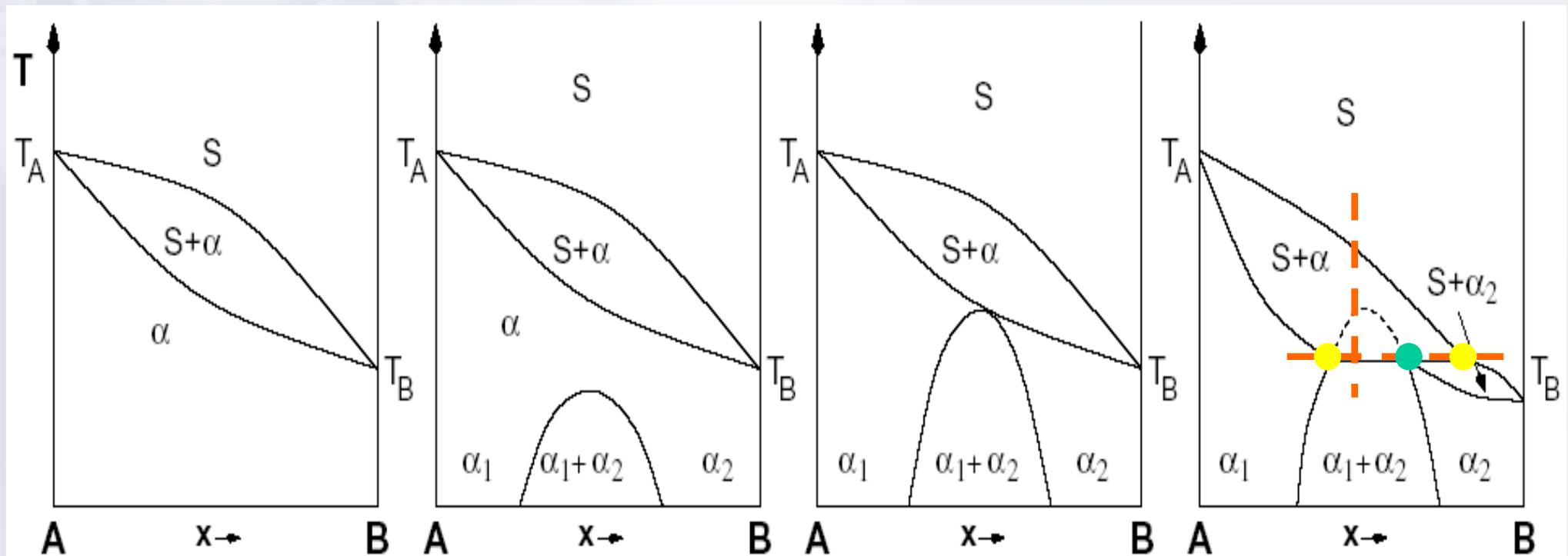
Steigender Temperaturbereich der Mischungslücke



• Ein **peritektisches System** ist dadurch gekennzeichnet, dass eine feste Phase α mit der Konzentration x_p bei der peritektischen Temperatur T_p unter Zersetzung schmilzt. Dies wird durch die **peritektische Reaktion $S + \alpha_1 \rightarrow \alpha_2$** beschrieben.

Die peritektische Temperatur liegt immer zwischen den Schmelztemperaturen der reinen Komponenten.

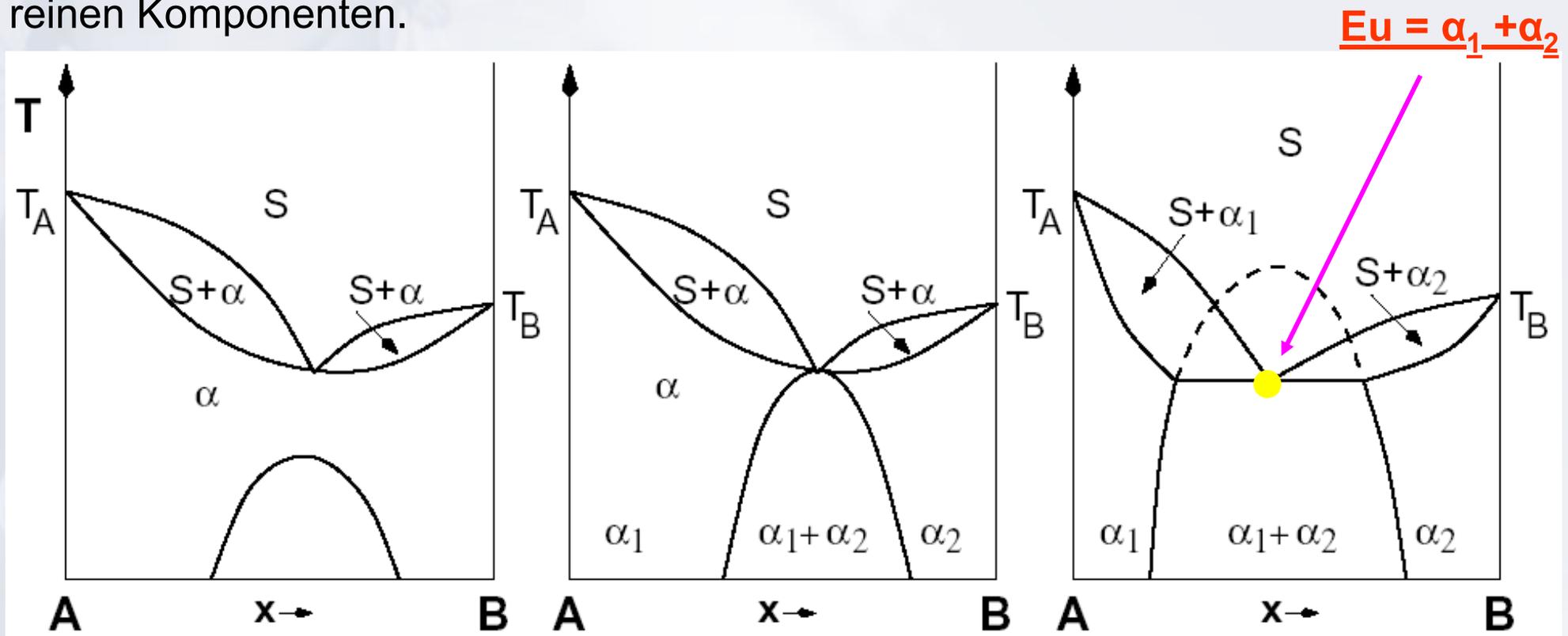
Peritektische Systeme entstehen i.d.R. dann, wenn die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten stark unterschiedlich sind.



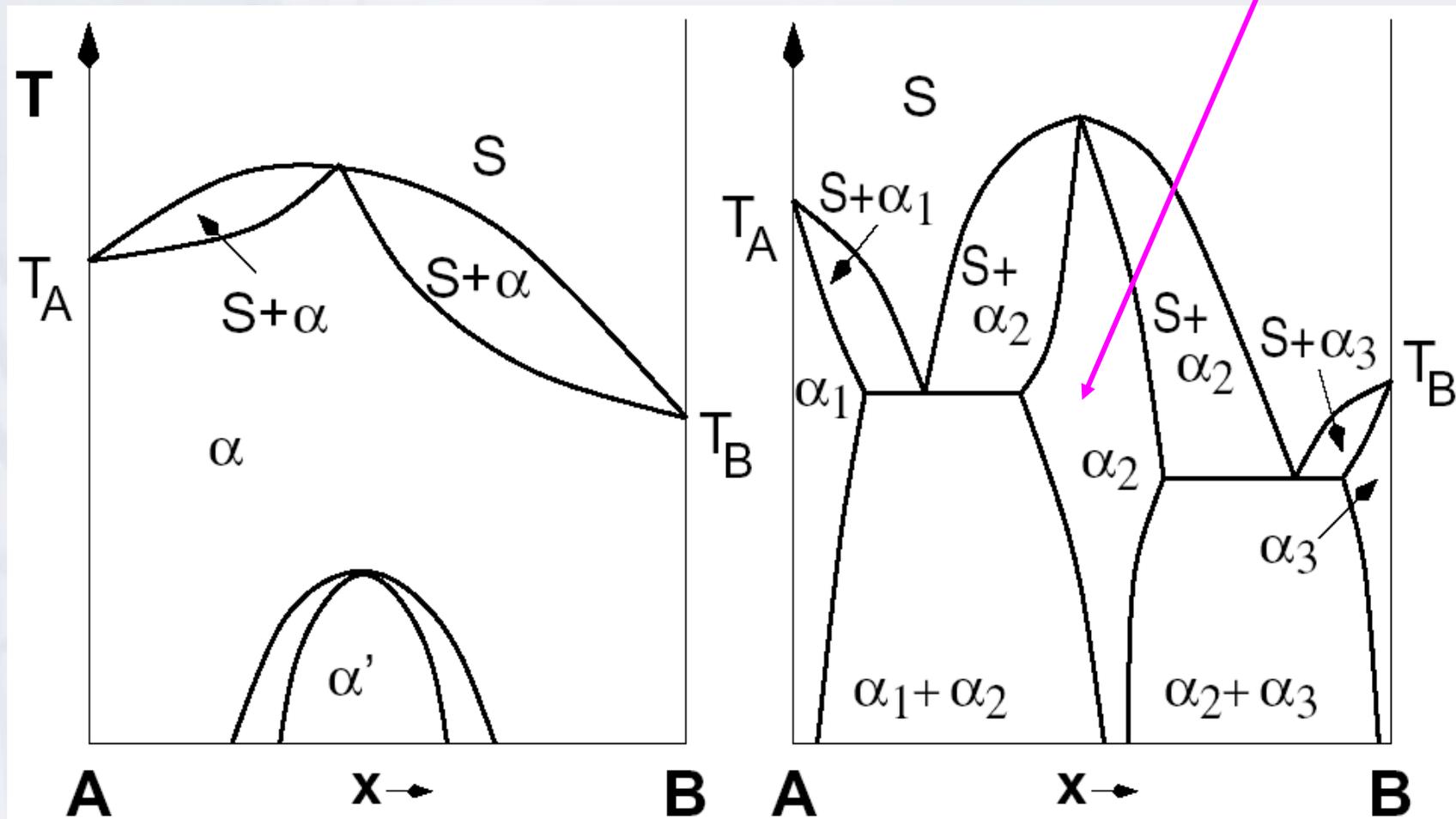
Ein **eutektisches System** ist dadurch gekennzeichnet, dass eine mehrkomponentige Schmelze mit der eutektischen Zusammensetzung x_E während der Erstarrung bei der eutektischen Temperatur T_E in ihre Komponenten zerfällt, bzw. in 2 Phasen mit stark unterschiedlicher Zusammensetzung.

Dies wird durch die **eutektische Reaktion $S \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$** beschrieben.

Die **eutektische Temperatur** liegt immer tiefer als die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten.



Weitere prinzipielle mögliche Form des Zustandsdiagramms: falls Solidus- und Liquiduslinie ein Maximum aufweisen:
 In diesem Fall besteht die Tendenz zur **Bildung einer intermetallischen Phase** bei der Erstarrung der Schmelze.



Die entstehende **intermetallische Phase** kann in einem weiten Konzentrationsbereich vorliegen, oder zu einer streng stöchiometrischen Zusammensetzung entarten (Strichphase; engl.: **line compound**).

Trotzdem muss es aufgrund thermodynamischer Überlegungen immer eine **gewisse** (wenn evtl. auch sehr kleine) **Randlöslichkeit** geben und damit für die Phasen auch eine endliche Breite im Zustandsdiagramm. D.h., die im Phasendiagrammen oft als Strichphasen eingetragenen intermetallischen Phasen besitzen trotzdem ein Phasenfeld mit einer **endlichen Ausdehnung**, selbst wenn die Breite des Phasenfelds extrem schmal ist. Die Ursache für dieses Verhalten geht auf das chemische Potential zurück. **So kann der Übergang im chemischen Potential zwischen zwei Phasen zwar beliebig steil sein, aber er muss stetig sein.** In Analogie kann eine Randphase nicht rein sein und es gibt immer eine, manchmal sehr geringe, Randlöslichkeit (z.B. < 0.5 -1at.% der Komponente B in A).

Alle anderen möglichen Formen von Zustandsdiagrammen, die beliebig kompliziert aufgebaut sein können, lassen sich **aus diesen Grundtypen ableiten.**

In **Abhängigkeit von der Wechselwirkung zwischen den Komponenten** findet man für **größere Wechselwirkung zwischen den gleichen Komponenten** im Vergleich zu ungleichen Paaren von Atomen

$$\epsilon_{AB} < \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$$

die Bildung eines **eutektischen Phasendiagramms**.

Im anderen Fall

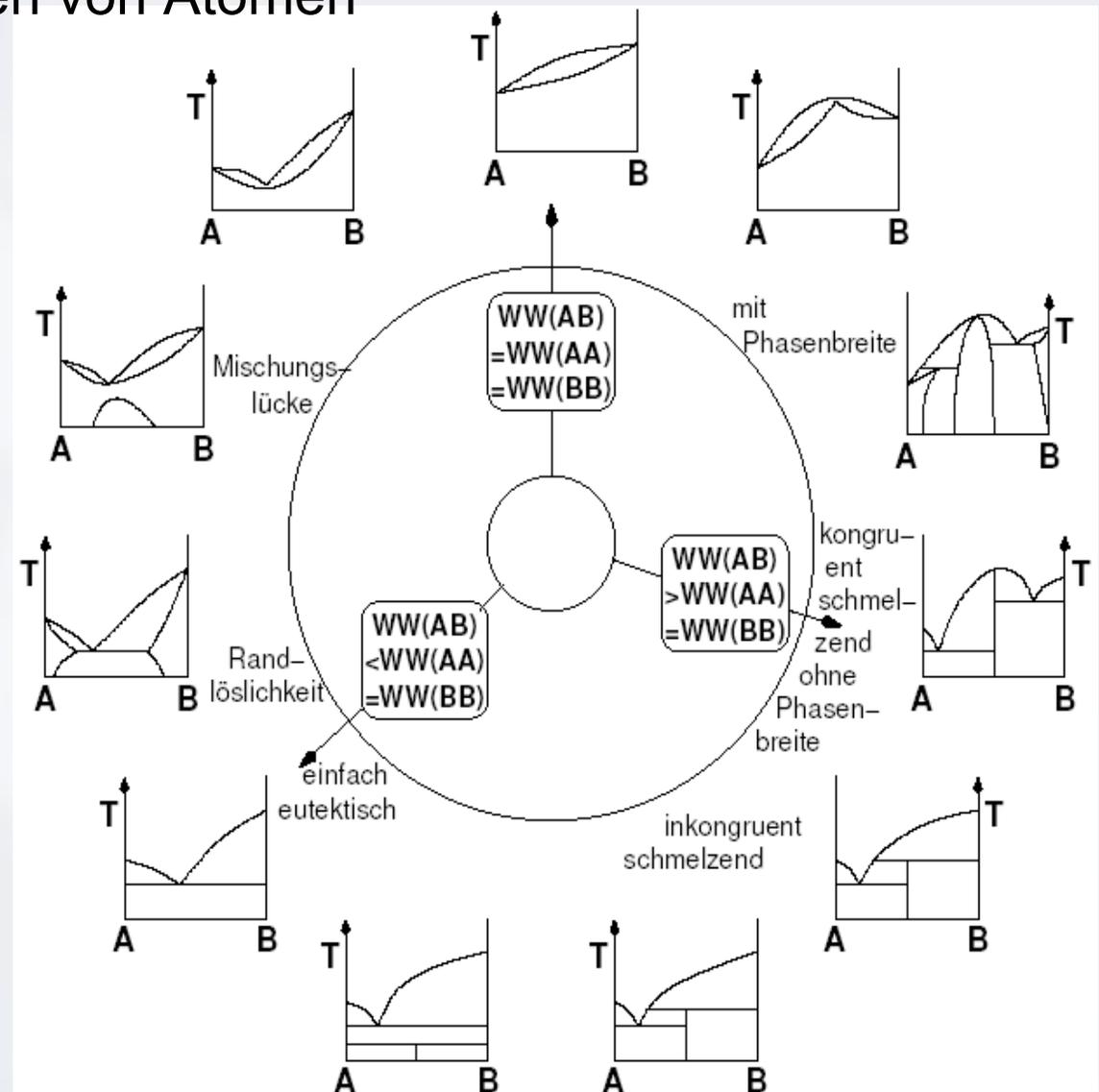
$$\epsilon_{AB} > \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$$

wird die Bildung **intermetallischer Phasen**

beobachtet. Wenn die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten komplizierter Natur sind

$$\epsilon_{AB} \neq \epsilon_{AA} \neq \epsilon_{BB}$$

wird meist die Bildung **peritektischer Zustände** beobachtet.

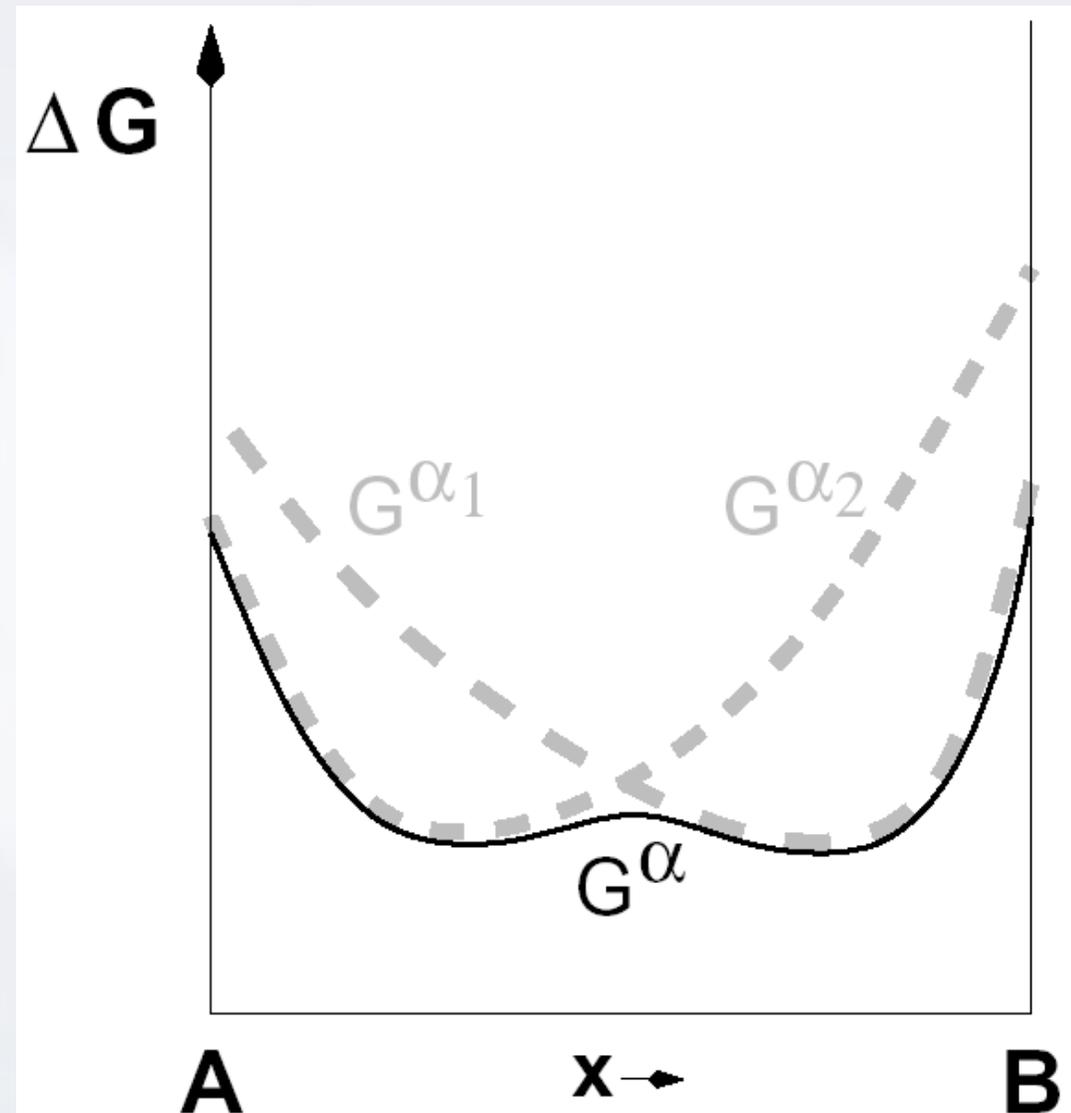


Thermodynamik der Legierungen – Bezeichnungen

Zustandsdiagramme lassen sich thermodynamisch herleiten und deuten. Zunächst einmal werden dabei oft **die einzelnen freie Enthalpie-Kurven**

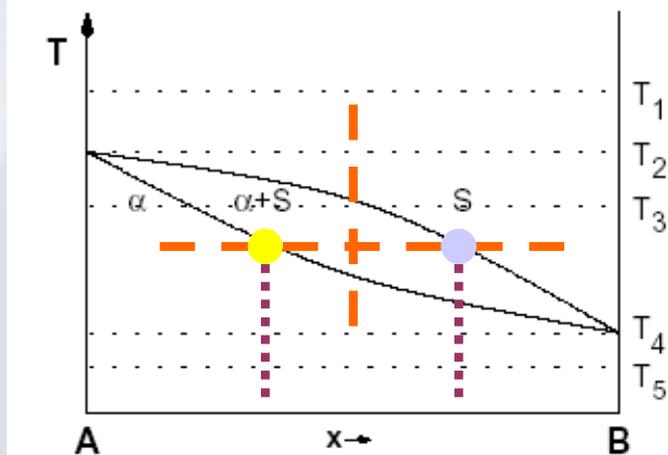
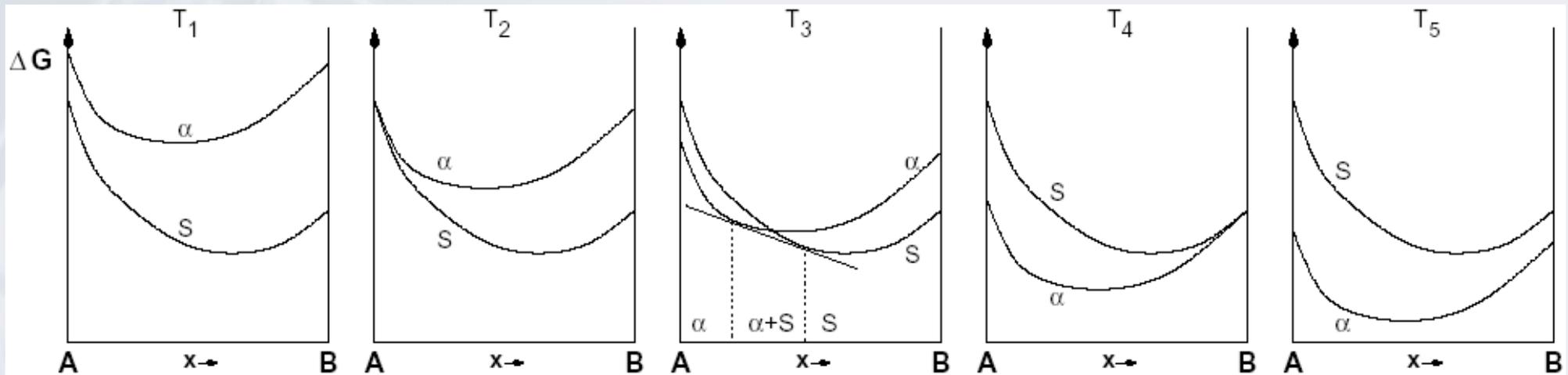
der festen Phasen zur besseren Übersicht zu einer einzigen Kurve zusammengefasst (G^{α_1} , G^{α_2} usw.), die für jede feste Phase in einem mehrkomponentigen System existieren, werden **lediglich anhand ihrer gemeinsamen Minimalwerte beschrieben.**

Die festen Phasen werden von links nach rechts durchnummeriert ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, oder α, β, \dots)



Vollständig mischbare Systeme

- Der **einfachste Fall** eines binären Phasendiagramms liegt für Systeme vor, bei denen sich die verschiedenen Atomsorten **sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand gegenseitig anziehen**. Der mit dem Mischen verbundene Energiegewinn schlägt sich in einer **negativen Mischungsenthalpie $H^{\text{Mix}} < 0$** für beide Phasen nieder.
- Ein weiteres Merkmal ist, dass es im Festkörper keine ausgeprägte chemische Ordnung gibt, d.h. die Gitterplätze können von jeder Atomsorte gleichberechtigt besetzt werden. Daraus resultiert eine Form der freien Enthalpie-Kurve als Funktion der Konzentration, ähnlich wie bei der flüssigen Phase.
- Bezeichnung für ein im festen Zustand vollständig mischbares System:
Mischkristall oder **feste Lösung**
Bsp.: Cu – Ni
- Konstruktion des Phasendiagramms für eine AB-Legierung durch Betrachtung der $G(x)$ -Kurven für die Schmelze S und die feste Mischphase α in Abhängigkeit von der Temperatur:

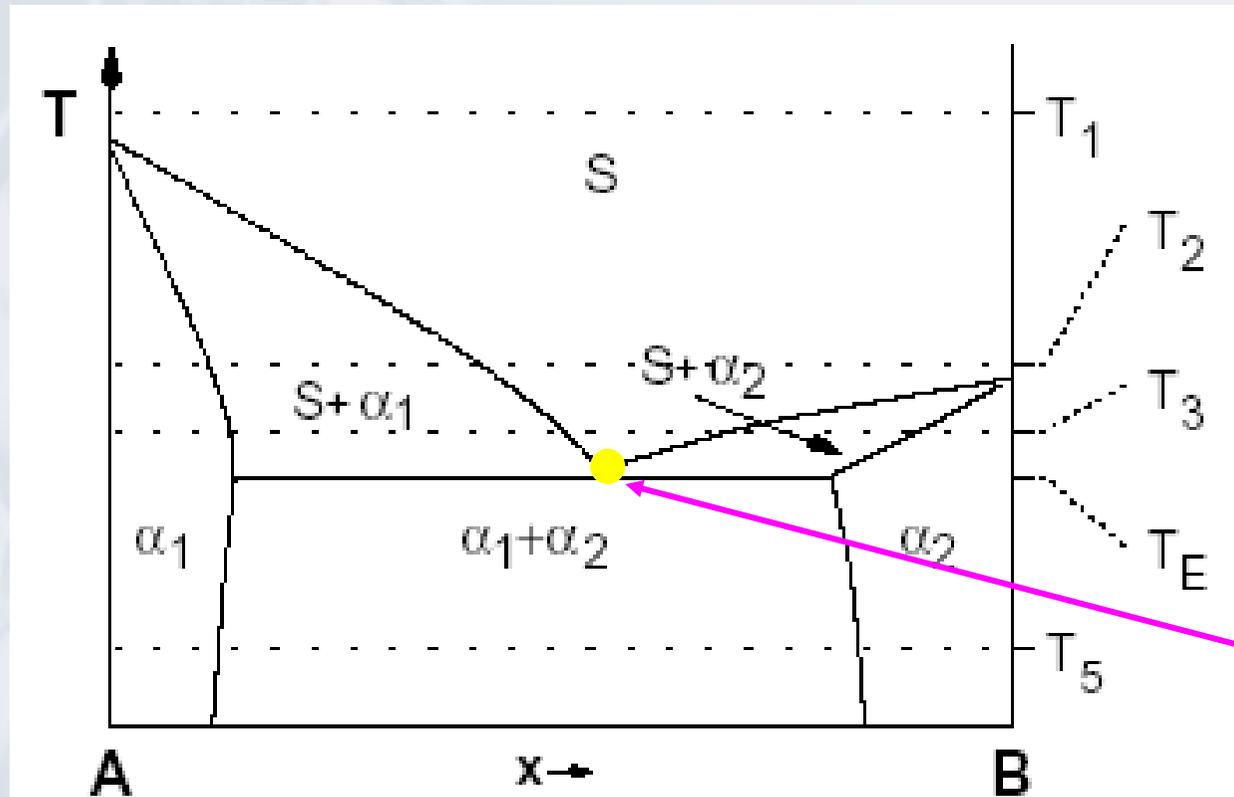


T_1 : Schmelze S thermodynamisch stabil für alle Konzentrationen, da $G^S < G^\alpha$

T_2, T_4 : hier schneiden sich die Liquidus- und die Soliduslinie bei der Schmelztemperatur $T_m(A)$ der Komponente A und $T_m(B)$ der Komponente B bei der Konzentration $x = 0$ bzw. $x = 1$;

T_3 : je nach Zusammensetzung ist entweder die Schmelze, der Festkörper oder ein Phasengemisch aus Schmelze und fester Phase thermodynamisch stabil
Grenzkurven: Solidus- und Liquiduslinie;

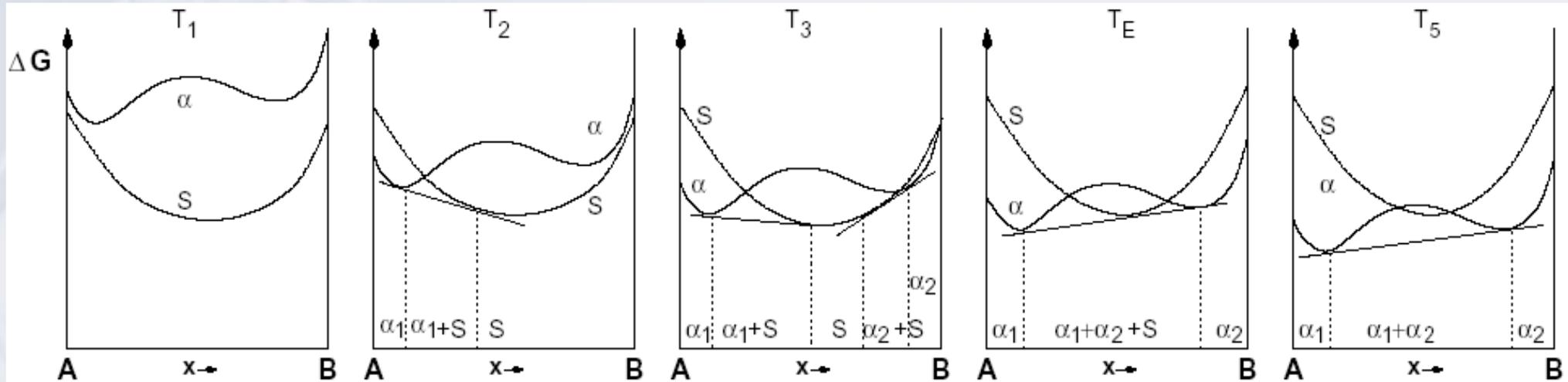
T_5 : Feste Phase α thermodynamisch stabil für alle Konzentrationen, da $G^S < G^\alpha$



Eutektische Systeme

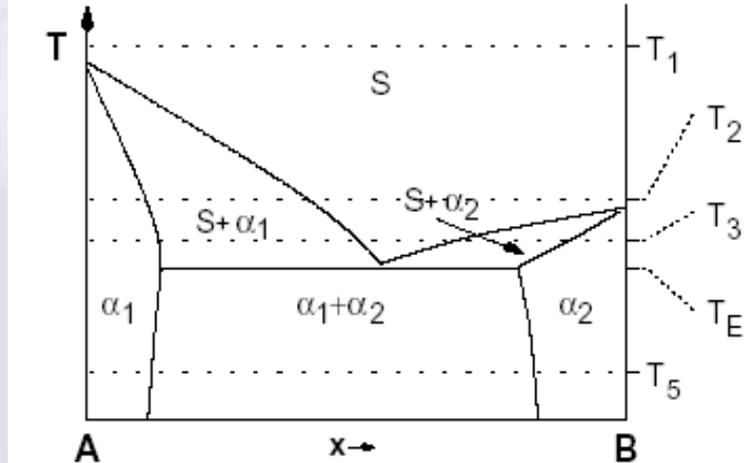
Eutektikum

- Eutektische Systeme sind dadurch gekennzeichnet, dass die **Schmelze gleichzeitig in zwei feste Phasen erstarrt** und somit bei der **Schmelztemperatur ein Gleichgewicht zwischen 3 Phasen besteht ($\alpha_1 + \alpha_2 + \text{Schmelze}$)**.
- Dabei können die festen Phasen unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen oder der **feste Zustand entmischt aufgrund einer positiven Mischungsenthalpie ($H^{\text{Mix}} > 0$)** in Bereiche mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

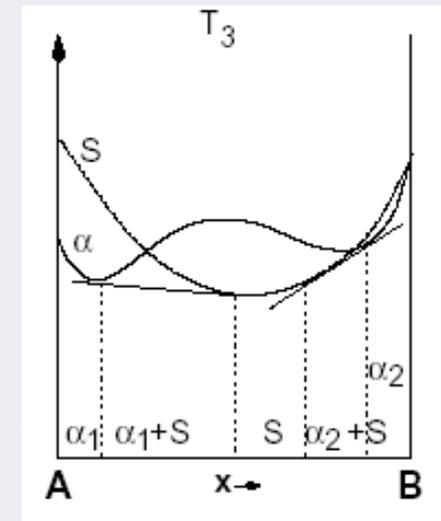
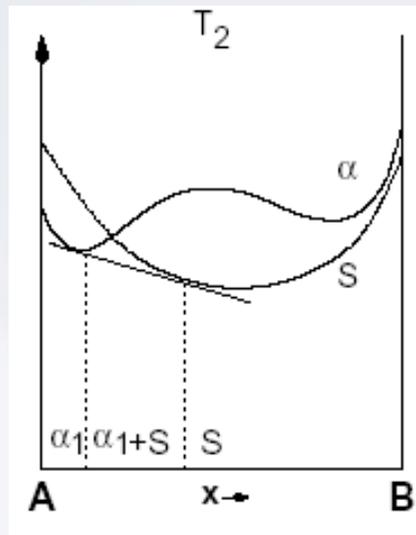
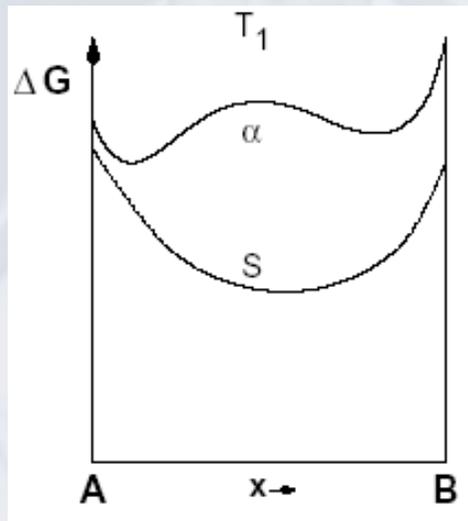


Eutektische Systeme

Konstruktion des Phasendiagramms:



- $G^S(x)$ hat einen nahezu parabelförmigen Verlauf
- Wenn die Kurven $G^{\alpha_1}(x)$ und $G^{\alpha_2}(x)$ in ihren Minima und Existenzbereichen ähnliche Verläufe besitzen, d.h. sie liegen bei **jeweils kleinerer und größerer Konzentration im Vergleich zum Minimum** von $G^S(x)$ der Schmelze, **dann kommt es zur Bildung eines eutektischen Zustandsdiagramms.**
- Im weiteren Verlauf werden beide $G(x)$ -Kurven der festen Phase α_1 und α_2 zu einer gemeinsamen Kurve $G^\alpha(x)$ zusammen gefaßt.



T_1 : $G^S < G^\alpha$
 → Schmelze stabil

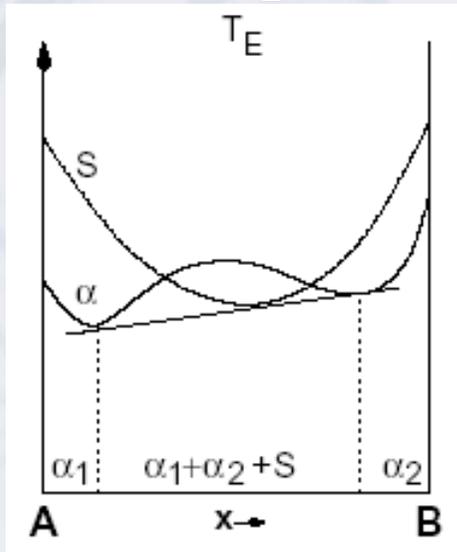
T_2 : -Sobald die Schmelztemperatur der höher schmelzenden Komponente unterschritten wird, kommt es zu getrennten Konzentrationsbereichen

-Solange nur eine Tangente an beide G^S und G^α -Kurven angelegt werden kann, existieren - wie im Fall der vollständigen Mischbarkeit

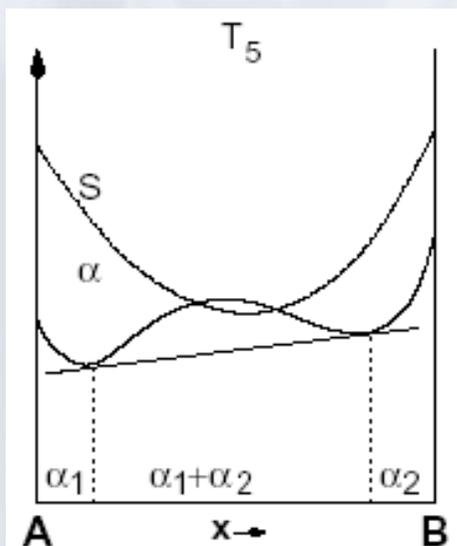
- drei Phasengebiete

T_3 : -Sobald aber die G^α -Kurve an zwei unterschiedlichen Stellen unterhalb der G^S -Kurve liegt, kann eine weitere Tangente an beide Kurven gelegt werden und es kommen **zwei neue Phasengebiete** hinzu (insgesamt also 5!)

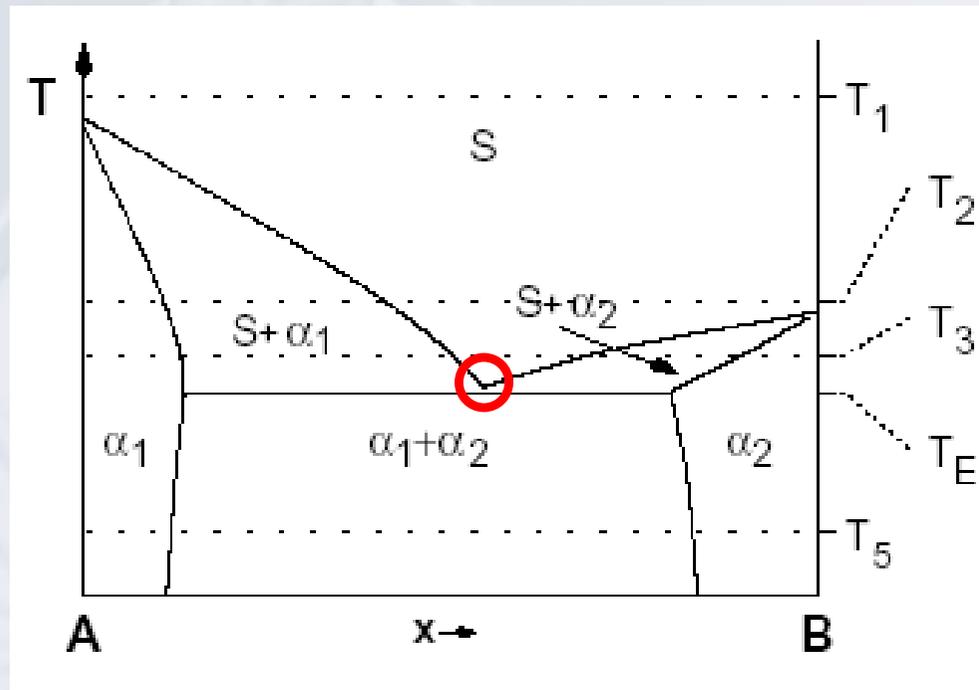
Damit existieren ausgehend von den reinen Komponenten jeweils zwei Konzentrationsbereiche mit fester Phase (α_1 und α_2) und Koexistenzbereiche ($S + \alpha_1$ und $S + \alpha_2$) neben der Schmelze (S).



T_E - Bei weiter absinkender Temperatur werden diese Bereiche größer, bis irgendwann der in der Mitte schrumpfende Bereich der Schmelze aufgezehrt wird. Bei dieser Temperatur sind beide Tangenten kollinear, d.h. die Tangenten liegen an drei Punkten an (einmal an $G^S(x)$ und zweimal an der $G^\alpha(x)$ -Kurve).



T_5 - Unterhalb dieser Temperatur T_E verschwindet die Schmelze aus dem Zustandsdiagramm, da die $G^S(x)$ -Kurve für alle Zusammensetzungen oberhalb der $G^\alpha(x)$ -Kurve oder der Tangente an ihren beiden Minima liegt. Die beiden Minima weisen auf die bereits erwähnte Mischungslücke im festen Zustand hin.



- ausgezeichneter Punkt im Phasendiagramm: **eutektischer Punkt** bei der **eutektischen Temperatur T_E** mit **eutektischer Zusammensetzung x_E**

Hier schneidet die Tangente drei Punkte der G^S - bzw G^α - Kurven, d.h. hier stehen die drei Phasen α_1 , α_2 und S im Gleichgewicht. (invariantes Gleichgewicht, da T_E und die Konzentrationen der beiden festen Phasen eindeutig bestimmt sind)

Bei T_E kann letztmalig eine Tangente an die $G^S(x)$ -Kurve gelegt werden, da für kleinere Temperaturen $G^S > G^\alpha$. Dies ist damit die niedrigste Temperatur des Systems, bei der noch Schmelze vorliegt. Daher kommt auch die Bezeichnung **Eutektikum (griech. „das Niedrigschmelzende“)**.

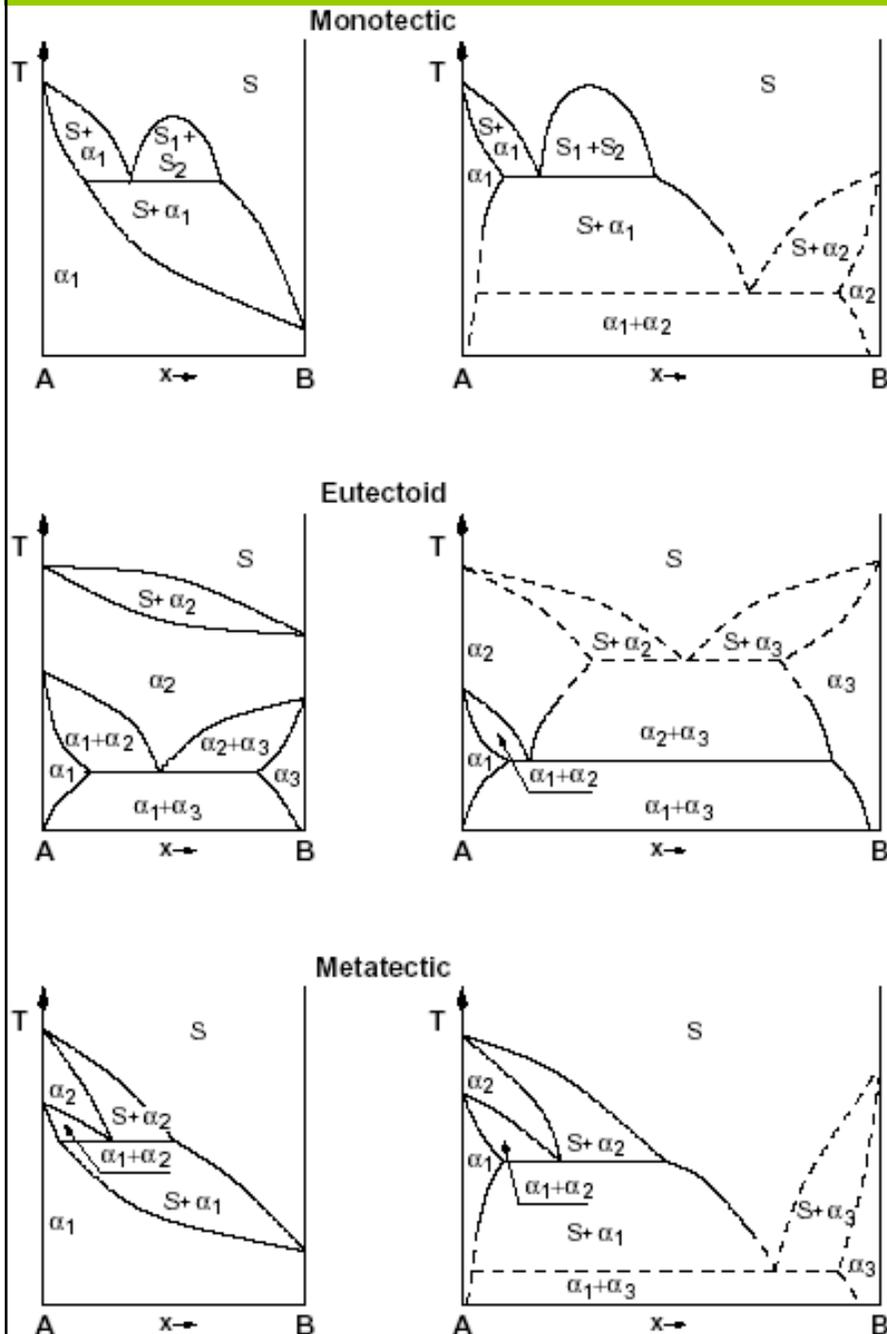
Im Phasendiagramm gibt es bei T_E eine horizontale Linie zwischen den Begrenzungslinien der Randphasen.

- Bei vielen binären Systemen weisen **die reinen Elemente unterschiedliche Kristallstrukturen** auf, sodass die Legierung im festen Zustand zwei unterschiedliche Mischphasen α und β bilden kann, die jeweils die Struktur der reinen Komponente A oder der Komponente B besitzen.
- Legierungen der eutektischen Zusammensetzung erstarren bei der eutektischen Temperatur T_E **gleichzeitig in beide feste Phasen**. Dies kann man in Form der Reaktionsgleichung

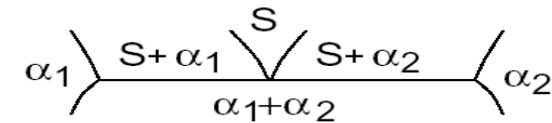


beschreiben. Dabei ist zu beachten, dass die Erstarrung bei konstanter Temperatur abläuft, da die Liquidus- und die Soliduslinie bei T_E (bzw. x_E) zusammenlaufen.

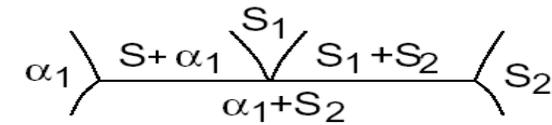
Dies ist vorteilhaft zur Vermeidung von **Seigerungen**, da **kein Konzentrationsausgleich in der festen Phase erfolgen muss** (im Gegensatz zur Erstarrung eines vollständig mischbaren Systems.) Daher sind **Gusslegierungen häufig eutektische Legierungen**. Ein weiterer Vorteil dabei ist die sehr niedrige Schmelztemperatur eutektischer Legierungen (**z.B. Woods Metall**).



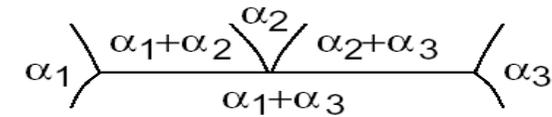
Eutectic



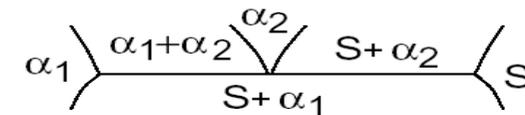
Monotectic



Eutectoid



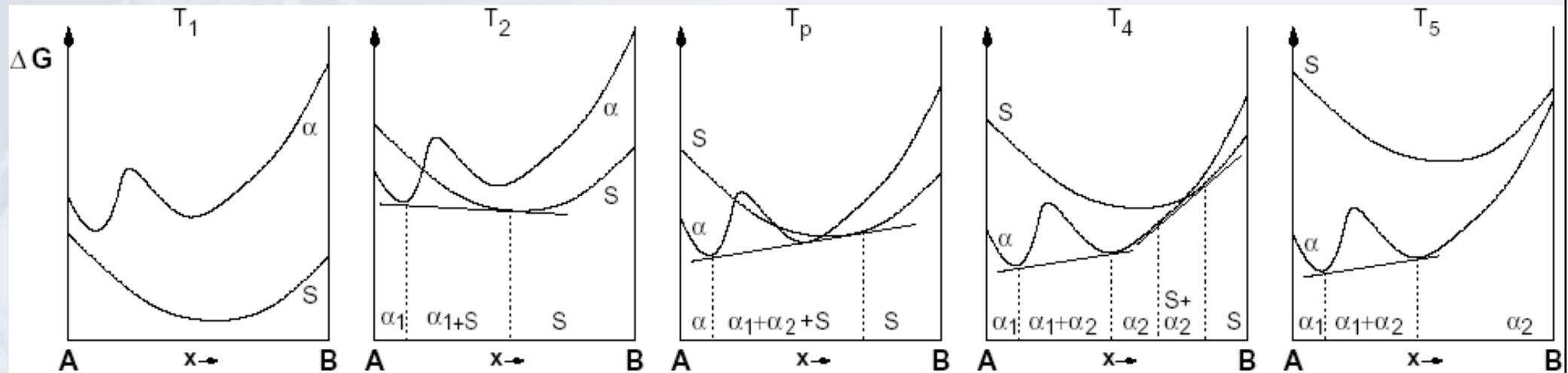
Metatectic



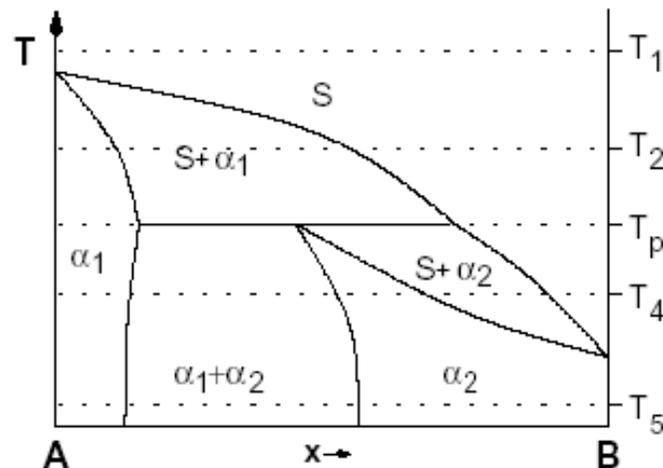
„Eutektisch-artige“ Phasendiagramme:

Anhand der beteiligten Phasen unterscheidet man:

- **monotektische Systeme:** 2 koexistierende flüssige Phasen
- **eutektoide Systeme:** analoge Umwandlung in festen Zustand
- **metatektische Systeme:** Reaktion einer festen Phase zu einem Gemisch aus fester und flüssiger Phase

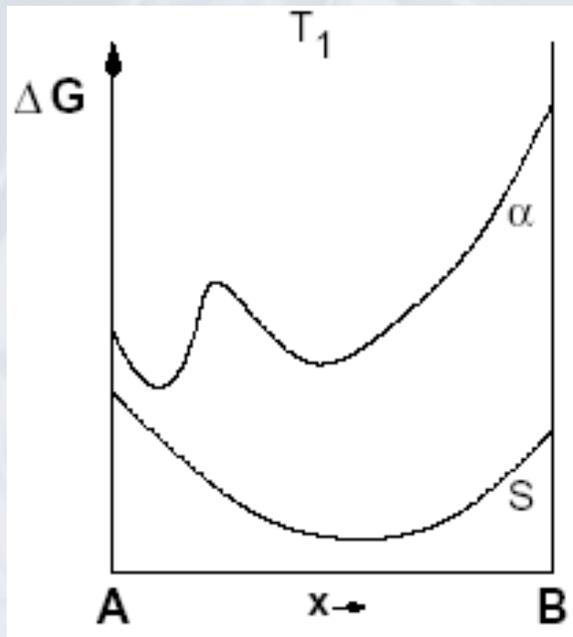


Peritektische Systeme

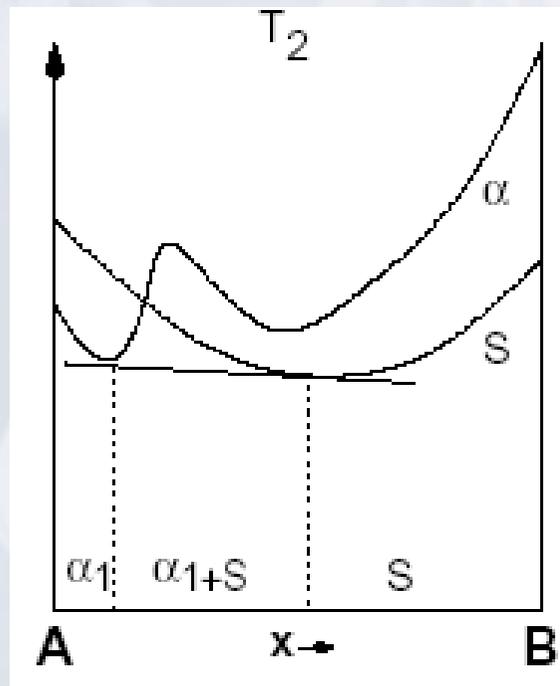


Bei peritektischen Systemen besitzen die **reinen Elemente stark unterschiedliche Schmelztemperaturen**. Die beiden freien **Enthalpie-Kurven der festen Phasen sind stark unterschiedlich**, d.h. die Phasen haben deutlich unterschiedliche Existenzbereiche. Beide Minima der gemeinsamen $G^\alpha(x)$ -Kurve der **festen Phase liegen auf einer Seite in Bezug auf das $G^S(x)$ -Minimum der flüssigen Phase**.

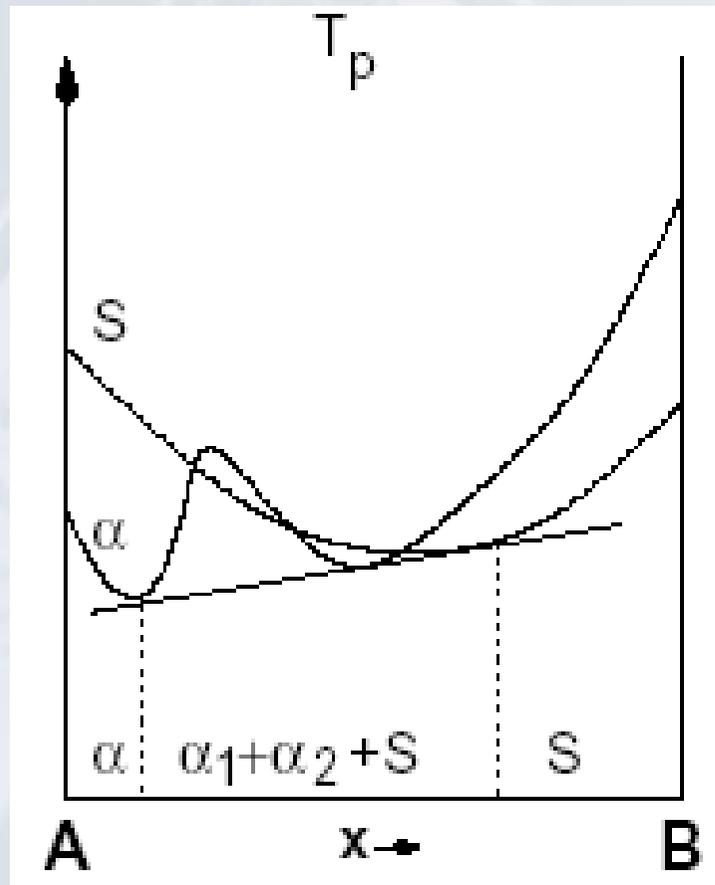
Die Minima weisen darüber hinaus vergleichbare Werte der freien Enthalpie auf. In diesem Fall kommt es zur Ausbildung eines peritektischen Phasendiagramms.



- T_1 : Auch hier gilt wiederum: solange die $G^S(x)$ -Kurve für alle Konzentrationen den niedrigsten Wert aufweist, liegt alleine die Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht vor.



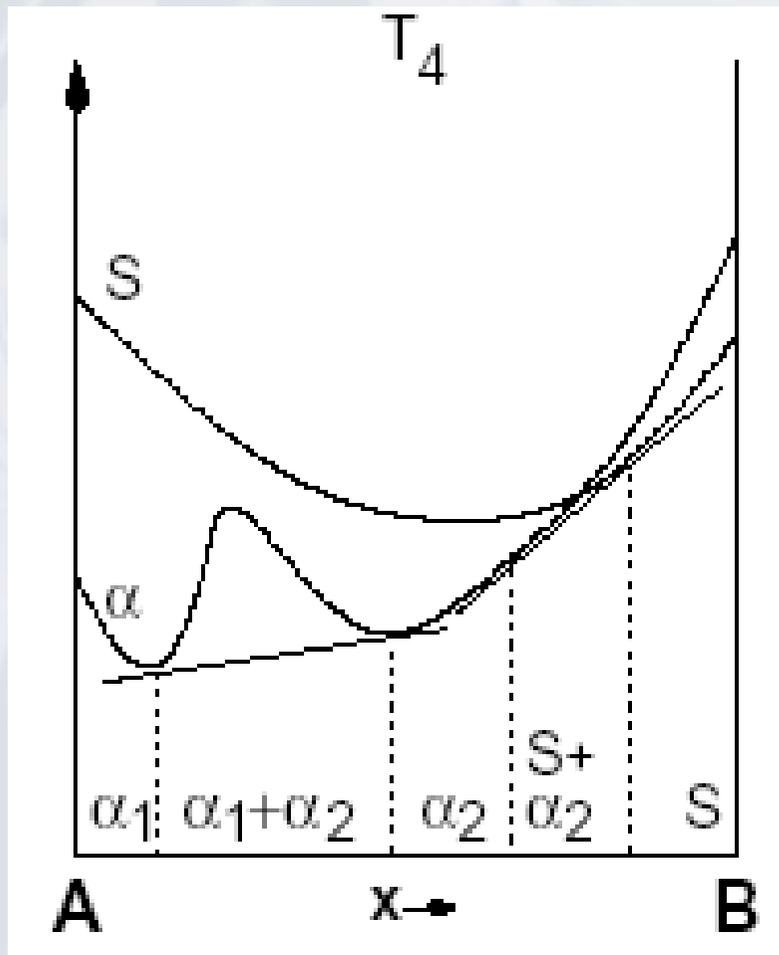
- T_2 : Bei absinkender Temperatur unterschreitet zunächst ein Minimum der $G^\alpha(x)$ -Kurve die $G^S(x)$ -Kurve. Damit entstehen drei Konzentrationsbereiche, in denen α , S und das Gemenge aus beiden Phasen vorliegen.



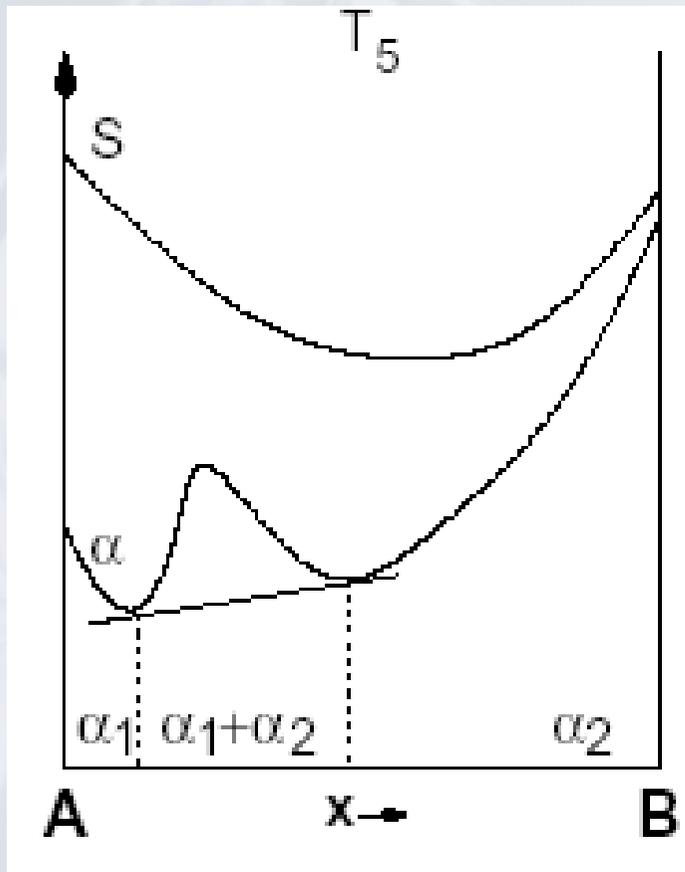
- Für weiter sinkende Temperaturen liegt die Tangente an der $G^S(x)$ -Kurve und am Minimum der $G^{\alpha'}(x)$ -Kurve an (z.B. bei T_2), bis bei T_p der Fall eintritt, dass beide Minima der $G^{\alpha}(x)$ -Kurve, also die Minima der beiden festen Phasen ($G^{\alpha_1}_{\min}$ und $G^{\alpha_2}_{\min}$) und das Minimum der freien Enthalpiekurve der Schmelze (G^S_{\min}), an einer gemeinsamen Tangente liegen. Bei dieser Temperatur liegt zum ersten Mal die zweite feste Phase (α_2) im Gleichgewicht vor. Man bezeichnet diese Temperatur als

peritektische Temperatur T_p bei der **peritektischen Zusammensetzung x_p** .

Die peritektische Temperatur liegt dabei zwischen den Schmelztemperaturen der Randkomponenten.



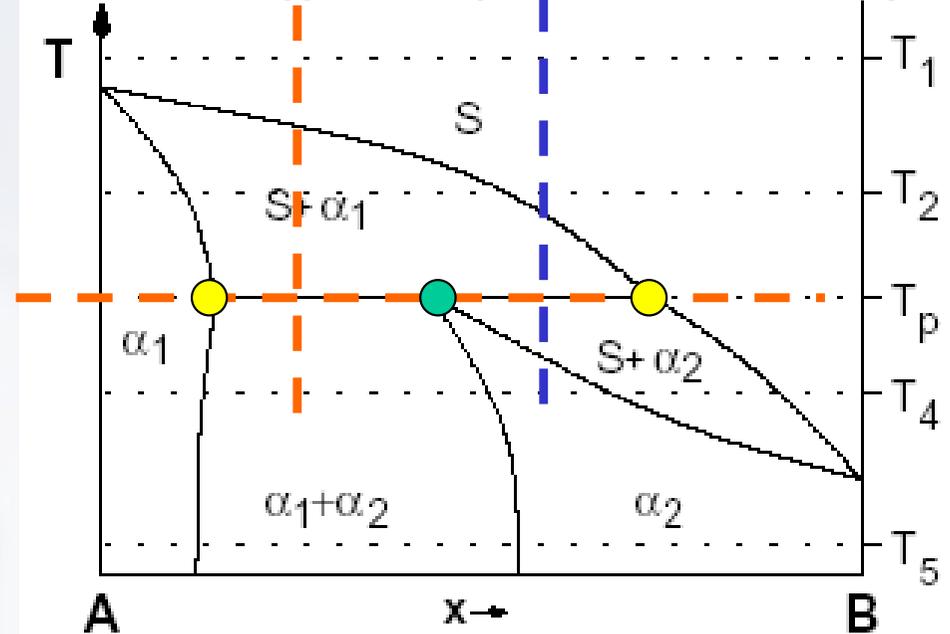
T_4 : Für weiter sinkende Temperaturen ($T < T_p$) wird der **Konzentrationsbereich der Schmelze immer kleiner** und der Bereich der zweiten festen Phase α_2 immer größer (z.B. bei T_4). Bei dieser Temperatur kann an die $G^S(x)$ -Kurve und an das Minimum der $G^{\alpha_2}(x)$ -Kurve eine **gemeinsame Tangente gelegt** werden. Eine zweite Tangente liegt zwischen den Minima der freien Enthalpie Kurven der beiden festen Phasen ($G^{\alpha_1}(x)$ und $G^{\alpha_2}(x)$). Während die letztere gemeinsame Tangente für sinkende Temperaturen erhalten bleibt, **verschiebt sich die Tangente zwischen der Schmelze und α_2 immer mehr in Richtung der Randphase**, wobei der Konzentrationsbereich, den sie überspannt, immer kleiner wird.



T₅: - Unterhalb des Schmelzpunkts der zweiten Komponente, wo beide freie Enthalpie-Kurven den selben Wert zeigen ($G^S = G^\alpha$), existiert keine Schmelze mehr.

α₂ aus α₁ (teilweise) und Schmelze (gesamt)

α₂ aus α₁ (gesamt) und Schmelze (teilweise)

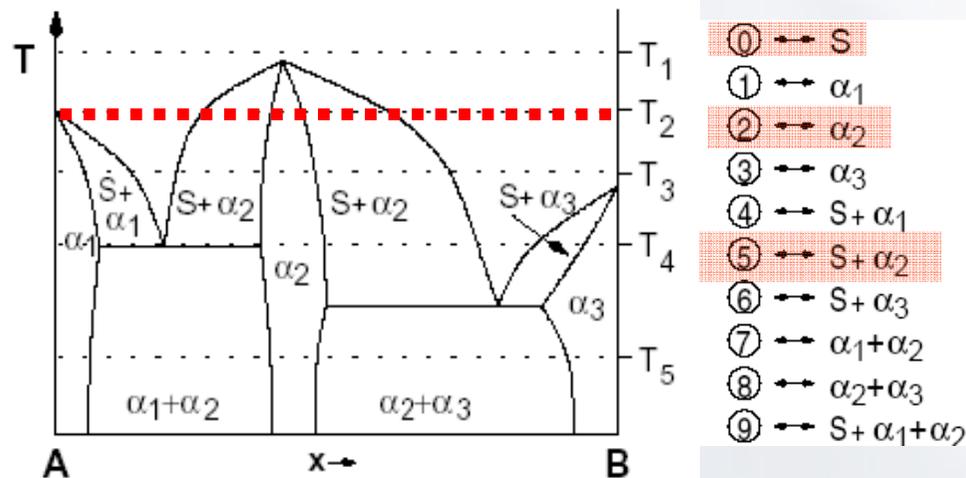
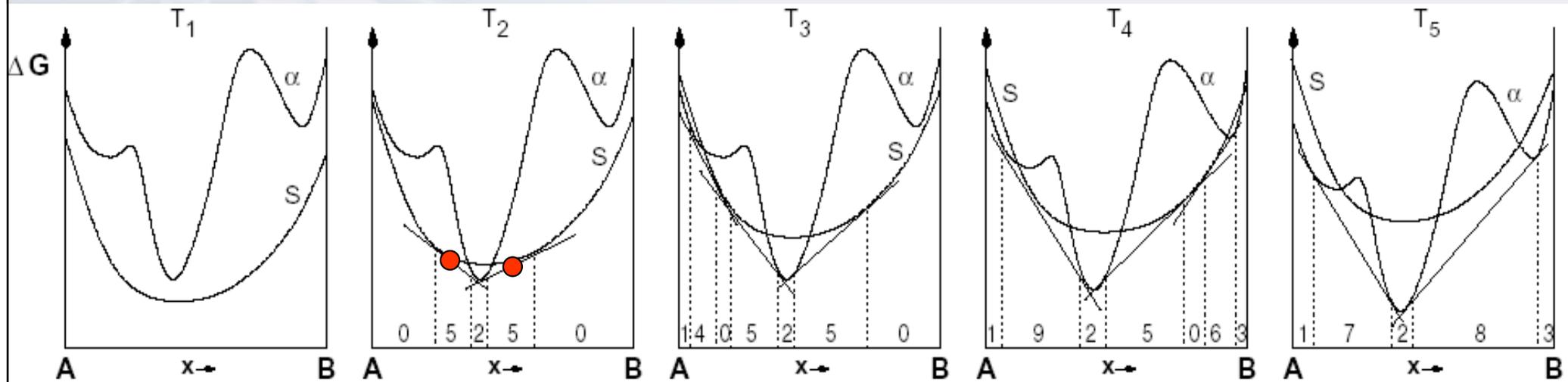


Peritektische Temperatur T_p : Umwandlung $L + \alpha_1 \rightarrow \alpha_2$, Phase α_2 wächst auf Kosten der Phase α_1 und der Schmelze (d.h. α_1 muss sich wieder auflösen).
Peritektische Reaktion: neue Phase α_2 durch Reaktion der beiden Ausgangsphasen $L + \alpha_1$.

Gegegensatz: eutektische Umwandlung: Hier entsteht aus 1 Phase (Schmelze) 2 feste Phasen ($\alpha + \beta$).

Systeme mit intermetallischen Phasen

- Bisher wurden Phasendiagramme von Legierungen betrachtet, die im festen Zustand Mischphasen bilden, wobei die Gitterstrukturen denen der Randkomponenten entsprechen und jede Legierungskomponente jeden beliebigen Gitterplatz besetzen kann.
- Hingegen zeigen intermetallische Verbindungen eine stark ausgeprägte **chemische Ordnung bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung c^*** .
- Solche geordneten Phasen kommen häufig in Legierungen vor, bei denen eine oder mehrere Komponenten gerichtete Bindungen aufweisen.
- Beispiel: **intermetallische Verbindung NiAl** mit 2 kubischen Untergittern
 - Bei der äquiatomaren Zusammensetzung $x_{\text{Ni}} = x_{\text{Al}} = x^*$ ist jedes **Untergitter** mit ganz **genau einer Atomsorte besetzt**.
 - Diese geordnete Struktur weist eine **besonders hohe thermodynamische Stabilität** auf (Minimum der freien Enthalpie-Kurve).
 - Jede **Abweichung** von der äquiatomaren Zusammensetzung hat zur Folge, dass Atome beider Sorten auf den gleichen Untergitter befinden (bzw. Leerstellen gebildet werden), wodurch die **chemische Ordnung gestört** ist. Entsprechend **steigt die freie Enthalpie** für nicht stöchiometrische Zusammensetzungen **drastisch an**.



Entwicklung des Phasendiagramms aus den freien Enthalpie-Kurven bei verschiedenen Temperaturen:

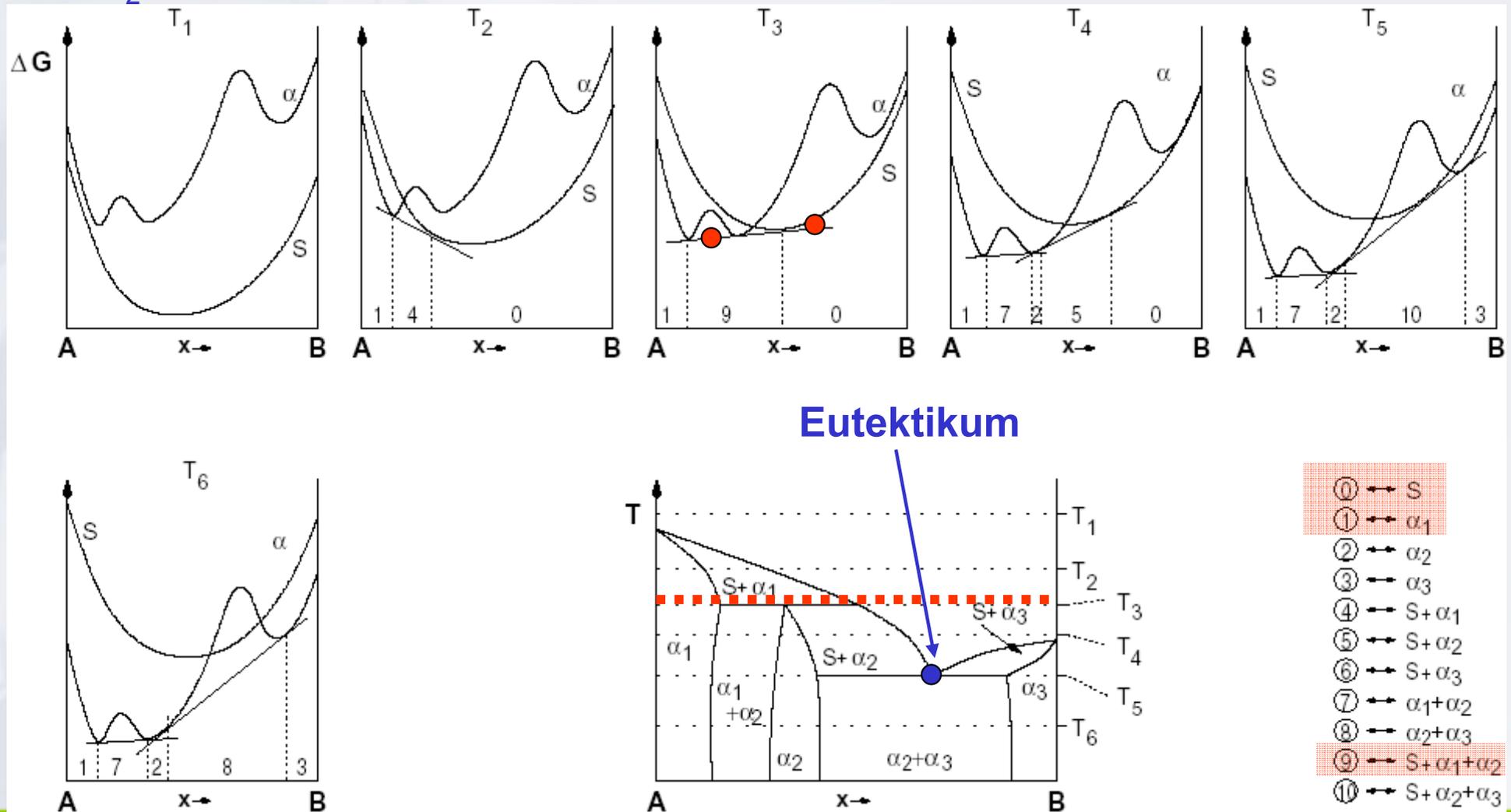
Für den Fall, dass die freie Enthalpie-Kurven der beiden festen Rand-Phasen **stark unterschiedliche Minima aufweisen**, und beide auf einer Seite in Bezug auf das

Minimum der $G^S(x)$ -Kurve der Schmelze liegen, oder **gar drei feste Phasen** vorliegen, es **also zwei Mischungslücken** im festen Zustand gibt, kommt es zur **Bildung einer intermetallischen Phase**.

- Nacheinander nehmen die Minima der G^{α_i} -Kurven kleinere Werte als die G^S -Kurve an.
- In diesem Fall treten immer für den Fall, dass für ein Minimum $G^S = G^{\alpha}$ gilt, die Phasen in reiner Form das erste Mal auf.
- Für sinkende Temperaturen kommt der Koexistenzbereich mit der Schmelze hinzu.
- Bemerkenswert ist, dass dieser **Koexistenzbereich auf beiden Seiten des Minimums existiert**, da auf beiden Seiten eine gemeinsame Doppeltangente an die Kurven gelegt werden kann (z.B. T_2 für α_2).
- Diese Bereiche existieren bis ein weiteres Minimum durch die $G^S(x)$ -Kurve stößt.
- Für weiter sinkende Temperaturen tritt dann der Fall ein, dass zwei Doppeltangenten irgendwann kollinear liegen (T_4 für $S + \alpha_1 + \alpha_2$).
- Der weitere Ablauf ist dann analog zu dem bisher Betrachteten für eutektische Systeme, mit der Besonderheit, dass in diesem Phasendiagramm zwei Eutektika auftreten.
 - Je nach der Lage der Minima zueinander erhält man **intermetallische Phasen, die entweder direkt aus der Schmelze kongruent erstarren, oder sich peritektisch bilden.**

Peritektische Erstarrung einer intermetallischen Phase:

– Hier liegen zwei Minima der drei freie Enthalpie-Kurven der festen Phasen auf einer Seite des Minimums der $G^S(x)$ -Kurve. Die dritte Phase hat ihr Minimum auf der gegenüberliegenden Seite. Diese Konstellation führt zur peritektischen Bildung der Phase α_2 .



- Genauso, wie bei der einfachen peritektischen Phasenbildung wird die intermetallische Phase gebildet, wenn eine Tangente gemeinsam an die beiden Minima der festen Phasen α_1 und α_2 sowie an das daneben liegende Minimum der Schmelze gelegt werden kann (T_3).
- Bei weiter sinkender Temperatur wird irgendwann auch die letzte feste Phase α_3 stabil (T_4) und es kommt zur Bildung des zwischen Schmelze und Phase α_3 liegenden Koexistenzbereichs.
- In dem Moment, wo eine Tangente an die Minima α_2 und α_3 gelegt werden kann, erstarrt die Restschmelze eutektisch (T_5).
- Bei noch tieferen Temperaturen liegen nur noch die festen Phasen α_1 , α_2 und α_3 , sowie die dazwischen liegenden Phasengemische vor.

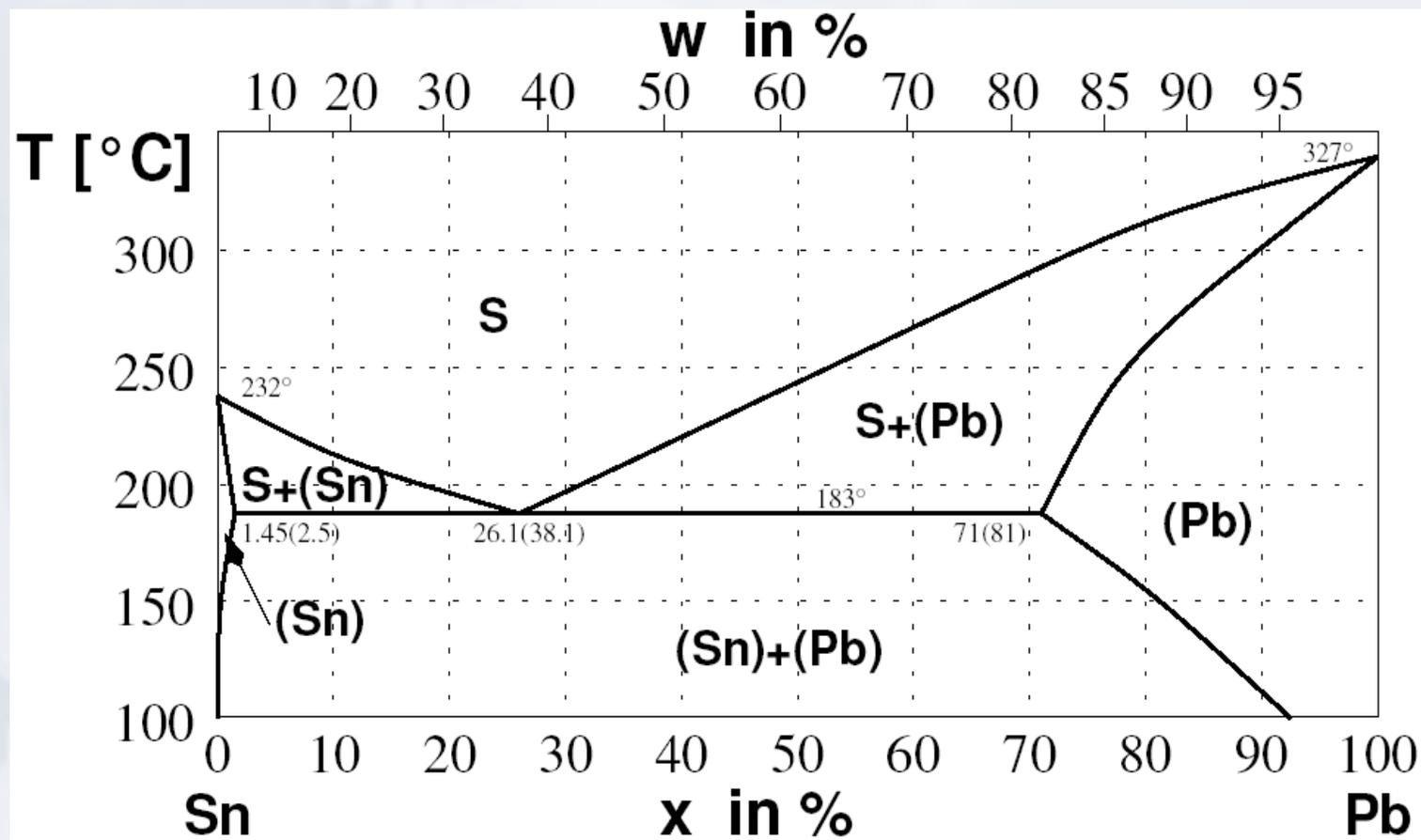
→beliebig komplizierte Phasendiagramme möglich, die jedoch prinzipiell immer auf den gleichen Grundprinzipien basieren.

→Zerlegung in einfacher behandelbare „Teilsegmente“ zur detaillierten Behandlung

Reale binäre Phasendiagramme und ihre Interpretation

Je stärker die Atommassen der Komponenten voneinander abweichen, um so unterschiedlicher sind die Skalen von Atom- und Masseprozent.

Bsp.: **Phasendiagramm Sn - Pb**



Angegeben sind ausgezeichnete Temperaturen:

Schmelztemperatur von reinem Sn: 232 °C

Schmelztemperatur von reinem Pb: 327 °C

Eutektische Temperatur: 183 °C

Darüber hinaus sind weitere **ausgezeichnete Konzentrationen in Atomprozent** angegeben, wobei in Klammer die Werte für Gewichtsprozent angegeben sind.

Diese Konzentrationen bezeichnen die **maximale Löslichkeit von Pb in (Sn)** bei 1.45 at. % Pb, wie **maximale Löslichkeit von Sn in (Pb)** bei 71 at. % Pb, sowie die eutektische Zusammensetzung bei 26 at. % Pb.

Weiterhin sind die Phasenfelder der verschiedenen Phasen bzw. Zweiphasengebiete mit angegeben.

Systeme mit vollständiger Mischbarkeit der Komponenten

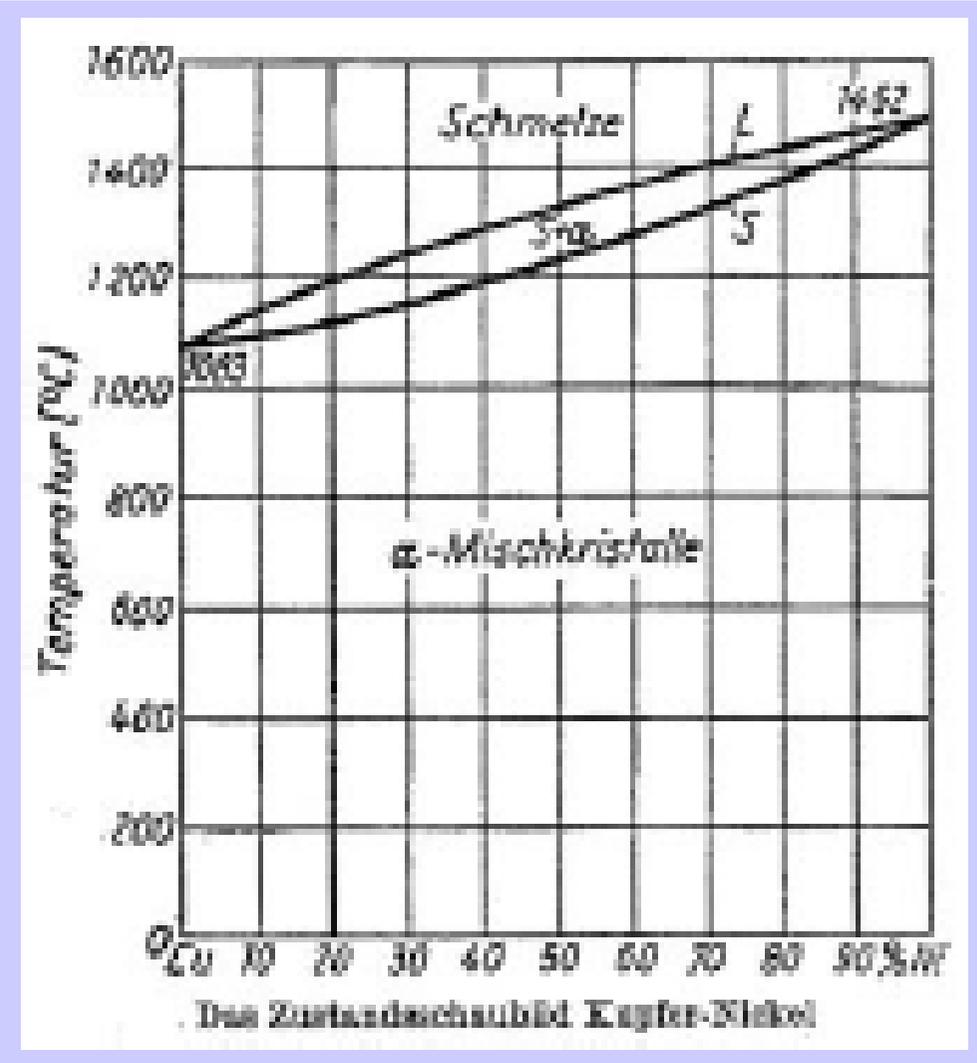
Damit **2 Metalle** im festen Zustand eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden können, sind bestimmte Voraussetzungen zu erfüllen:

1. Beide Metalle müssen sich im flüssigen Zustand vollständig miteinander mischen.
2. Beide Metalle müssen den **gleichen Gittertyp aufweisen**. Zwei Metalle bilden nur dann eine lückenlose Mischkristallreihe, wenn sie beide z.B. ein hexagonales (hdp) oder ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) oder ein kubisch-raumzentriertes (krz) haben. **Ein kfz-Gitter kann durch Mischkristallbildung nicht kontinuierlich in ein krz-Gitter übergehen.**
3. Die **Gitterkonstanten** der beiden Metalle dürfen sich höchstens um etwa **14% unterscheiden**.
4. Die beiden Metalle müssen eine gewisse **chemische Ähnlichkeit** haben. Daraus ergibt sich, **dass z.B. das krz Natrium mit dem ebenfalls krz Wolfram keine** vollständige Mischkristallreihe bildet, weil Na und W sich in ihrem chemischen Verhalten sehr stark unterscheiden.

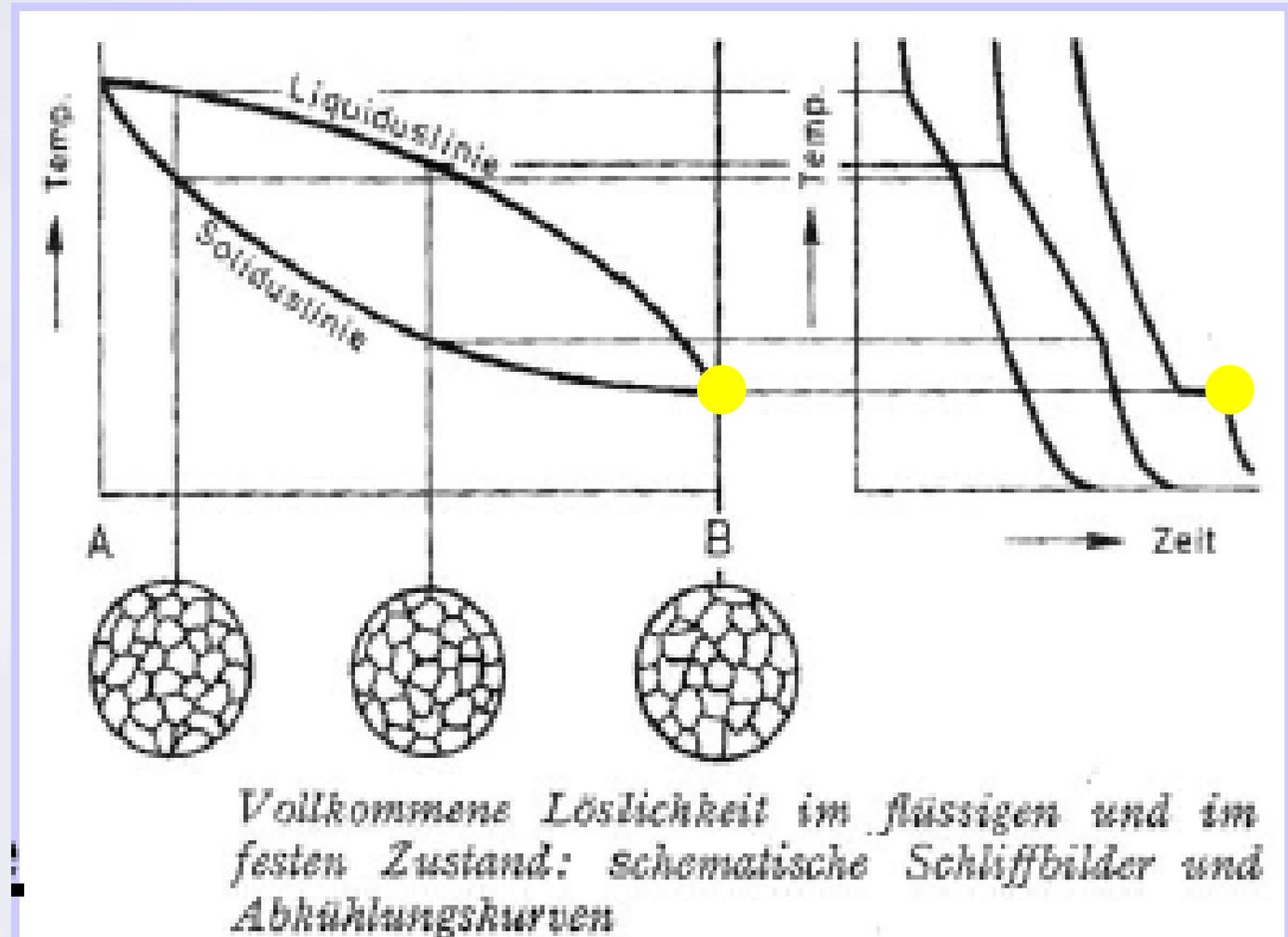
Bsp.: System Cu – Ni

obige 4 Bedingungen erfüllt

- beide Metalle sind kfz
- $a_{\text{Cu}} = 3,6152 \text{ \AA}$, $a_{\text{Ni}} = 3,5238 \text{ \AA}$
(d.h. nur 2,5% Differenz)
- $T_m^{\text{Ni}} (1452 \text{ }^\circ\text{C})$ wird durch Cu-Zugabe erniedrigt;
 $T_m^{\text{Cu}} (1083 \text{ }^\circ\text{C})$ wird durch Ni-Zugabe erhöht
- **3 Phasenfelder**: homogene Schmelze S, homogener Mischkristall α und dazwischen das Zweiphasengebiet S + α begrenzt durch Liquidus- und Soliduskurve



- Nur die reinen Metalle besitzen einen genau definierten Schmelzpunkt; die Mischkristalle besitzen einen Schmelzbereich (bzw. Erstarrungsbereich) zwischen Liquidus- und Soliduskurve, d.h. es scheiden sich kontinuierlich Kristallite aus bis das der zur jeweiligen Zusammensetzung entsprechende Gleichgewicht erreicht ist.



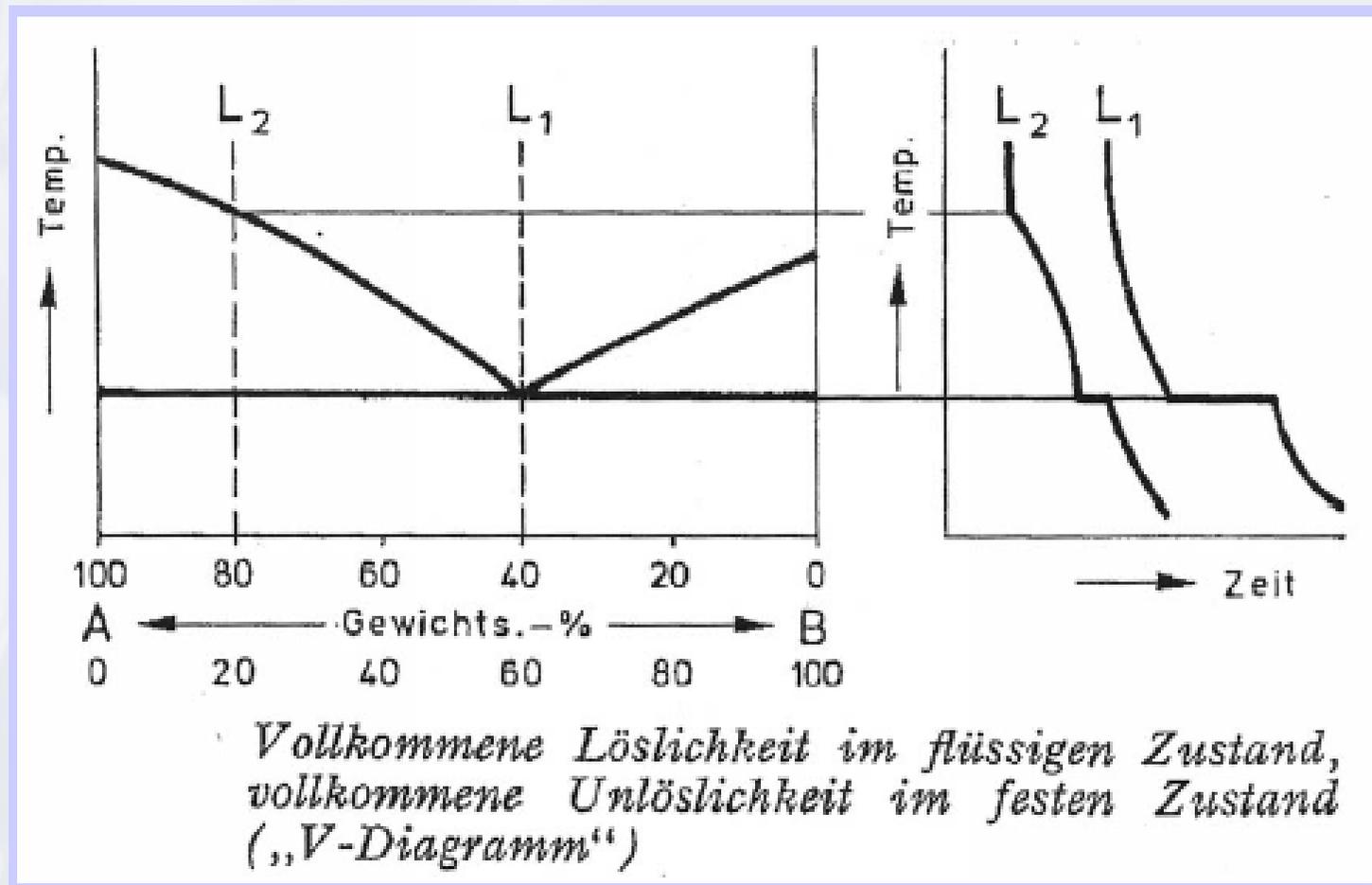
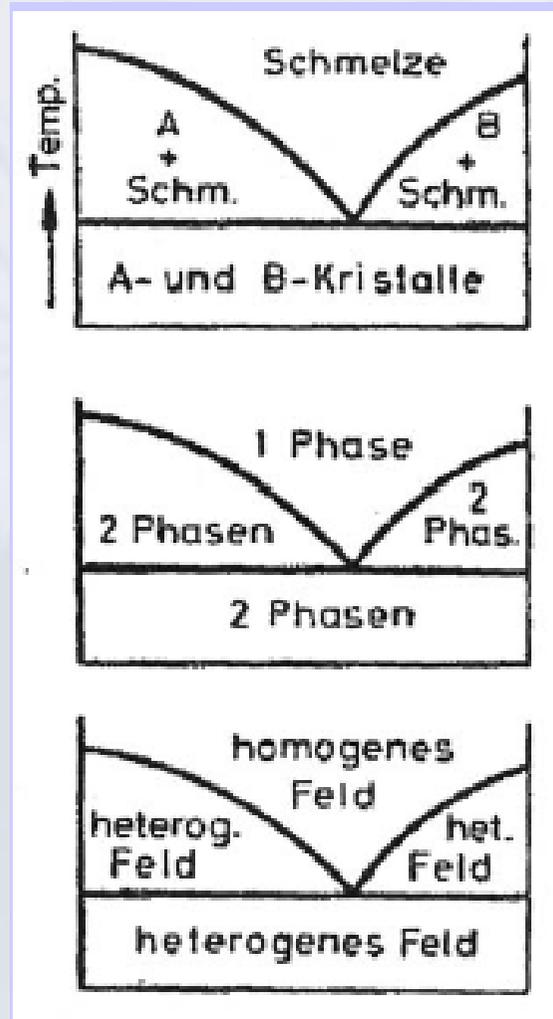
Entsprechend ändern sowohl die Schmelze, als auch die bereits ausgeschiedenen Mischkristalle ihre Zusammensetzung bis alles vollständig erstarrt ist.

- Bei der Erstarrung ändern sich also sowohl die Zusammensetzung der Schmelze, als auch die Zusammensetzung der Mischkristalle kontinuierlich.

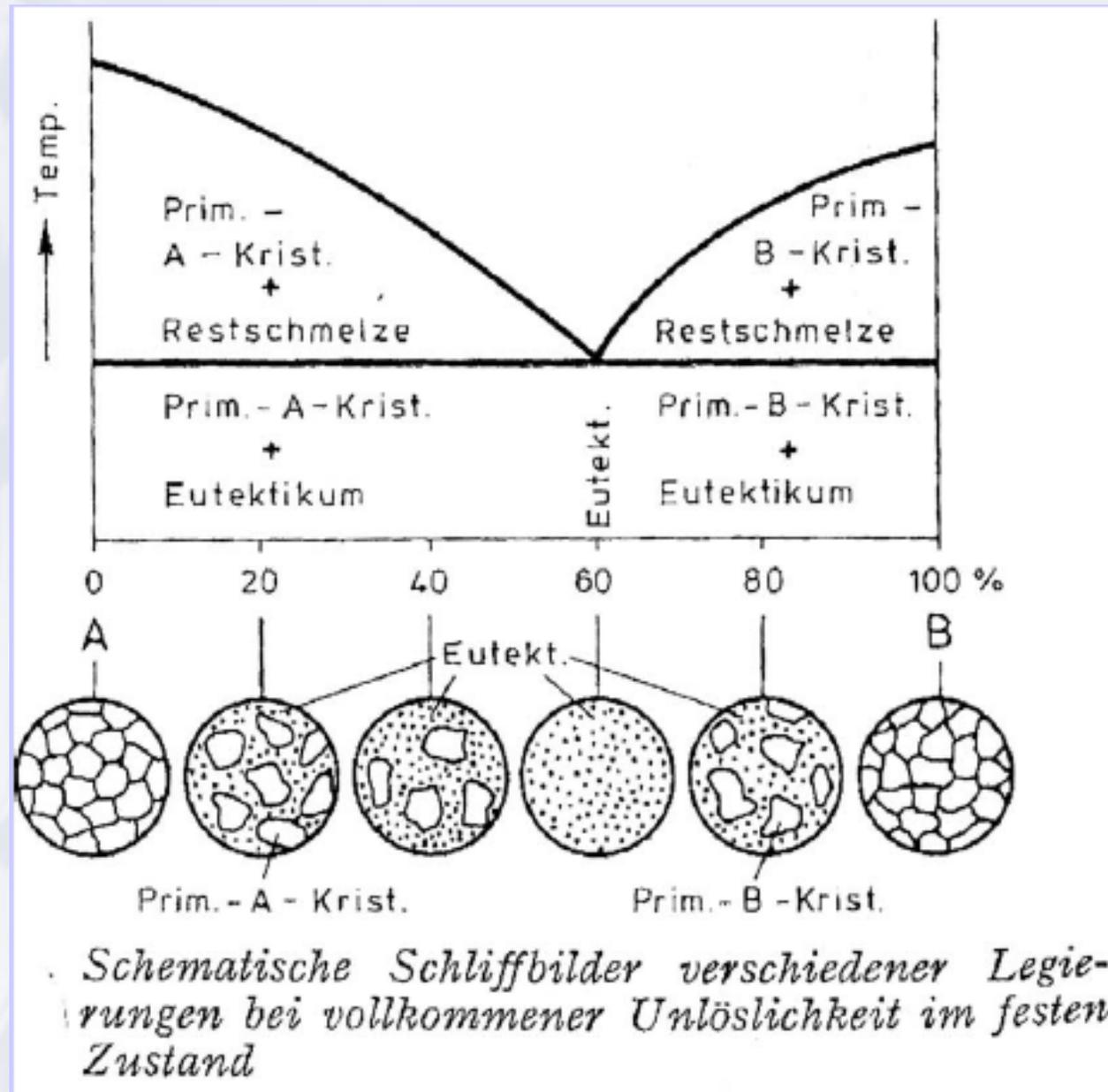
Eutektische Systeme

sowohl vollständige oder teilweise Unlöslichkeit im festen Zustand.

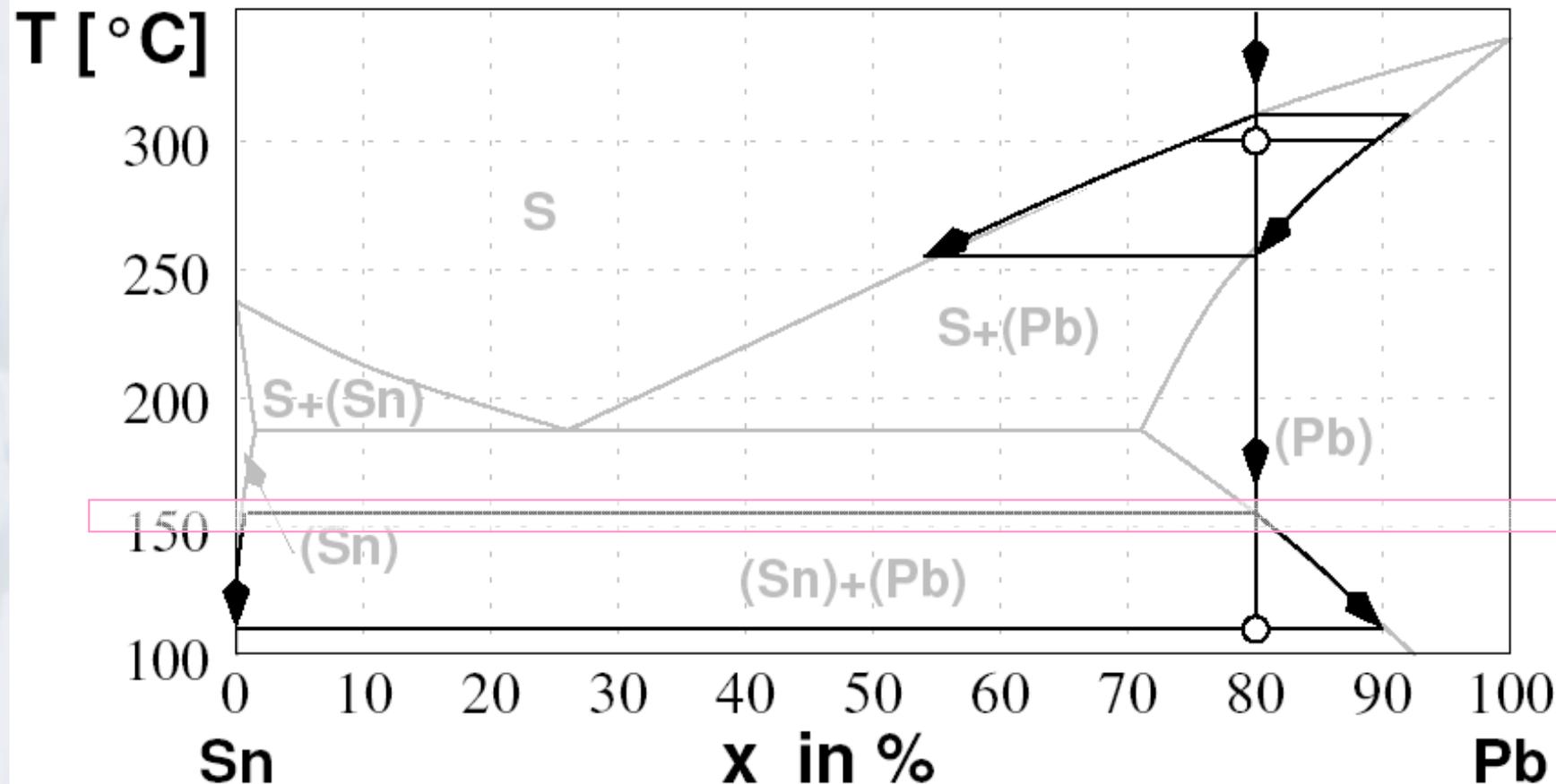
vollständige Unmischbarkeit im festen Zustand



- schematische Mikrostrukturen:



- genauere Betrachtung am Beispiel des Systems Sn-Pb



Bei $T = 150^{\circ}\text{C}$ kann Zinn maximal 1 % Blei lösen und Blei kann maximal 17 % Sn lösen. Die Legierung muss also in eine Sn-reiche und eine Pb-reiche Phase aufspalten.

Abkühlen einer 20 % Sn + 80 % Pb-Legierung:

-- Bei Erreichen der Liquidustemperatur bei 310 °C kommt es zunächst zum Übergang in das Zweiphasengebiet Schmelze (S) + Pb-Mischkristall.

→ Ausscheidung Pb-reicher Primärkristallite mit ca. 95 at.% Pb (Konode bei 310 °C)

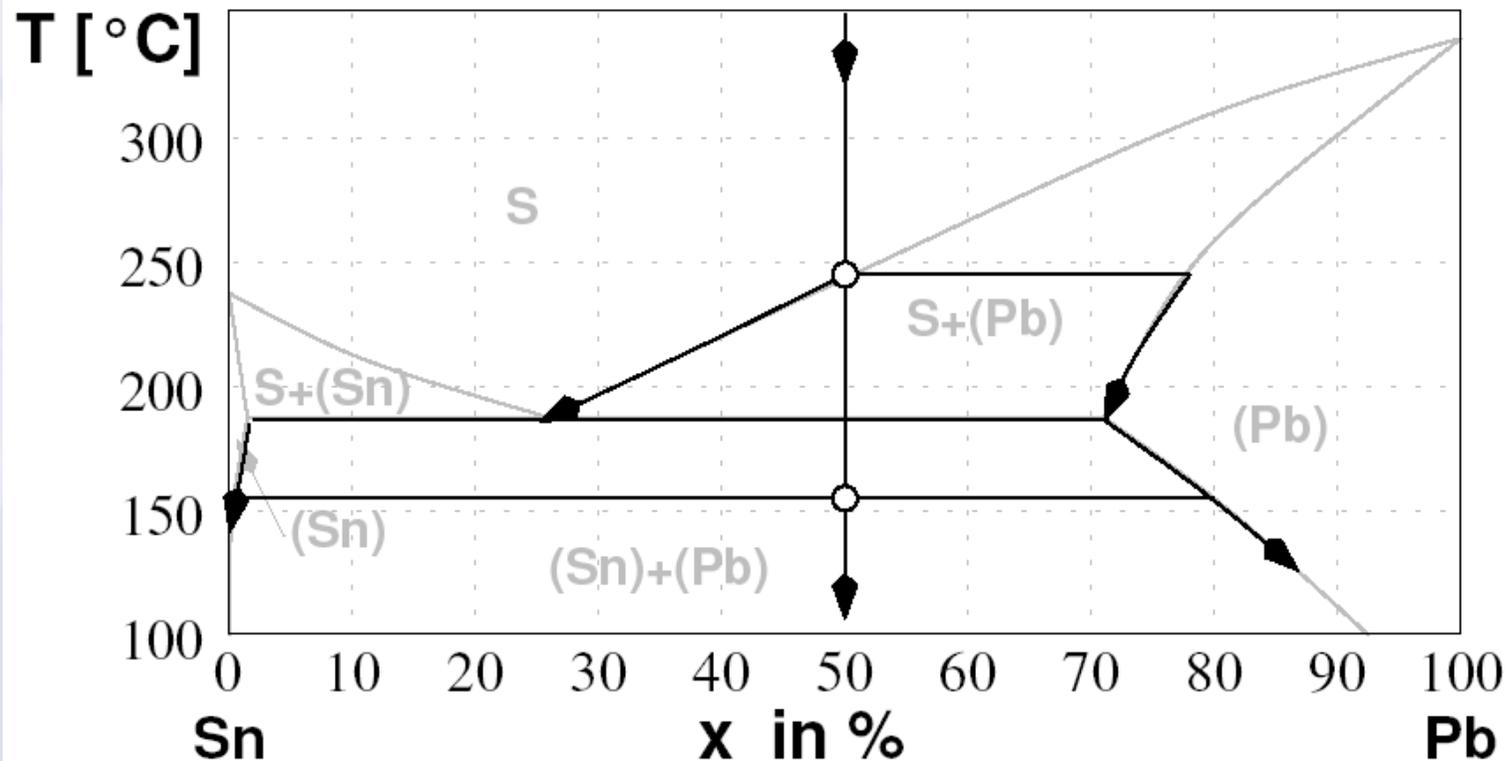
-- Bei weiterer Abkühlung verschiebt sich die Konzentration der Schmelze entlang der Liquiduslinie und die Konzentration der ausgeschiedenen Pb-Mischkristalle verändert sich entsprechend dem Verlauf der Soliduslinie mit sinkender Temperatur. Je niedriger die Temperatur ist, desto größer wird der Sn-Anteil im Mischkristall. Dies geschieht bis bei $T = 260$ °C keine Restschmelze mehr vorhanden ist.

-- Bei weiterer Abkühlung erreicht der Mischkristall $T = 160$ °C, wo er in eine Sn-reiche und eine Pb-reiche feste Phase aufspaltet.

-- Bei Abkühlung von 150 °C bis zu 100 °C ändern sich die Hebelarme der Konoden. Daher kommt es zu einer Phasenreaktion von (Pb) → (Sn).

- Abkühlen einer 50 % Sn + 50 % Pb-Legierung

Anmerkung: der Verlauf der Erstarrung dieser Legierung ist äquivalent für jede Zusammensetzung, deren Zusammensetzung zwischen den Konzentrationen von maximaler Löslichkeit der beteiligten Komponenten ineinander.



- Oberhalb der Liquiduslinie liegt die Schmelze einphasig vor.
- Bei Abkühlung unter die Liquiduslinie bei 245°C scheidet sich der (Pb)-Mischkristall aus.

- - Mit weiter sinkender Temperatur verändern sich die Konzentrationen von Schmelze und Mischkristall entsprechend der Vorgaben der Liquidus- und Soliduslinie, wobei sich ständig (Pb) aus der Schmelze ausscheidet und diese entsprechend an Pb verarmt.

-- Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel der 20 % Sn + 80 % Pb-Legierung erreicht die Zusammensetzung des Mischkristalls nicht die nominelle Gesamtzusammensetzung der Legierung (der Verlauf der Soliduslinie) schneidet nicht die $x_{\text{Pb}} = 50\%$ -Linie) und es wird nicht alle Schmelze in den (Pb)-Mischkristall umgewandelt.

-- Bei $T = 183\text{ °C}$ hat die Schmelze ihren tiefsten Punkt im Zustandsdiagramm erreicht ($x_{\text{Pb}} = 26\%$), aber zu diesem Punkt besteht die Legierung noch zu 47 % aus Schmelze (\rightarrow Hebelgesetz).

-- Die noch vorhandene Restschmelze kann nicht weiter abgekühlt werden, sondern zerfällt in die zwei festen Phasen (Sn) und (Pb).

\rightarrow eutektische Reaktion $S \rightarrow (\text{Sn}) + (\text{Pb})$

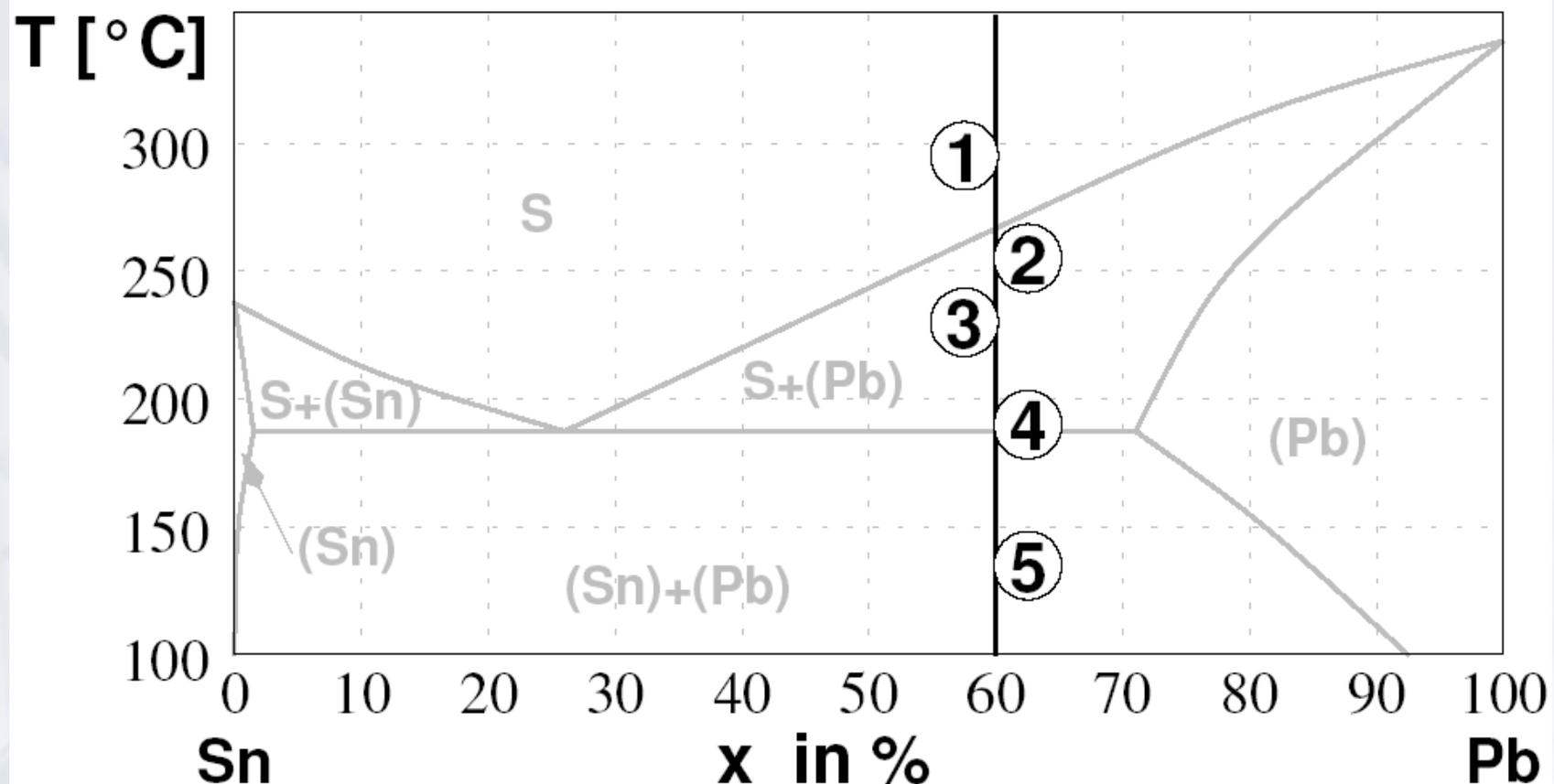
-- Nach vollständigem Ablauf der eutektischen Reaktion sind nur noch (Sn) und (Pb)-Mischkristall vorhanden. Wieder ändern sich die Hebelarme der Konoden bei sinkender Temperatur und es kommt zur Reaktion (Pb) \rightarrow (Sn). Aus den Pb-reichen Mischkristallen scheidet sich Sn aus, das sich an den Sn-reichen Mischkristallen anlagert.

- Jede Sn-Pb-Legierung zwischen 1.47 at. % Pb und 71 at. % -Pb besitzt bei $T = 183\text{ °C}$ **drei stabile Phasen: S, (Sn) und (Pb)**. Dieser Dreiphasenraum ist zu einer Linie entartet.

- **Das Gefüge einer eutektischen Legierung**

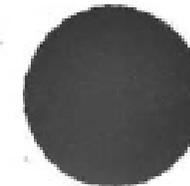
Anhand mehrerer Zusammensetzungen soll nun die Ausbildung des Gefüges beim Abkühlen von Schmelzen eutektischer Systeme erklärt werden.

- **40% Sn - 60 % Pb-Legierung** (übereutektisch) (hypereutektisch)



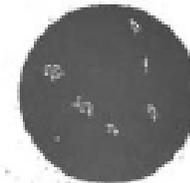
Oberhalb von 260°C ist die Legierung flüssig. Das Gefügebild zeigt einzig und alleine die Schmelzphase.

①



Unterhalb von 260°C beginnt die feste (Pb)-Phase aus der Schmelze auszuscheiden. Im Gefüge erkennt man die Schmelze und einzelne (Pb)-Mischkristalle (Primärkristalle).

②



Der Anteil der Kristalle wird mit weiter absinkender Temperatur entsprechend dem Hebelgesetz größer.

③



Ist die eutektische Temperatur erreicht wird keine weitere (Pb)-Phase mehr ausgeschieden. In einer gewissen Zeit erstarrt bei dieser Temperatur die restliche Schmelze eutektisch

④



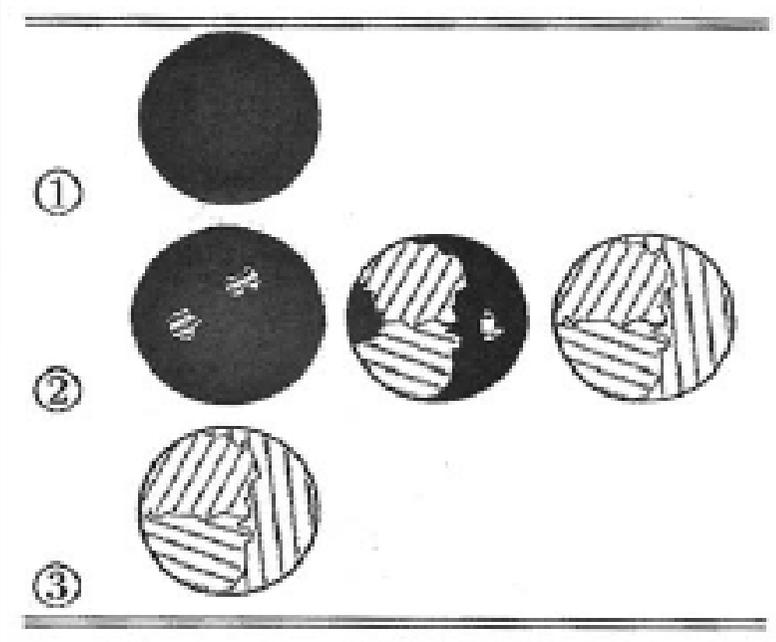
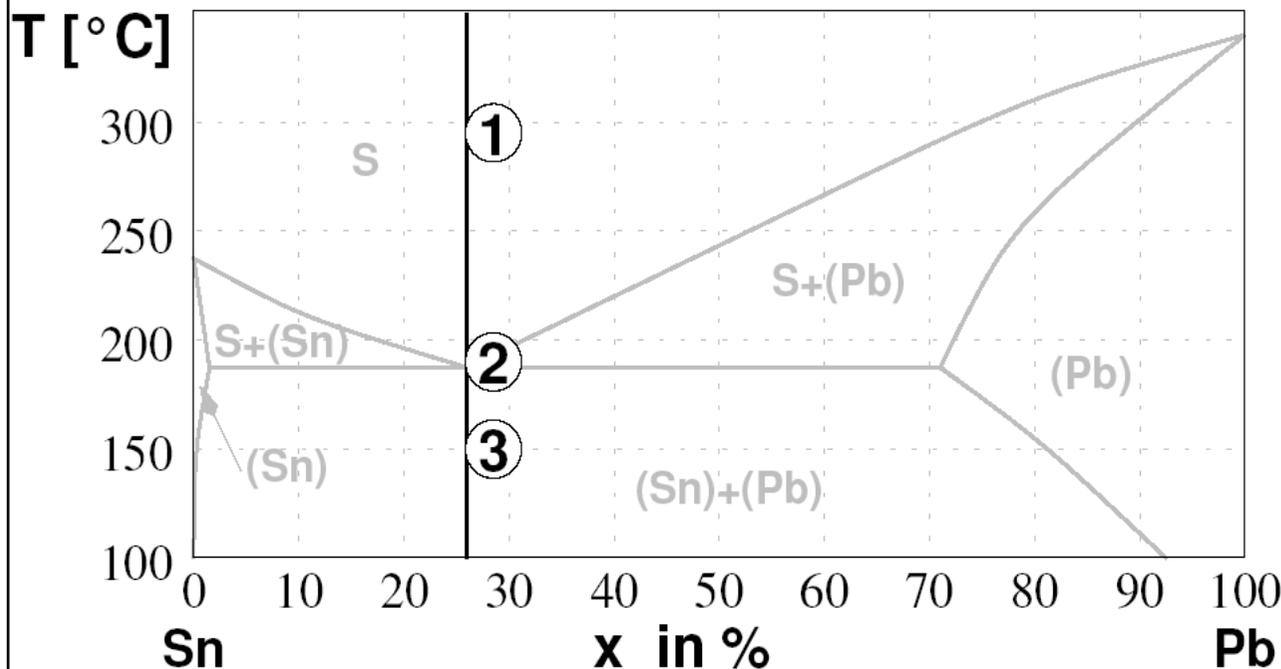
Das eutektische Gefüge umgibt die zuerst erstarrten (Pb)-Mischkristalle. Das Gefüge selbst ist eine feinkörnige/lamellare Mischung aus (Sn) und (Pb) Kristallen.

⑤

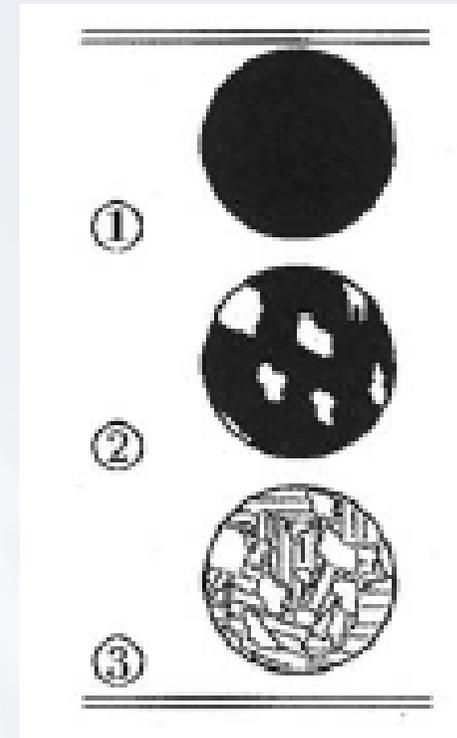
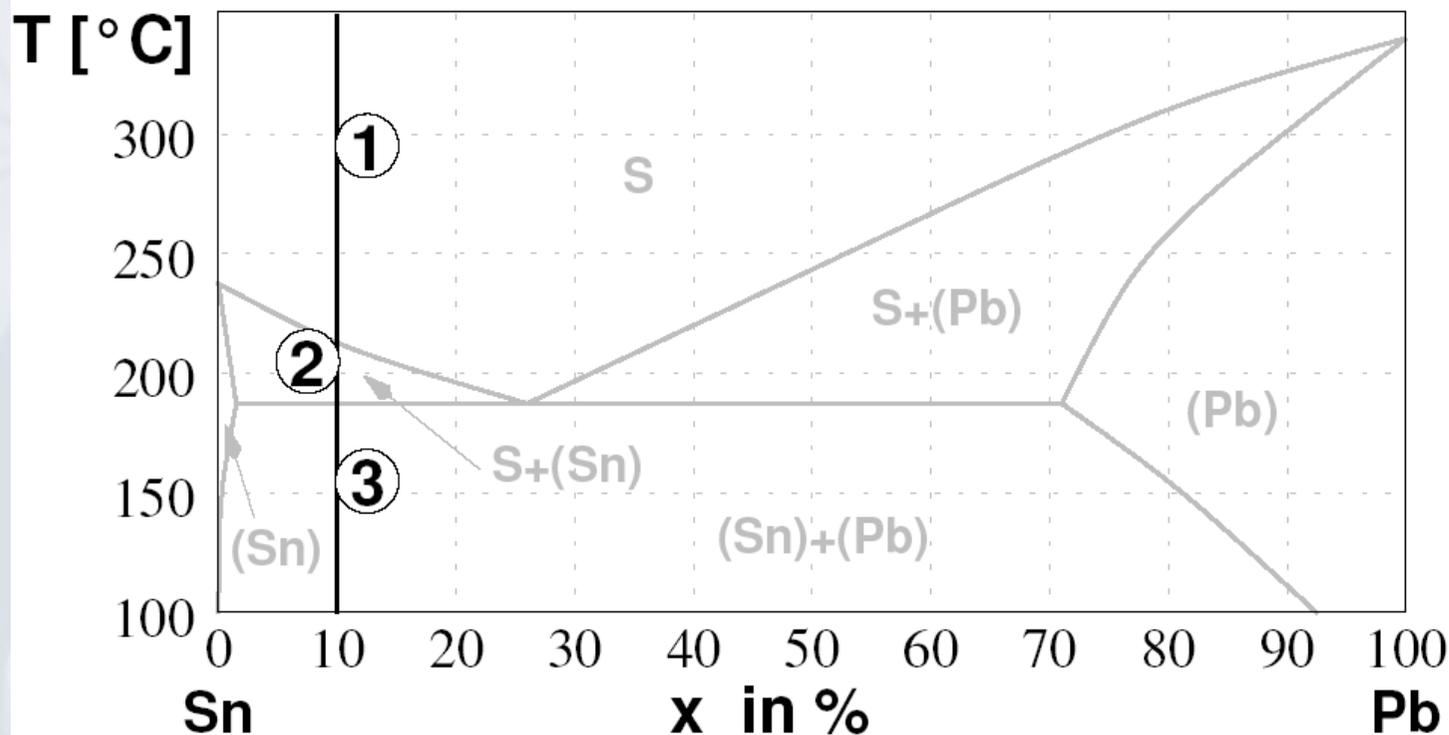


- **Abkühlung einer Schmelze mit eutektischer Zusammensetzung**

Oberhalb der eutektischen Temperatur T_E liegt alleine die homogene Schmelze vor. Bei T_E bildet sich das eutektische Gefüge, das bis zu tiefen Temperaturen stabil bleibt.

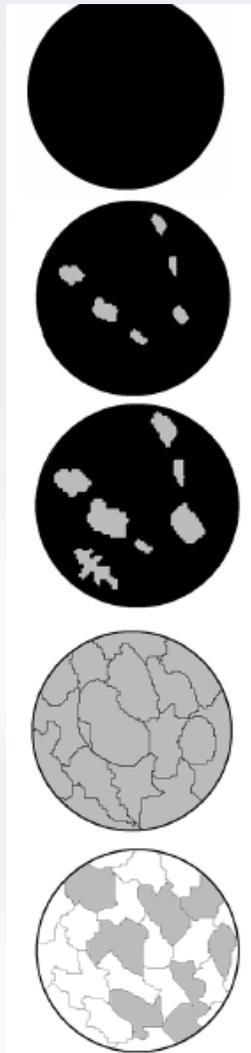
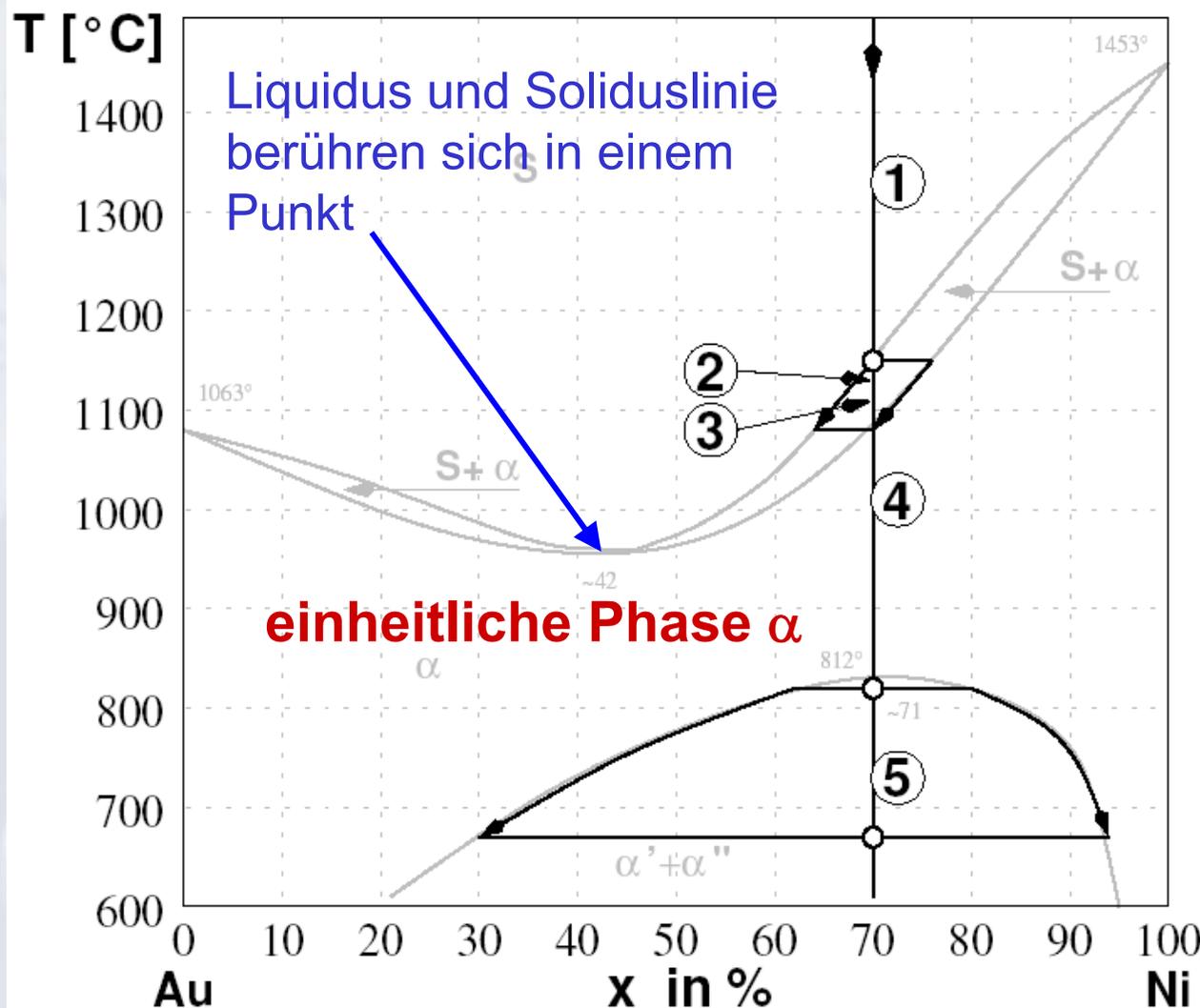


- **Abkühlung einer 90 % Sn + 10 % Pb-Legierung** (untereutektisch; hypoeutektisch) ähnlicher Verlauf wie für die 20 % Sn + 80 % Pb-Legierung; hier jedoch primäre Ausscheidung von (Sn)-Mischkristallen



6.4.3 Systeme mit Mischungslücke

Andere Formen von Phasendiagrammen mit **Berührung von Liquidus und Soliduslinie in einem Punkt**; vollständiger Löslichkeit der Komponenten im flüssigen Zustand und einer Mischungslücke im festen Zustand; Bsp.: Au - Ni



1, Schmelze S

2, $\alpha + S$

3, $\alpha + S$

4, α

5, $\alpha' + \alpha''$

-Solidus-und Liquiduslinie berühren sich in einem Punkt

-Mischungslücke bei tiefen Temperaturen

- Unterhalb von 812 °C sind die Komponenten nicht mehr in allen Konzentrationsbereichen mischbar; mit sinkender Temperatur nimmt der Bereich der Mischbarkeit immer mehr ab und die Mischungslücke weitet sich aus.

- Die beiden **entmischten Phasen werden α' und α''** genannt, weil sie im Zustandsdiagramm zum gleichen Phasenraum gehören. Die **Striche** bringen zum Ausdruck, dass es sich trotzdem um **zwei verschiedene Phasen** handelt, da die jeweiligen **Komponentengehalte verschieden** sind. Diese Phasen bilden eine so genannte **kohärente Grenzfläche**, da die Phasen praktisch keine unterschiedlichen Gitterparameter haben.

Ausscheidung aus übersättigten Mischkristallen

-Im vorangegangenen Abschnitt traten Mischkristalle auf, deren **Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnahm**. Dies ist ein relativ häufiges Phänomen.

- Beispiel aus dem Alltag: Warmer Kaffee kann mehr Zucker lösen als kalter. Nach Abkühlung liegt im kalten Kaffee ein Bodensatz von dann nicht löslichem Zucker vor - eine zweite Phase.

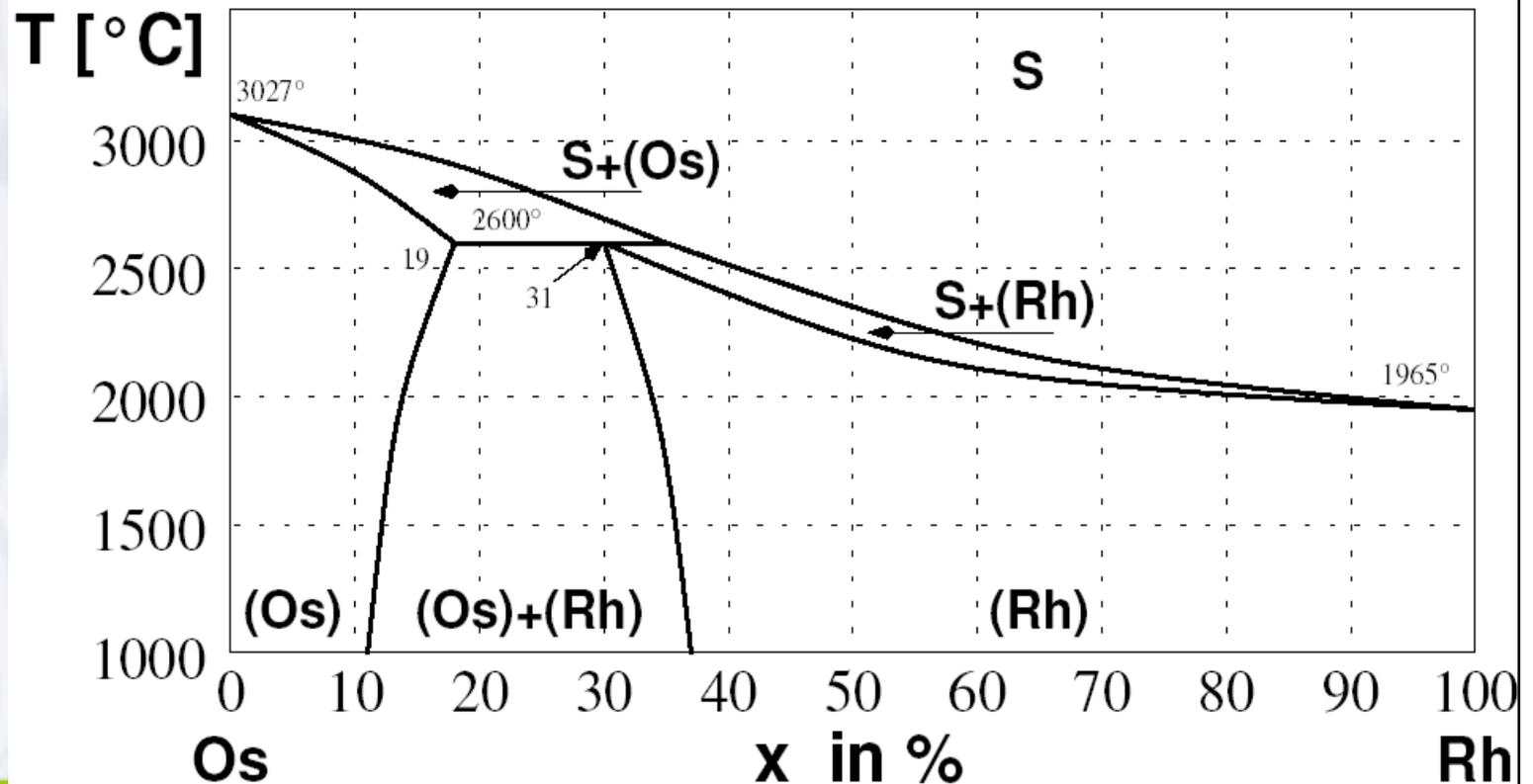
Peritektische Systeme

Im Fall von peritektischen Systemen kommt es genauso zur **Bildung von Mischkristallen**. Insbesondere wird in solchen Systemen eine homogene Schmelze während der Erstarrung in ein Gemenge der beiden festen Phasen überführt.

Kennzeichen: **peritektische Reaktion:**

$T = \text{const.}$
primäre α -Mischkristalle + Schmelze $\rightarrow \beta$

Diese Art von Reaktion wird v.a. für Systeme beobachtet, bei denen die **Schmelzpunkte der Komponenten stark unterschiedlich** sind.

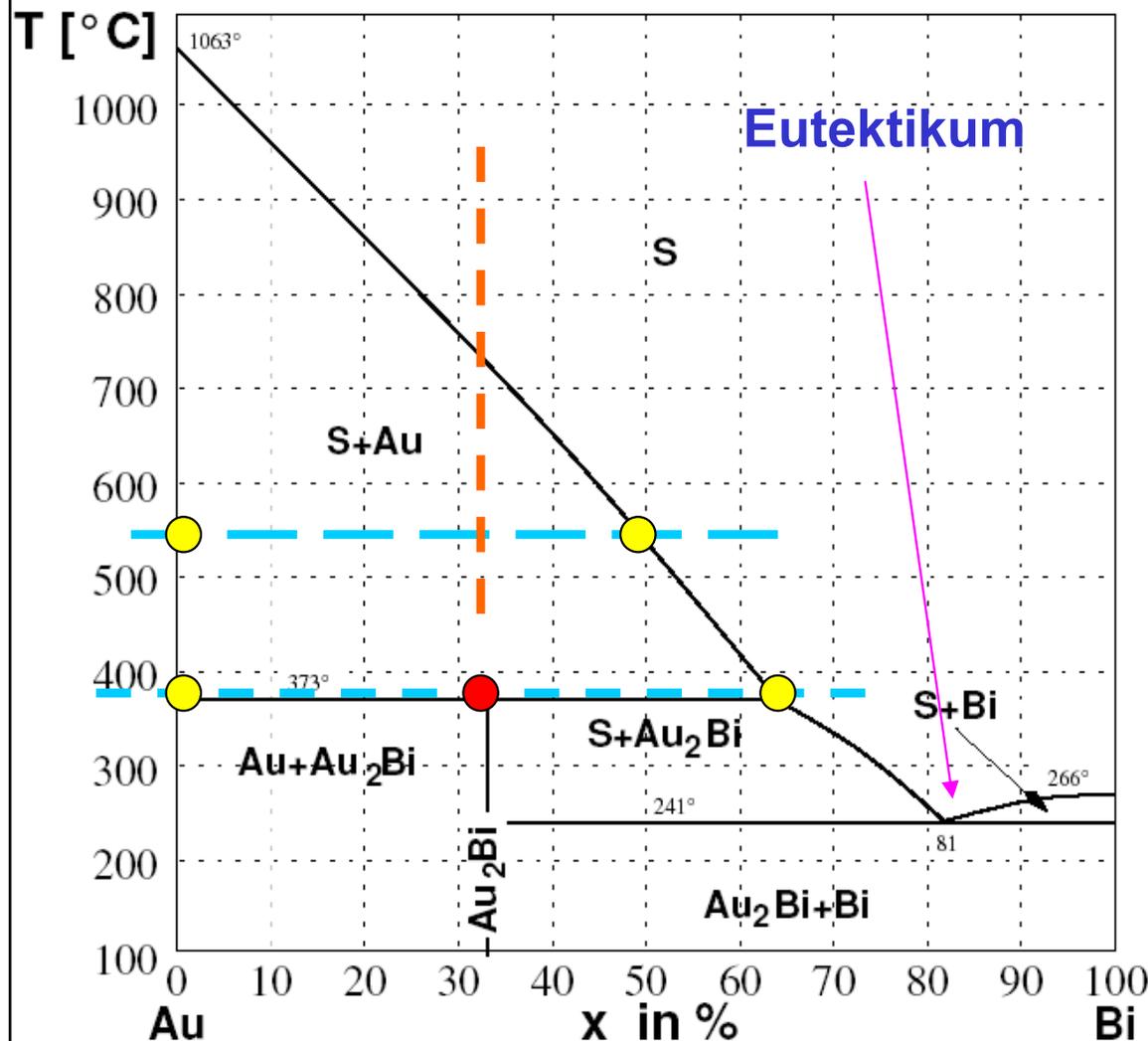


Die **peritektische Reaktion** erfordert zu ihrem Ablauf **erhebliche Konzentrationsverschiebungen** innerhalb der festen α -Mischkristalle. Bei schneller Abkühlung verläuft die Reaktion oftmals nicht zu Ende, und der Kern der α -Mischkristalle, der am weitesten von den Reaktionsstellen entfernt ist, wird nicht in β -Mischkristall umgewandelt.

Im Gefüge erhält man dann **inhomogene Kristalle**, die im Kern noch aus der α -Phase, an den Rändern dagegen bereits aus der β -Phase bestehen.

→ Gefügehomoheiten (Schalenkristalle)

• Beschreibung der peritektischen Phasenbildung am Beispiel von Au - Bi - Legierungen



- Peritektisch schmelzende Phase mit einem engen Existenzbereich bei der peritektischen Temperatur

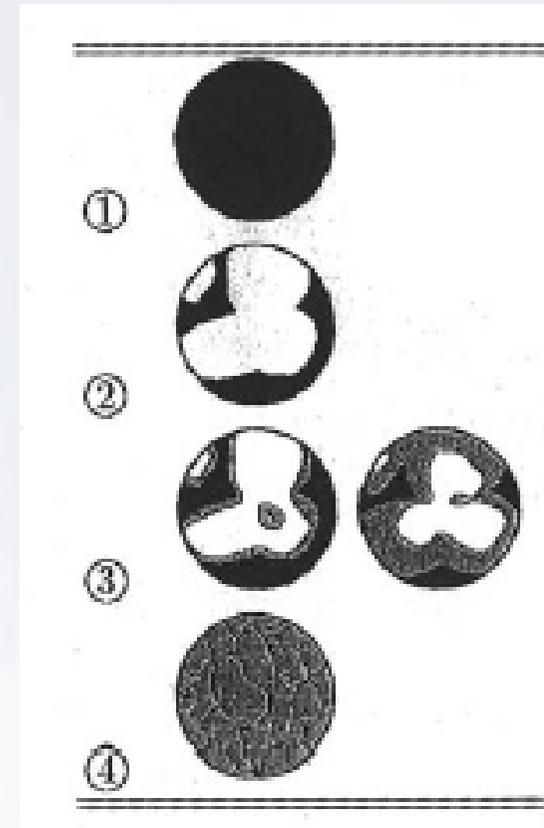
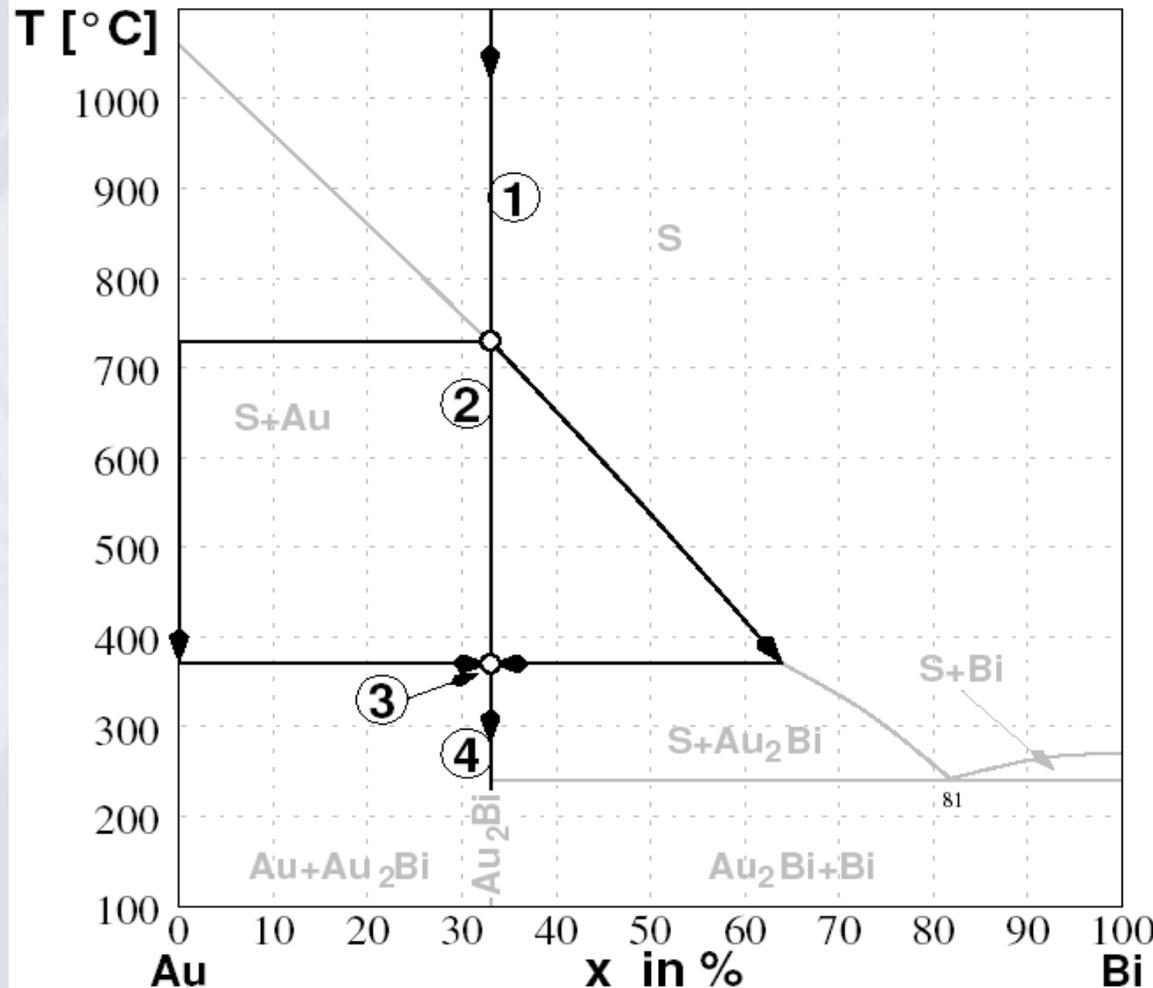
- Peritektikum bei 33 at. % Bi
- anschließendes Eutektikum bei 81 at. % Bi

- Löslichkeit der Komponenten ist so niedrig, dass die (Au-), (Bi-) und (Au₂Bi)-Phasen zu Strichen entartet sind.

- Die intermetallische Phase Au₂Bi zerfällt bei 373 °C. Die von (Au) ausgehende Liquiduslinie überdeckt diese Phase. Daher spricht man auch von peritektischer Überdeckung.

Die Phase Au₂Bi kann nicht beim Aufheizen direkt in die Schmelze übergehen. Sie zerfällt in eine feste (Au)-Phase und eine Au-ärmere Schmelze

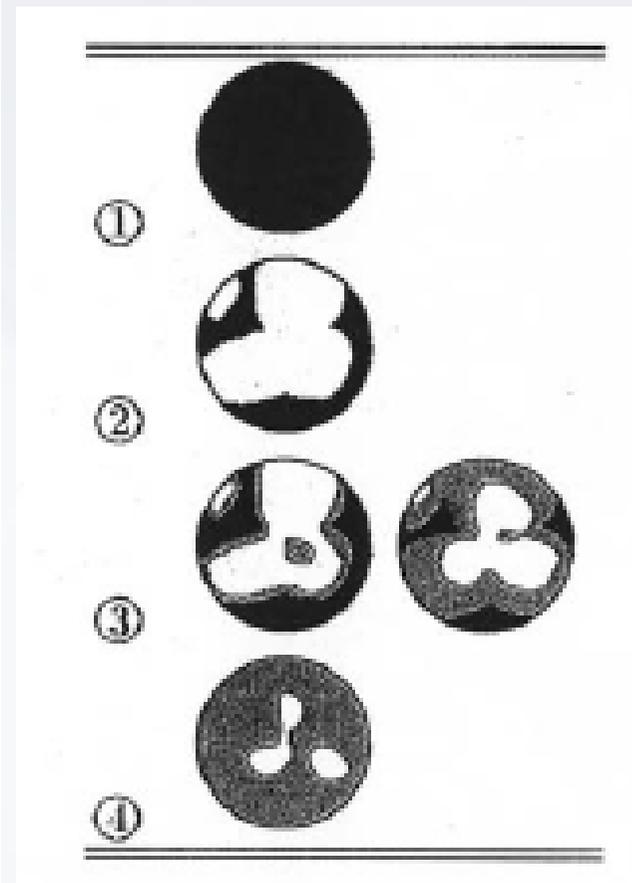
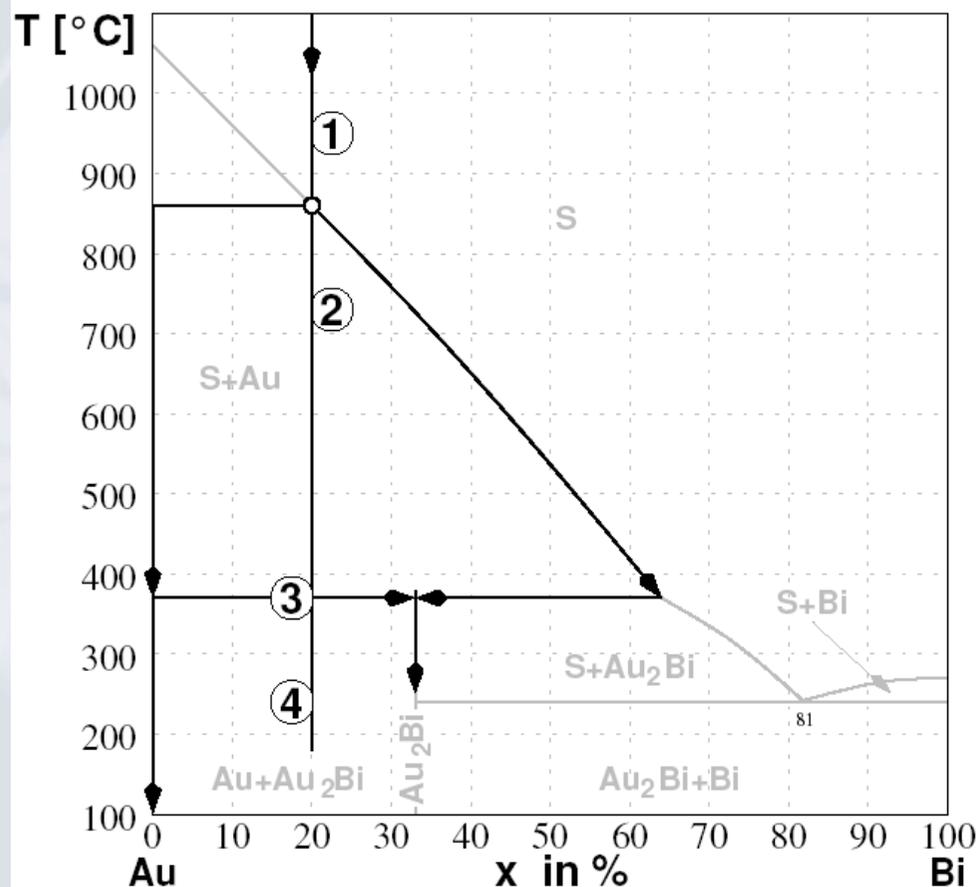
• Abkühlung einer Au - 33% Bi-Legierung



- Zuerst scheidet sich (Au) aus der Schmelze aus.

- Bei 373 °C reagiert der bereits ausgeschiedene (Au)-Mischkristall mit der Restschmelze und bildet durch peritektische Reaktion Au_2Bi .
- Erst wenn (Au) und die Schmelze vollständig verbraucht sind, ist die peritektische Reaktion abgeschlossen. Es liegt dann alleine Au_2Bi vor.

- **Abkühlung von 80 % Au + 20 % Bi bzw. 60 % Au + 40 % Bi-Legierungen**
 → Einfluss der peritektischen Dreiphasenreaktion auf die Gefügeausbildung



- Unterhalb der Liquidustemperatur wird (Au) ausgeschieden, während der Abkühlung wachsen Mengenanteil und Größe der (Au)-Ausscheidungen kontinuierlich.
- Bei 373°C wird die Au_2Bi -Phase stabil. Jetzt reagieren die Restschmelze und die (Au)-Phase miteinander und bilden Au_2Bi .

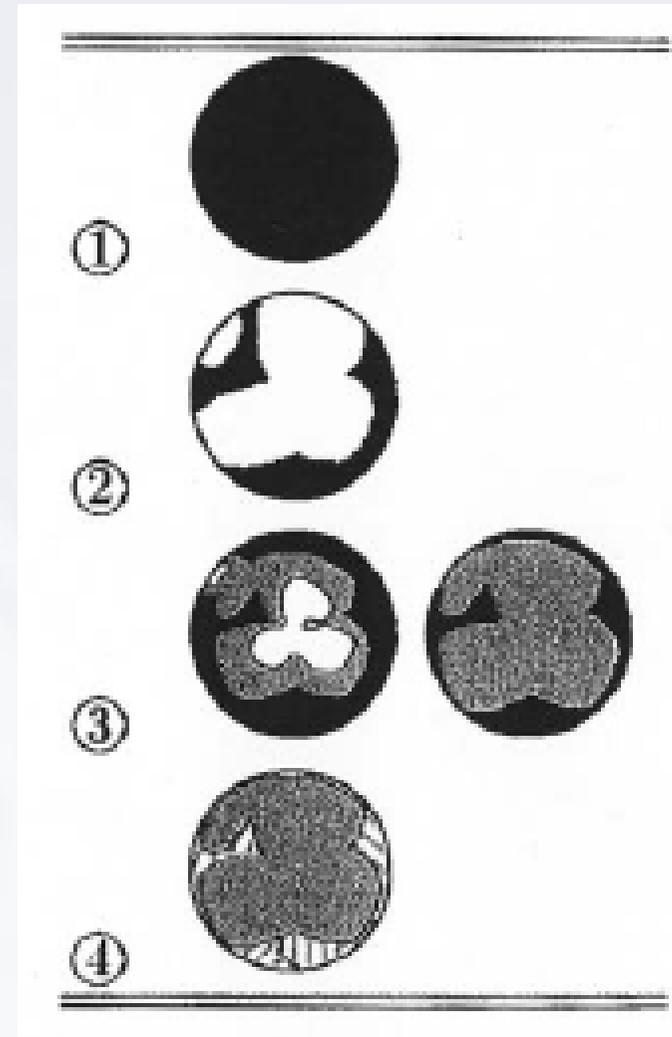
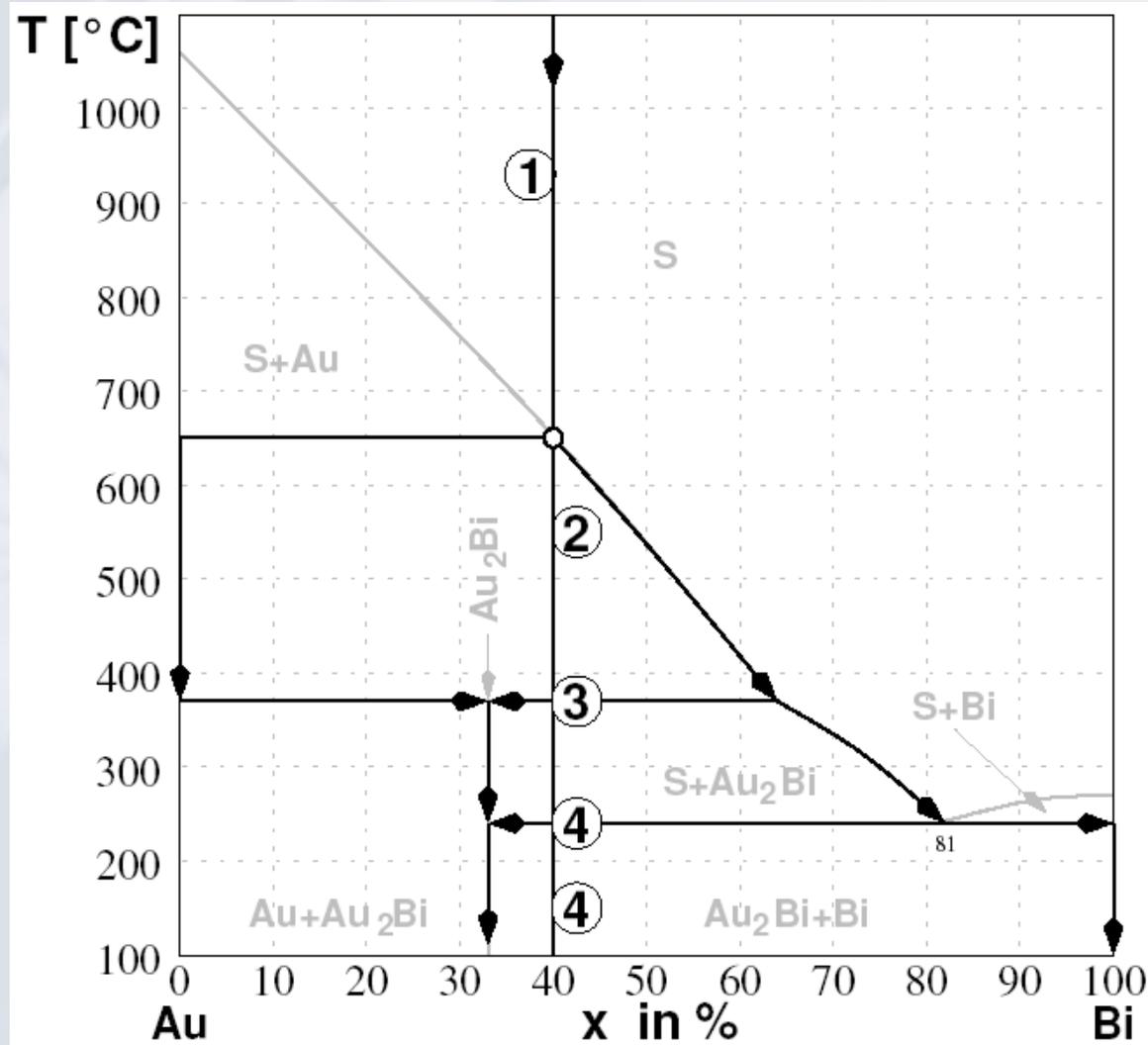
Diese neue Phase entsteht dort, wo die Schmelze und die (Au)-Phase sich berühren, d.h. die (Au)-Kristalle werden durch die Reaktion mit der Schmelze mit einer Au_2Bi -Schicht überzogen (graue Phase in den Gefügebildern). Daher stammt auch der Name „Peritektikum“ (= das Herumgebaute).

-Mit fortschreitender Reaktion wächst die Au_2Bi -Phase auf Kosten der primär gebildeten (Au)-Mischkristalle und der Schmelze. Erst wenn die Schmelze oder die (Au)-Phase verbraucht ist endet die peritektische Phasenreaktion.

- **80 % Au + 20 % Bi-Legierung:**

hier liegt dann neben Au_2Bi noch überschüssiges (Au) vor →
Zweiphasenfeld (Au) + Au_2Bi

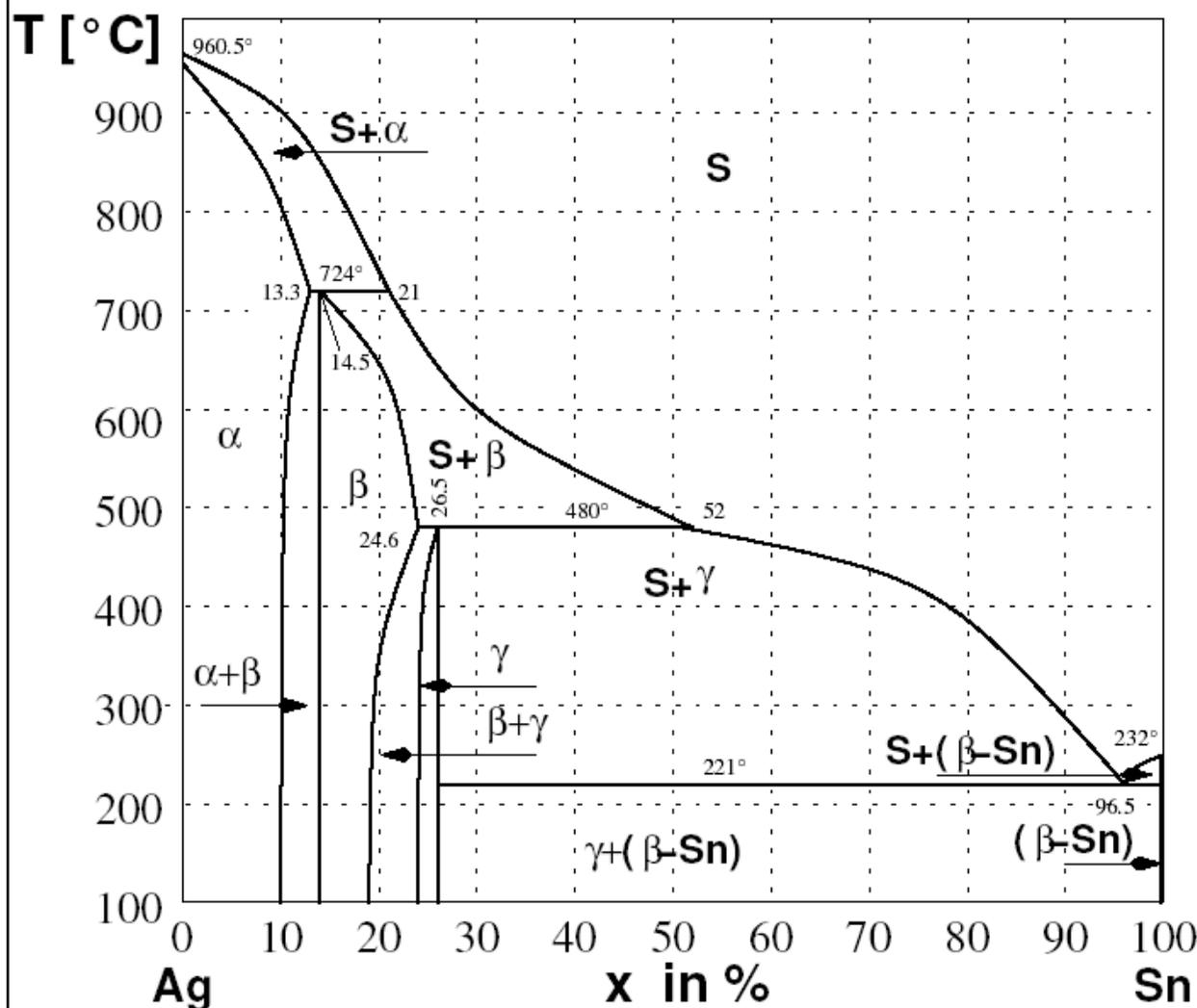
60 % Au + 40 % Bi-Legierung:



Hier sind die (Au)-Mischkristalle komplett umgewandelt, aber neben Au_2Bi liegt noch überschüssige Schmelze vor. Diese erstarrt dann eutektisch zu Au_2Bi und (Bi).

Allgemeine Systeme

Prinzipiell lassen sich die bisher diskutierten Abkühlverhalten auf alle anderen - auch wesentlich komplizierteren - binären Phasendiagramme übertragen.



Bsp.: Ag - Sn - Phasendiagramm

Hier sind 4 reine feste Phasen und die Schmelze zu erkennen: α , β , γ , $\beta\text{-Sn}$ und S.

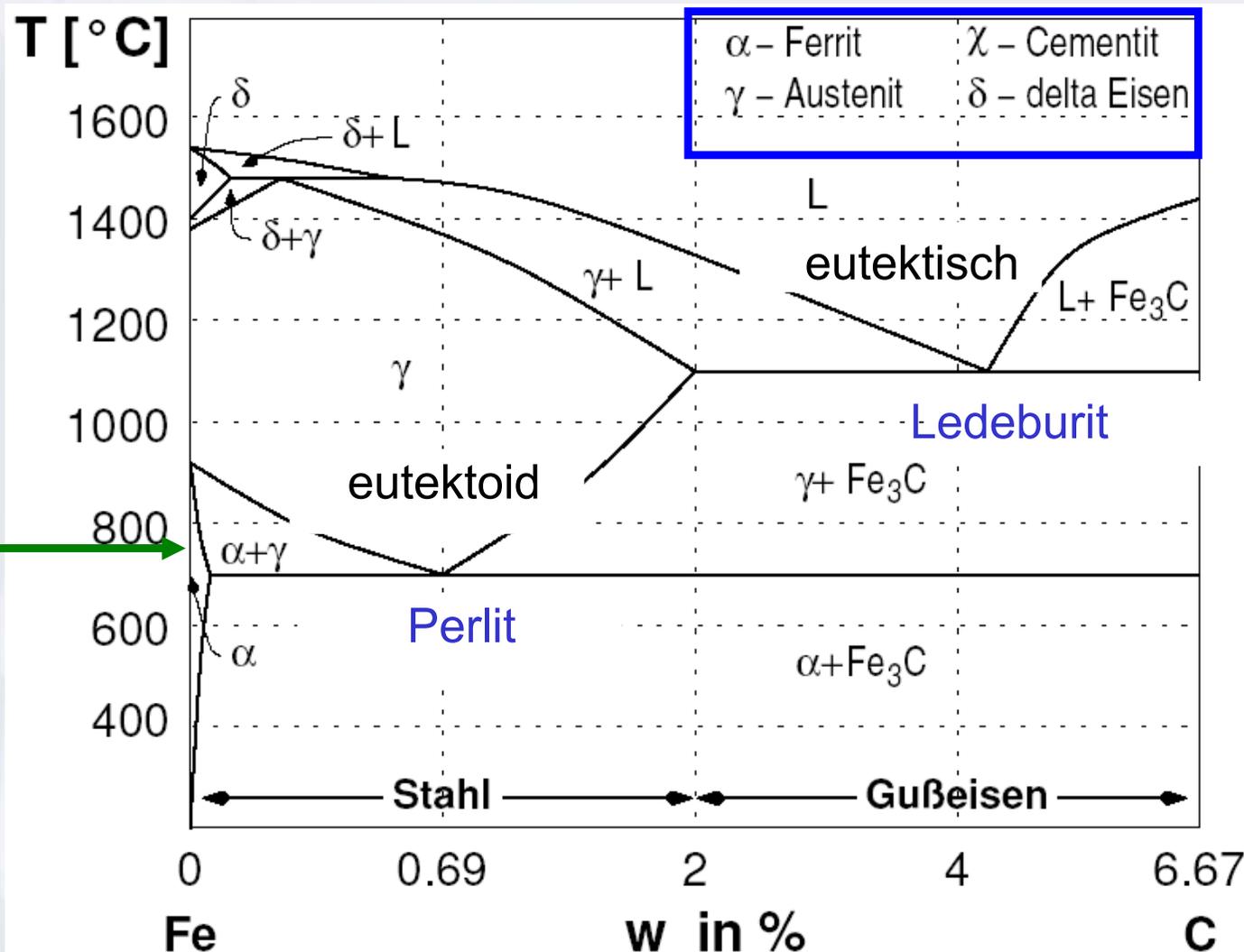
- α ist der (Ag) -Mischkristall, der sich oberhalb von 724 °C aus der Schmelze bildet, vorausgesetzt die Sn-Konzentration ist hinreichend klein. Der Erstarrungsverlauf entspricht in diesem Bereich dem einer vollständig mischbaren Legierung.
- Unterhalb von 724 °C wird die Phase β peritektisch gebildet (aber hier nur für ein Teilsystem !). In diesem Fall wird die **peritektisch gebildete Phase β im Konzentrationsbereich $x_{\text{Sn}} < 52 \text{ at. \%}$** betrachtet.
- Bei der Diskussion und Betrachtung von Schmelze und Erstarrungsvorgängen ist primär der **Dreiphasenraum** von Bedeutung. Dieser ist durch die **horizontale Linie von 13.3 at% $< x_{\text{Sn}} < 21 \text{ at. \%}$ bei $T = 724 \text{ °C}$** gegeben.
In gleicher Weise findet man bei 24.6 at. % $< x_{\text{Sn}} > 53 \text{ at. \%}$ bei $T = 480 \text{ °C}$, das im Bereich von $T = 400 \text{ °C}$ bis 600 °C und von 20% bis 60 at% Sn betrachtete wird.

Die **peritektischen Zusammensetzungen β bzw. γ** werden **jeweils von 2 Phasen gebildet**, nämlich α und S im Fall von β , sowie β und S im Fall von γ .

- Man findet einen dritten Bereich, der das Phasendiagramm charakterisiert, nämlich das Eutektikum bei 96.5 at. % Sn und $T = 221 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Wieder betrachtet man nur einen Ausschnitt des Gesamtsystems.
- Auf diese Weise kann man jedes beliebige auch noch so komplizierte Phasendiagramm in Ausschnitte zerlegen und damit „vereinfachen“.

Das Zustandsdiagramm Eisen – Kohlenstoff

Das vielleicht wichtigste Phasendiagramm ist das Eisen - Kohlenstoff - Zustandsdiagramm. Es bildet die Grundlage für die Technologie von Stählen und Gusseisen.



krz δ -Fe

krz γ -Fe

FM; T_c

krz α -Fe

Zementit = Fe_3C

- Reines Eisen erstarrt bei 1536 °C zum krz δ -Fe. Bei weiteren Abkühlen wandelt es bei 1392 °C in das dichter gepackte γ -Fe mit kfz Struktur um. Dieses wandelt wiederum bei 911 °C in das weniger dicht gepackte krz α -Fe um. Bei diesen Gitterumwandlungen handelt es sich um polymorphe Umwandlungen.
- Beim Abkühlen wandelt sich innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs um 769 °C das krz α -Fe aus dem paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand um (Curie Temperatur), wobei sich aber der Kristallaufbau nicht ändert. Oberhalb 769 °C ist Eisen also nicht magnetisierbar.
(Anmerkung: früher, als man noch nicht wußte, dass paramagnetisches und ferromagnetisches Eisen sich in ihren Eigenschaften unterscheiden, wurde das unmagnetisierbare α -Fe gesondert als β -Fe bezeichnet → daher fehlt heute β -Fe im Zustandsdiagramm).
- Sowohl die magnetische Umwandlung, als auch die Gitterumwandlungen sind reversibel, treten also im umgekehrten Sinn auch kein Erwärmen auf.

- **Begriffe und Erklärungen**

- - Ferrit: α -Mischkristall (krz)
- Austenit: γ -Mischkristall (kfz)
- Zementit: Eisenkarbid Fe_3C (rhomboedrisches Gitter; sehr hart; 1100 HV 10) scheidet sich bei mehr als 4.3 Gew. % C eutektisch aus der Schmelze aus
- Ledeburit: Eutektikum des metastabilen Systems dieser Zusammensetzung (γ -Fe + Fe_3C) bzw. (α -Fe + Fe_3C) bei tiefen Temperaturen unterhalb der eutektoiden Umwandlung bei 723 °C
- Perlit: eutektoidereaktion bei 723 °C und 0.8 Gew. % C (α -Mischkristall + Fe_3C)

- **Eigenschaften Ferrit - Perlit – Zementit**

- Festigkeit, Härte und Sprödigkeit nimmt zu
- Umform- und Zerspanbarkeit nimmt ab
- Der Zusatz von Kohlenstoff in Eisen erweitert das γ -Feld des Austenits und schließt den Existenzbereich von α auf der Temperaturachse.

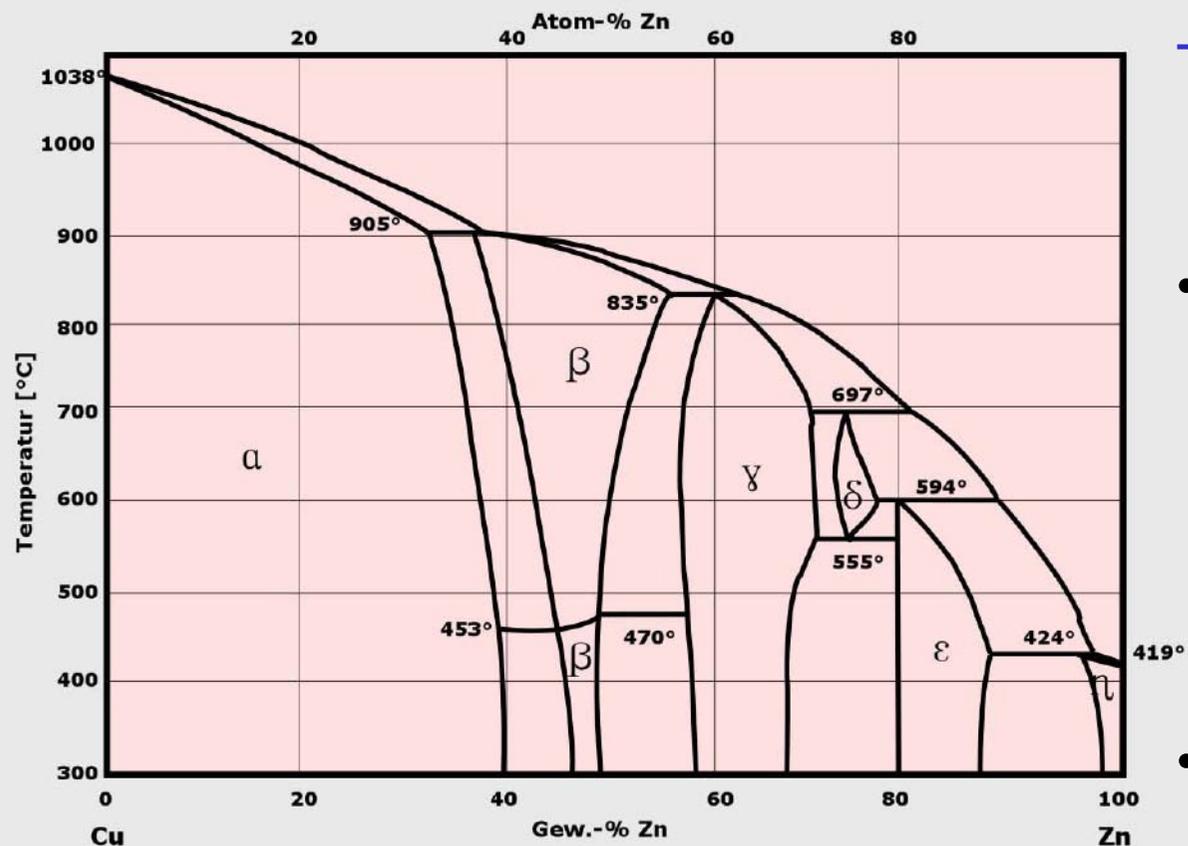
Maximal **2 Gew. % C lösen sich in γ -Fe**, aber nur **0.02 Gew. % C in α -Eisen**. Dies liegt an der **Größe der Zwischengitterplätze**, die in kfz bzw. in krz - α -Fe zur Verfügung stehen Bezeichnung:

Legierungen mit < 2 Gew. % C : Stahl (schmiedbar)

Legierungen mit > 2 Gew. % C : Gusseisen (nicht schmiedbar)

- Das Zustandsdiagramm endet i.d.R. mit einem C-Gehalt von ca. 7 Gew. %, entsprechend dem 100 %igen Anteil der **Phase Zementit (Fe_3C)**.

Hume-Rothery-Phase: Cu-Zn (Messing)

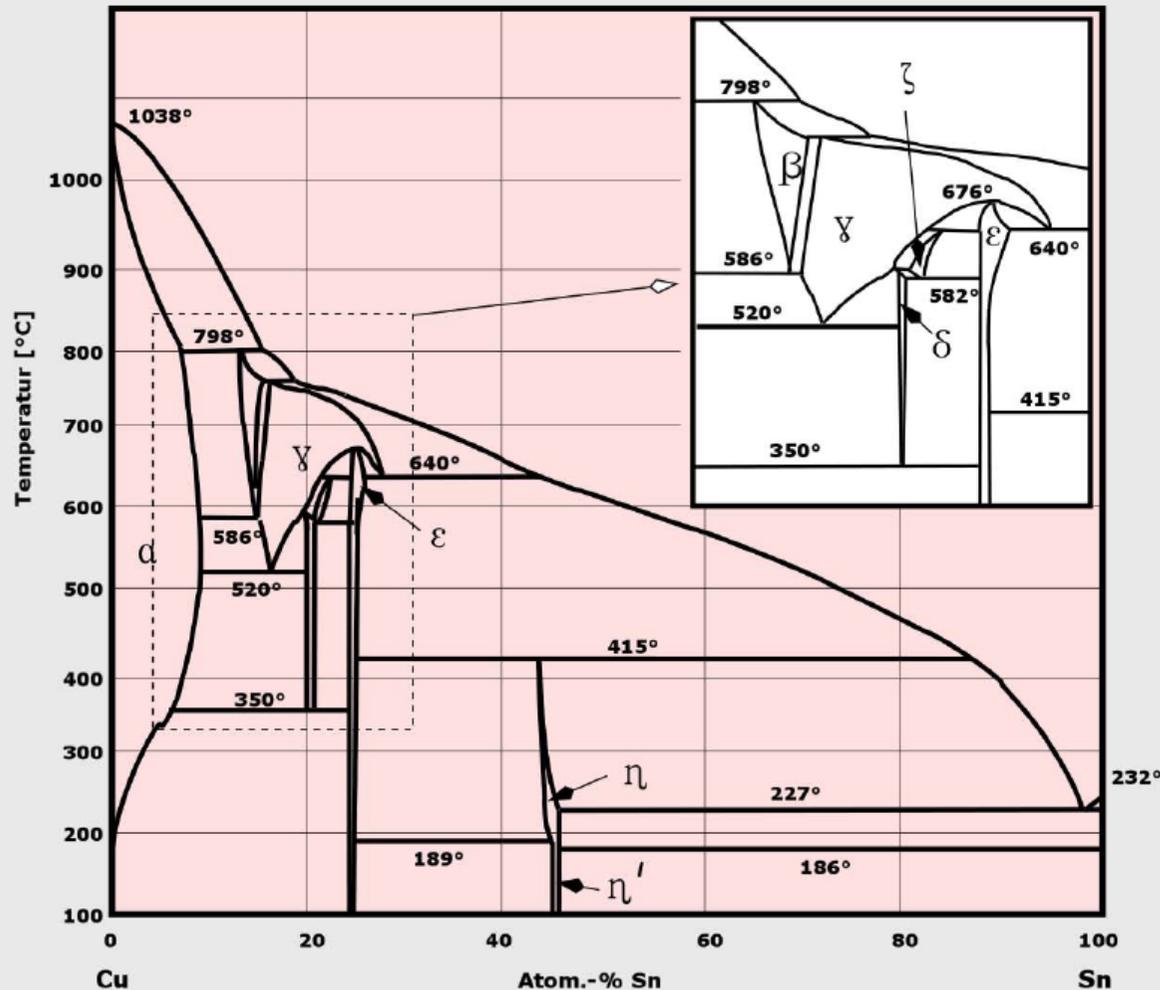


Technisch wichtig sind die Legierungen in den Bereichen:

- ca. 20 % Zn (im α -Bereich): Das sog. **Rotmessing** ist dehnbar und lässt sich zu Plättchen walzen, die als unechtes Blattgold verwendet werden können.
- 20-40 % Zn (im α -Bereich): Das sog. **Gelbmessing** ist das für Maschinenteile eingesetzte 'normale' Messing.

- 80 % Zn (im ϵ -Bereich): **Weißmessing** ist dagegen spröde und kann nur durch Giessen verarbeitet werden.

Hume-Rothery-Phase: Cu-Sn (Bronze)



Technisch wichtig sind die Legierungen in den Bereichen:

- Bronzen mit ca. **7 % Sn** werden für **zähfeste Maschinenteile** verwendet.
- Bei einem Gehalt von **20-25 % Sn** spricht man von **Glockenbronze**. Diese Legierungen werden zum Glockenguß verwendet