

4

Reale Zustandsdiagramme und ihre Interpretation

4.1 Grundlagen

Was zu beachten ist, wird hier anhand einer kurzen Wiederholung dargestellt - die grundlegenden Begriffe binärer Systeme:

- ▷ Aufbau einer Legierung (Komponenten, Gefüge, Phasen)
 - ▷ Zustand einer Legierung (Gleichgewichtszustand, Zustandsvariable)
 - ▷ Zustandsdiagramm einer Legierung (Zustandspunkte, Phasenräume, Hebelgesetz)
 - ▷ Abkühlverhalten einer Legierung (Wege der Zustandspunkte ohne Phasenreaktion, sowie mit Zwei- und Dreiphasenreaktionen)
 - ▷ Gefüge einer Legierung
- für alle Systeme

 - eutektisch
 - peritektisch
 - Mischungslücke
 - vollst. mischbar

Reale Zustandsdiagramme werden oft sowohl durch den Massengehalt (Gewichts-Prozent) als auch durch den Stoffmengengehalt (Atom-Prozent) dargestellt.

$$\text{Massengehalt} = \frac{\text{Masse der Komponente A}}{\text{Gesamtmasse der Legierung}}; \quad w_A = \frac{m_A}{m} \quad (4.1)$$

$$\text{Stoffmengengehalt} = \frac{\text{Anzahl der Atome der Komponente A}}{\text{Gesamtzahl der Atome in der Legierung}}; \quad x_A = \frac{n_A}{n} \quad (4.2)$$

Umrechnung:

Komponenten: A, B — Stoffmenge der Komponente: n_A, n_B — Stoffmenge der Legierung: $n = n_A + n_B = \sum_i n_i$ — Stoffmenge der Komponente: $x_A = \frac{n_A}{n}$ — Atomgewicht eines Atoms der Komponente: a_A, a_B — Molgewicht: $a_A N_A, a_B N_B$ — Masse aller Atome A: $m_A = a_A N_A n_A = a_A N_A x_A n$ — Gesamtmasse aller Atome: $m = a_A N_A x_A n + a_B N_B x_B n$ — Massengehalte der Komponente: $w_A = \frac{m_A}{m}$

$$w_A = \frac{a_A x_A}{a_A x_A + a_B x_B + \dots}$$

$$x_A = \frac{w_A / a_A}{w_A / a_A + w_B / a_B + \dots}$$

Je stärker die Atommassen der Komponenten voneinander abweichen, um so unterschiedlicher sind die Skalen von Atom- und Masseprozent. Abbildung 4.1 zeigt das Phasendiagramm Sn-Pb als ein Beispiel für ein typisches eutektisches Phasendiagramm. Angegeben sind ausgezeichnete Temperaturen, das sind die Schmelztemperatur von (reinem) Sn (232°C), von (reinem) Pb (327°C) sowie die eutektische Temperatur

(183°C). Darüberhinaus sind ausgezeichnete Konzentrationen in Atomprozent angegeben, wobei in Klammern die Werte für Gewichtsprozent angegeben sind. Diese Konzentrationen bezeichnen die maximale Löslichkeit von Pb in (Sn) bei 1.45 at.-%Pb, die maximale Löslichkeit von Sn in (Pb) bei 71 at.-%Pb, sowie die eutektische Zusammensetzung bei 26 at.-%Pb. Selbstverständlich sind die schon bekannten Phasenräume mit angegeben.

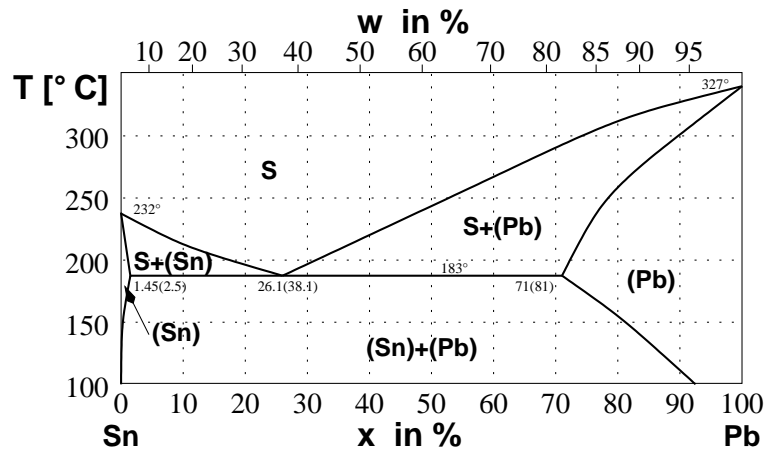


Abbildung 4.1: Sn-Pb-Phasendiagramm

ZUM NACHDENKEN:

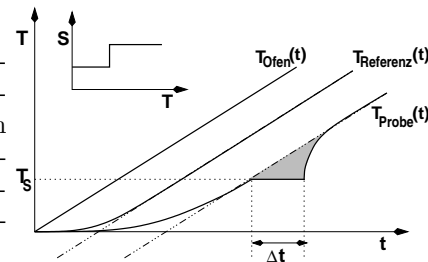
- Welche Phasen und Komponenten sind in Abbildung 4.1 dargestellt?

Ein geeignetes Experiment zur Ermittlung des Gleichgewichtszustandes ist die thermische Analyse. Hierbei wird die Temperatur der Probe in Abhängigkeit von einer Referenztemperatur (i. A. gleicher Probenhalter ohne Probe) und von der Rate der Temperaturänderung gemessen. Bei jeder Phasenreaktion wird eine gewisse Reaktionswärme umgesetzt, die zusätzlich abgeführt / hinzugeführt werden muß. Hierdurch wird zum Beispiel eine Abkühlung mehr oder weniger verzögert. Es treten zwei Fälle auf:

1. Phasenumwandlung bei einer Temperatur:
Verzögerung der Abkühlung, bis die gesamte Reaktionswärme abgeführt ist. In diesem Fall muß die Reaktionswärme von der Probe abtransportiert werden, wodurch in der Rate die Referenztemperatur davonläuft. In der sogenannten Differenzthermoanalyse verursacht dieses Verhalten einen exothermen Peak. Bei Phasenübergängen bei einer Temperatur ändert sich die Entropie sprunghaft.

1. Phasenumwandlung bei einer Temperatur:

Verzögerung der Abkühlung, bis die gesamte Reaktionswärme abgeführt ist. In diesem Fall muß die Reaktionswärme von der Probe abtransportiert werden, wodurch in der Rate die Referenztemperatur davonläuft. In der sogenannten Differenzthermoanalyse verursacht dieses Verhalten einen exothermen Peak. Bei Phasenübergängen bei einer Temperatur ändert sich die Entropie sprunghaft.



2. Phasenumwandlung in einem Temperaturintervall:

(zum Beispiel bei dem Durchlaufen eines $S + \alpha$ -Bereiches) Während des gesamten Intervalls erfolgt die Phasenumwandlung und verzögert die Abkühlung. Die Abkühlkurve wird flacher als die der Referenz verlaufen, sie läuft verzögert ab. Die Entropie verändert sich während der Umwandlung. In Differenzthermoanalyse-Kurven wirkt sich dieses Verhalten in Kurven mit veränderter Steigung aus.

4.1.1 Die Phasenregel

Materie kann in drei Aggregatzuständen (Phasen) vorliegen: fest, flüssig und gasförmig. Generell existiert immer die Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, deren freie Enthalpie die geringste ist. In Abbildung 4.2 sind die freien Enthalpien der drei Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur für ein beliebiges System aufgetragen.

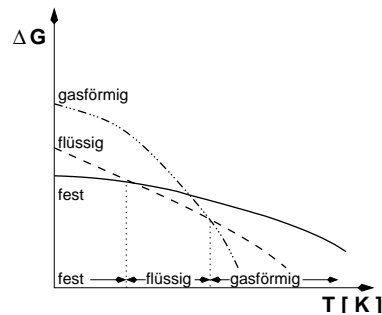


Abbildung 4.2: Freie Enthalpie der drei Aggregatzustände eines beliebigen Systems.

Bei hohen Temperaturen ist die freie Enthalpie der Gasphase am geringsten; dieser Zustand liegt im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Bei tiefen Temperaturen ist das Material fest. Der Existenzbereich der drei Phasen wird in erster Linie durch die charakteristischen Temperaturen festgelegt:

- Schmelztemperatur : flüssig \rightleftharpoons fest
- Siedetemperatur : flüssig \rightleftharpoons gasförmig
- Sublimationstemperatur : fest \rightleftharpoons gasförmig

Diese Temperaturen sind jedoch druckabhängig. Die Existenz einer Phase wird also im Druck-Temperatur-Phasendiagramm durch einen Bereich beschrieben.

Am Knotenpunkt (=Tripelpunkt) sind alle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Vom Tripelpunkt aus für steigenden Druck und Temperatur ist der Übergang flüssig \rightleftharpoons gasförmig unstetig, bis der sogenannte kritische Punkt erreicht ist. Jenseits des kritischen Punktes verläuft der Übergang kontinuierlich.

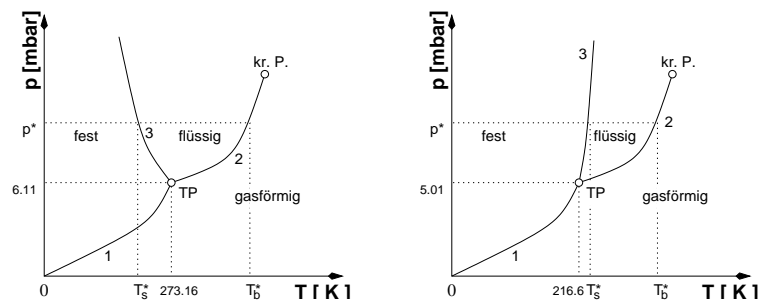


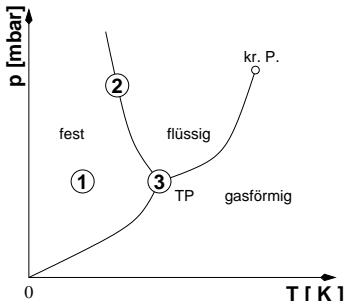
Abbildung 4.3: Druck-Temperatur-Phasendiagramme von Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2).

Die Existenzbereiche der Phasen im Gleichgewicht lassen sich qualitativ mit der **Gibbschen Phasenregel** beschreiben.

$$F = n - P + 2 \quad (4.3)$$

Hierin sind: F - Freiheitsgrade; P - Anzahl der Phasen; n - Anzahl der Komponenten.

- ▷ **Komponenten** sind die verschiedenen chemischen Elemente (Bausteine) aus denen das System zusammengesetzt ist.
- ▷ **Phasen** sind physikalisch einheitliche Substanzen, wobei die chemische Zusammensetzung nicht notwendigerweise einheitlich sein muß.
- ▷ Die **Freiheitsgrade** geben die Anzahl der Systemgrößen an, die unter bestimmten Bedingungen noch frei wählbar sind.



Im Einstoffsystem ($n = 1$) gilt:

$$F = -P + n + 2$$

① $P=1 \Rightarrow F = -1 + 1 + 2 = 2$ (p und T sind frei wählbar)

② $P=2 \Rightarrow F = -2 + 1 + 2 = 1$ (p oder T ist frei wählbar)

③ $P=3 \Rightarrow F = -3 + 1 + 2 = 0$ (p und T sind fest vorgegeben)

Abbildung 4.4: Ausgezeichnete Punkte im Zustandsdiagramm von Wasser.

Da Schmelz- und Siedepunkt in Metallen nur schwach von dem äußeren Druck abhängen und der Druck in der Regel der Atmosphärendruck ist, wird die Gibbsche Phasenregel in der Form $F = n - P + 1$ ($p = \text{konstant}$) verwendet, was in der Abbildung 4.4 einem isobaren Schnitt entspricht.

Das Aufschmelzen und Verdampfen bei konstantem Druck läßt sich recht einfach aus dem $p - T$ -Phasendiagramm ermitteln. Man braucht lediglich bei dem gesuchten Druck eine horizontale Linie durch das Diagramm zu ziehen (isobarer Schnitt). Diese Linie ist das T -Zustandsdiagramm, die in Abbildung 4.5 aufgestellt gezeigt ist.

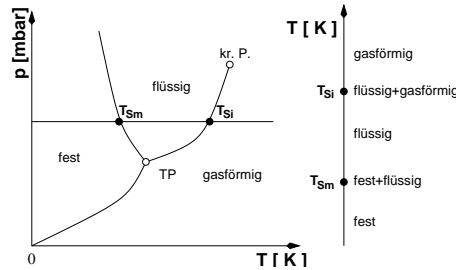


Abbildung 4.5: Zum isobaren Schnitt im Zustandsdiagramm.

4.1.2 Das Hebelgesetz

Führt man nun analoge Betrachtungen auch für die anderen Temperaturen zwischen T_2 und T_4 (Abb. 1.3) aus, dann ergeben sich im Zustandsdiagramm drei Bereiche: Einen Bereich einphasig flüssiger Zustände (S), der durch die sogenannte **Liquiduslinie** begrenzt wird, einen Bereich einphasig fester Zustände (α), der durch die sogenannte **Soliduslinie** begrenzt wird und zuletzt einen linsenförmigen Bereich zweiphasiger Zustände flüssig / fest zwischen Liquidus- und Soliduslinie.

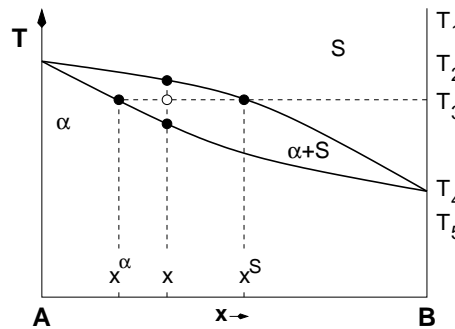


Abbildung 4.6: Zustandsdiagramm eines vollständig mischbaren Systems

Der zweiphasige Bereich bedeutet, daß ein System mit der summarischen Zusammensetzung x bei der Temperatur T_3 im Gleichgewicht aus einer flüssigen Phase (S) mit der Zusammensetzung x^S und einer festen Phase (α) mit der Zusammensetzung x^α besteht.

Diese Zusammensetzungen findet man, indem man bei der Temperatur T_3 horizontale Linien vom Punkt der Zusammensetzung x zu der Solidus- und Liquiduslinie zieht. Diese Linien heißen **Konoden**. Es ist trivial, daß bei einer konstanten Konzentration, die nicht einem reinen System entspricht ($x = 0$ oder $x = 1$), die Temperatur nicht festgelegt ist, bei der Schmelze und feste Phase im Gleichgewicht stehen; es gibt einen endlichen Schmelzbereich.

Bei einer gegebenen Temperatur T_3 sind die Zusammensetzungen x^α und x^S stets die gleichen für jede beliebige Zusammensetzung x zwischen x^α und x^S . Hierbei entfällt auf die Phase α ein Anteil

$$m^\alpha = \frac{x^S - x}{x^S - x^\alpha} \quad (4.4)$$

an der Gesamtmenge, während auf die Phase S der Anteil

$$m^S = \frac{x - x^\alpha}{x^S - x^\alpha} \quad (4.5)$$

entfällt. Zwischen den Anteilen besteht die sogenannte **Hebelbeziehung**

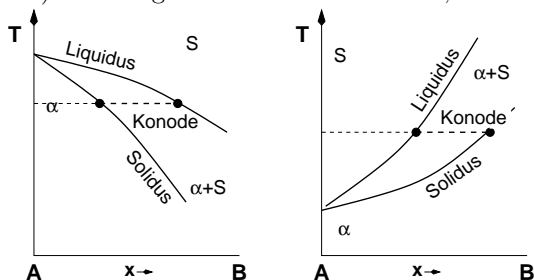
$$\frac{m^\alpha}{m^S} = \frac{x^S - x}{x - x^\alpha} \quad (4.6)$$

Es gilt ja:

$$\begin{aligned} m &= m^\alpha + m^S \\ mx &= m^\alpha x^\alpha + m^S x^S \\ mx &= m^\alpha x + m^S x \\ m^\alpha(x - x^\alpha) &= m^S(x^S - x) \\ \frac{m^\alpha}{m^S} &= \frac{(x^S - x)}{(x - x^\alpha)} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Diese Gesetzmäßigkeiten treffen auf alle Zweiphasengebiete zu, sie gelten also auch für das Mengenverhältnis von zwei festen Phasen. Generell gilt: je dichter eine mittlere Konzentration an der Liquiduslinie ist, desto größer ist der Anteil an flüssiger Phase im Gleichgewicht. Das Entsprechende gilt für eine Konzentration nahe der Soliduslinie. Der Name Hebelgesetz ist aus der Mechanik entliehen: Ein großer Anteil der einen Phase mit einem kurzen Hebel steht im Gleichgewicht, oder hält sich die Waage, mit einem kleinen Anteil der anderen Phase, die jedoch an einem langen Hebel hängt.

Die Konzentration der flüssigen Phase kann größer oder kleiner sein, als die der festen Phase. Entsprechend fällt die Liquiduslinie (und die Soliduslinie) mit steigender Konzentration ab, oder steigt an.



ZUM NACHDENKEN:

- Wie groß sind die Anteile der Phasen, in die eine Sn – 60at.-%Pb-Legierung bei $T = 250^\circ\text{C}$ zerfällt (s. Abb. 4.1)?