



## Zustandsdiagramme



Thermodinamischer Hintergrund



Die *Helmholtz*sche freie Energie ist bei thermodynamischem Gleichgewicht des Systems minimal.

# $\mathbf{F} = \mathbf{U} - \mathbf{T} \cdot \mathbf{S}$ $(\mathbf{G} = \mathbf{U} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{V} - \mathbf{T} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{H} - \mathbf{T} \cdot \mathbf{S})$

F: freie Energie des Systems (Helmhotz)
U: innere Energie des Systems (U = Q + W)
T: Temperatur (° K)
S: Entropie des Systems
(G: *Gibbs*sche freie Energie, freie Enthalpie)
(H: Enthalpie)



#### Während der Vorlesung werden wir:

- Die Struktur der Legierungen,
- Die thermodynamische Grundlagen der Zustandsdiagramme und
- Die grundlegende Zustandsdiagramme und deren Benutzung kennenlernen.



Legierung, metallische Legierung (Mehrkomponente, dem Augenschein nach homogene, metallische Eigenschaften haben)

#### Komponenten

metallisch (Fe, Cu, Al), metalloidisch (C, Si, Sb),
 nichtmetallisch (S, P, N)

#### Zweck der Legierung

#### Herstellung der Legierungen

Schmelzen
 Sintern (pseudo-Legierung) WC, TiC, NbC
 Oberflächenlegierung (Aufkohlen, Nitrieren, Ionenimplantation, Diffusion)

### Struktur der Legierungen



#### Mischkristall

att

Homogene, einphäsige struktur Kristallgitter gehört zum Grundmaterial Legierungselementen sitzen im Kristallgitter oder in der Lücken des Kristalls des Grundmaterials

Kein Schmelzpunkt Substitutionsmischkristall Interstitionsmischkristall

Lösbarkeit (T): unbegrenzt, begrenzt ( $\rightarrow$  0 wenn T  $\rightarrow$  0K)



Folie: 5



## Struktur der Legierungen



#### Bedingungen der unbeschränkten subtitutielle Mischkristallbildung:

1. gleiches Gittertyp

2. ungefähr gleiches Atomdurchmesser (unterschied max. 14%)

3. In die Elektronenaffinitätsreihe nicht zu weit voneinander entfernt, sonst entsteht Ionenverbindung

4. Anzahl der Valenzelektronen der lösende (A) und gelöste (B) Atome gleich.

**Vegard-Regel:** 
$$a_{Leg.} = a_A (1 - C_B) + a_B C_B = a_A + C_B (a_B - a_A)$$



M Ú E G Y E T E M 1 7 8 2

**Metallographische Phase** (kein Aggregat): ein Teil des Systems, begrenzt mit selbstständigen Grenzoberfläche, wo die Zusammensetzung und die Eigenschaften, die *im wesentlichen, als homogen berücksichtigt werden kann*.

- Schmelze als Phase
- Rein Komponent (A, B)
- > Mischkristall (feste Lösung) ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) (substitutions-, interstitions- MK.)
- Vebindung (Ion-, Elektron-, interstitielle)



Anschauung zur Bildung von Mischkristall mit unbegrenzten Lösunglichkeit



#### Substitutionsmischkristalle

M Ú E G Y E T E M 1 7 8 2



als die zur Verfügung stehende Gitterplätze

## 🖓 🖬 🕇 🔹 Intermetallische Verbindungen

- Bedingungen für Mischkristallbildung nicht erfüllt
- stöchiometrischses Verhältnis fixiert A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> aber kann vorkommen daß die einzelnen Komponenten einander lösen
- gleicher Gittertyp (unabhängig vom Gitter der Komponenten)
- Schmelzpunkt

#### Ion-Verbindungen

Elementen mit stark metallischs Charakter (Na, Ca) bilden Verbindungen mit nichtmetallisch Elementen (Cl, F). Im Gitter herrscht Ionenbindung.



Folie: 11



#### Elektron-Verbindung

Metalle mit höheren Schmelzpunkt (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni) bilden solche Verbindungen mit Metallen niedrigeren Schmelzpunkt (Cd, Al, Sn Zn, Be), wo der Verhältnis der Valenzelektronen der Atome die im Bindung sind können mit einfachen Ganzzahlen ausgedrückt werden (A/n<sub>e</sub>).

Die Elektronenverbindungen werden mit griechische Buchstaben bezeichnet:

 $\begin{array}{ccc} \beta: A/n_e = 2/3, & \gamma: A/n_e = 4/7, & \epsilon: A/n_e = 13/21, \\ CuZn & CuZn_3 & Cu_5Zn_8 \end{array}$ 

#### Interstitielle Verbindung

Metalle mit hohen Schmelzpunkt (Fe, Cr) mit Metalloid Elementen (kleiner Atomradius) am interstitiellem Gitterplatz r<sub>Metalloid</sub>/r<sub>Metall</sub>=0,55...0,66

➤unterschiedliches Gitter vom Grundmaterialgitter! (⇔ Mischkristall)
 ➤Körner mit höhen Härtewerten, verschleißfest

➢ Fe und C bildet Interstitionsmischkristall und Interstitionsverbindung Fe₃C Eisenkarbid, Zementit





#### Erscheinungsfomen homogener Legierungen

Folgende Mischkristallarten sind bei zwei- und mehrkomponentigen Legierungen zu unterscheiden:

	Mischkristallart	Aufbau	Beispiele
1	einfache Substitution	B-Atome auf regulären Plätzen des A-Gitters (binäre Legie- rung)	FeMn, CuSn, CuZn, CuNi
2	mehrfache Substitution	B- und C-Atome auf regulären Plätzen des A-Gitters (ter- näre Legierung)	FeMnSi, CuSnZn, CuNiZn
3	einfache Interstition	B-Atome auf Gitterlücken des A-Gitters	FeC, FeN
24	mehrfache Interstition	B- und C-Atome auf Gitter- lücken des A-Gitters	FeCN
5	einfache (mehrfache) Substitution und ein- fache (mehrfache) Interstition	B-Atome (C-, DAtome) auf regulären Plätzen und M-Atome (N-, OAtome) auf Gitter- lücken des A-Gitters	FeMnC, FeNiCrCN
n de la Alexandra Nota factoria			

#### Folie: 13



1=Phase1 2=Phase2

# Erscheinungsfomen heterogener

м Ú е д у е т е м 1 7 8 2

~	and the second				
	Phase 1	Phase 2	Beispiele		
			Legierung	Phase 1	Phase 2
1	reines Metall A	reines Metall B	FePb	Гe	Pb
			AgCı	Ag	Cr
2	reines Metall	Mischkristall	GeAg	Ge	Ag-reich
			SiAu	Si	Au-reich
3	raines Matall	intermetallische	Mc7n	75	Mg7n
	Termes necarr	Verbindung	AgSr	Ag	Ag, Sr
					-4
4	reines Metall	intermediäre	Cu0	Cu	Cu0
1		veroindung		Cu	2 2
i ,5	A-reicher Misch-	B-reicher Misch-	CrNi	Cr-reich	Ni-reich
1	kristall	kristall	AlSi	Al-reich	Si-reich
	(ad-MISCHKIIStall	(GB-MISCHKFIStall)	2 .		
6	Mischkristall	intermetallische	CuSn	Cu-reich	Cu <sub>4</sub> Sn
		Verbindung	AgMg	Al-reich	Al 3 <sup>Mg</sup> 2
· · .	Mischkristall	intermediare Ver-	FeC	Fe-reich	Fe C
		oundarig	FeN	Fe-reich	FelN
8	intermediare Ver-	intermediare Verbin	- FeO	Fe 304	Fe 2 3
	1	S. S		2	
. 9	intermetallische	intermetallische	CuSn	Cu <sub>4</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn
	Verbindung	Verbindung	AlMn	Al 6.Mn	Al <sub>4</sub> Mn
1.1				· · · ·	



#### Eutektikum, Eutektoid

Wenn die Komponeneten weder Mischkristall noch metallische Verbindung miteinander Bilden, dann kristallisiert sich diese Legierung als die Kristallgemisch dieser zwei Komponenten. Vom Schmelze erstarrte heterogene Struktur heißt Eutektikum und vom Festen zustand gebildetes ähnliche heterogene Struktur heißt Eutektoid. Beide bilden heterogene zweiphäsige Struktur. Abhängig von der Kristallisation können körnige oder lamellare Strukturen bilden. Ähnlich zur Reinmetallen erstarren beim konstanten Temperatur.

Fe-C Eutektoid



Pb-Sn Eutektikum



Folie: 15



#### Erscheinungsfomen homogener Legierungen

Bei homogenen, zweikomponentigen Legierungen (homogenen Mischkristallen) ist der Legierungszusatz B im Gitter des Grundmetalls A (Wirtsgitter) entweder substitutionell (ausgetauscht) oder interstitiell (eingelagert) gelöst, tritt also in Form von Substitutions (Austausch) mischkristallen oder Interstitions(Einlagerungs)mischkristallen auf.

Mögliche Zustandsformen homogener Mischkristalle



gleichviel AA, BB, AB mehr AB als AA, BB  $2U_{AB} = U_{AA} + U_{BB}$ 

20 AB > UAA + UBB

mehr AA, BBals AB  $2U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$ 



Gleichgewichtsgittertyp (T, P)

allotrope Umwandlung

fest - fest Umwandlung

**Sn** (Zinnpest)  $\alpha$ Sn (Diamantgitter)  $\Leftrightarrow \beta$  Sn (RZ tetragonal) 13,2 C°

 $SiO_2$  (Quarzglas)  $Al_2O_3$  (Aluminiumoxid)



#### Thermodynamische Grundlagen att der Zustandsdiagramme

#### **Thermodynamische Funktionen**

Freie Energie oder freie Entalpie (G), Enthalpie (H), Entropie (S)

#### Untersuchung der Zweikomponentensystem

in idealer Lösung (wenn in beliebiger Punkt A Atom mit B Atom ersetzt wird ändert sich die Entalpie nicht) die Enhtalpie:



Folie: 19

Thermodynamische Grundlagen att der Zustandsdiagramme

lichkeit, die Maß der Anordnungsmöglichkeiten des Systems.

$$w = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad S_{k} = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$S_{k} = -kN \left( \frac{N-n}{N} \ln \frac{N-n}{N} + \frac{n}{N} \ln \frac{n}{N} \right)$$

$$C_{A} = \frac{n}{N} \qquad S_{k} = -kN \left( C_{A} \ln c_{A} + (1-C_{A}) \ln(1-C_{A}) \right) \qquad C_{B} = \frac{N-n}{N}$$
Wenn **N** ist die  
Avogadro-Zahl:  

$$R = kN = 8.314 \frac{J}{Kmol}$$

$$\omega^{*} = \frac{1}{2} \frac{1}$$



#### Freie Enthalpiekurven ideale und reale Lösungen

M Ũ E G Y E T E M 1 7 8 2

Ideal

Real





Alle Phasen sind mit Freienergiekurven charakterisiert. ⇒ Zahl der Freienergiekurven = Zahl der Phasen.

Im einphäsigen Bereich ist die Phase stabil, die mit der kleinsten Freienergie zur Verfügung steht.





#### Gleichgewichtsbedingungen von zweiphäsigem System

Bedingung des Gleichgewichts: die gesamte Energie des Systems soll minimal sein.

Alle Phasen sind mit Freienergiekurven charakterisiert.  $\Rightarrow$  Zahl der Freienergiekurven = Zahl der Phasen.

Im einphäsigen Bereich ist die Phase stabil, die mit der kleinsten Freienergie zur Verfügung steht.

Im mehrphäsigen Bereich :  $\frac{\partial F_{neu}}{\partial C} = \frac{\partial F_{alt}}{\partial C} = \mu_{neu} = \mu_{alt}$ 

Die Freienergiekurven der Phasen im Gleichgewichtszustand haben gleiche Tangente, die auch zur Freienergiekurve des Systems im gemeinsamen Bereich (als minimal Linie) gehört.

Folie: 23

Konzentration, C

Temperatur (T)

Druck (P)



Anzahl der Freiheitsgrade:

die Anzahl der frei wählbaren Zustandsgrößen (Druck, Temperatur, Konzentration) minus die Zahl der aufschreibbaren Gleichungen.

Im all gemeinen: F = K - P + 2

In der Werksoffkunde:

F = K - P + 1

(da der Druck konstant ist.)



Die Zahl der möglichen binären Zustandsdiagramme (n=90) > 4000

Gustav Tamman →8 Grundtypen (ideale Gleichgewichtsdiagramme)



#### Zweistoffsysteme (binäre Zustandsdiagramme)

M Ú E G Y E T E M 1 7 8 2



- a. Fast völlige Unmischbarkeit
- b. Völlige Mischbarkeit



- c. Begrenzten Mischbarkeit
- d. Peritektisches System

Folie: 27



#### Allgemeine Zusammenhänge der Binäre-Zustandsdiagrammen



Liquiduslinie gekrümmt ⇔ im geschmolzenen Zustand unbegrenzte Lösung

Soliduslinie gekrümmt ⇔ homogenes Bereich Soliduslinie waagerecht ⇔ heterogenes Bereich

Übergang der Diagrammlinie ⇔ Phasenzahl ändert sich.

Aber: — heterogene (mehr Phasen)

homogne (eine Phase)

Gekrümmte Linie unter der Soliduslinie ↔ Mischkristall

- Senkrechte Linie unter der Soliduslinie  $\Leftrightarrow$  Reinm
- Reinmetall oder Verbindung

Newtonsche-Abkühlungsgesetz

M Ú E G Y E T E M 1 7 8 2

 $dQ_{zugenommen} = V \cdot c \cdot \rho \cdot dT = dQ_{abgegeben} = -\alpha \cdot A \cdot (T - T_k) \cdot dT$ Newtonsche-Abkühlungskurve:  $T = T_k + (T_0 - T_k)e^{-\beta t}$ Wo:  $\beta = \frac{\alpha A}{Vc\rho}$ 

- T<sub>k</sub> die Temperatur der Umgebung
- T<sub>0</sub> die Anfangstemperatur (before Abkühlung)
- α die Wärmeübergangszahl
- A die abkühlende Oberfläche der Probe
- V das Volumen der Probe
- c die Wärmekapazität
- ρ die Dichte der Probe





#### Abkühlungskurven

Newtonsche-Abkühlungskurve Reinmetall oder Eutektikum, Eutektoid Schmelze+ Eutektikum, Mischkristall+ Eutektoid



Folie: 31



## Abkühlungskurven

M Ú E G Y E T E M 1 7 8 2





Zαtt

### Konstruktion des Zustandsdiagamms von der Abkühlungskurven



Folie: 33

#### Informationen der Zustandsdiagramme

Typ der Phasen im Glechgewichtszustand

- Konzentration der Phasen im Glechgewichtszustand
- Verhältnis der Phasenmengen (Hebelregel)

$$C_{L} \cdot G_{L} = C_{S} \cdot G_{S} + C_{\alpha} \cdot G_{\alpha} \rightarrow C_{L} = C_{S} \cdot \frac{G_{S}}{G_{L}} + C_{\alpha} \cdot \frac{G_{\alpha}}{G_{L}}$$

$$G_{L} = G_{S} + G_{\alpha} \rightarrow G_{S} = G_{L} - G_{\alpha}$$

$$G_{\alpha} \cdot (C_{L} - C_{\alpha}) = G_{S} \cdot (C_{S} - C_{L})$$

$$G_{\alpha} = G_{L} \cdot \frac{C_{S} - C_{L}}{C_{S} - C_{\alpha}}$$

$$G_{\alpha} \qquad G_{L} \qquad G_{S} \qquad G_{S} = G_{L} \cdot \frac{C_{L} - C_{\alpha}}{C_{S} - C_{\alpha}}$$



#### Verwendung der Zustandsdiagramme 1.

Bei gegebener Temperatur (T) und Konzentration (C) kann der Anzahl und Qualität der Phasen bestimmt

werden. Beispiel:

Zatt

A(1100,60): 1 Phase: α

B(1250,35): 2 Phase: fl. + α





#### Verwendung der Zustandsdiagramme 2.

Bei gegebene Temperatur einer Legierung kann die Konzentration der Phasen die im Gleichgewicht stehen bestimmt werden.





#### Verwendung der Zustandsdiagramme 3.

м Ú е g y е т е м 1 7 8 2

Auf gegebene Temperatur bei gegebener Konzentration der Legierung kann dei Menge der Gleichgewichtsphasen bestimmt werden.







#### Unbegrentzte Löslichkeit

м и́е g y е т е м 1782







# Unbeschränkte Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand II.



Folie: 43



## Unbeschränkte Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand II.

м ú е g y е т е м 1 7 8 2





Zatt



Folie: 45 Unbeschränkte Löslichkeit im

м ú е g y е т е м 1 7 8 2



flüssigen und festen Zustand II.

![](_page_23_Figure_0.jpeg)

![](_page_23_Figure_2.jpeg)

![](_page_24_Picture_0.jpeg)

![](_page_24_Figure_3.jpeg)

β

![](_page_24_Figure_5.jpeg)

## Eutektisches Zustandsdiagram

M Ú E G Y E T E M 1 7 8 2

Sn

![](_page_24_Figure_8.jpeg)

![](_page_24_Figure_9.jpeg)

![](_page_25_Picture_0.jpeg)

![](_page_25_Figure_3.jpeg)

![](_page_25_Figure_4.jpeg)

![](_page_25_Picture_6.jpeg)

### Eutektisches Zustandsdiagram

<u>й</u> М Ú Е G Y Е Т Е М 1 7 8 2

![](_page_25_Figure_9.jpeg)

![](_page_25_Figure_10.jpeg)

![](_page_26_Picture_0.jpeg)

### Zustandsdiagramm mit intermetallische Verbindung

MŰEGYETEM 17

![](_page_26_Figure_3.jpeg)

#### Folie: 53

![](_page_26_Picture_5.jpeg)

### Charakteristische Zustandsdiagramme binärer Legierungen (Beispiele Typ I.)

![](_page_26_Figure_8.jpeg)

Andere Beispiele mit einem ähnlichen Zustandsdiagramm sind AgNi, AlPb, MnTl, GePb, KMg u.a.m. Legierungen mit Zustandsdiagrammen vom Typ I haben praktisch keine Bedeutung

![](_page_27_Picture_0.jpeg)

#### Beispiele Typ II.

![](_page_27_Figure_3.jpeg)

Folie: 55

![](_page_27_Picture_5.jpeg)

### Beispiele Typ III.

м Ű Е G Y Е Т Е М 1 7 8 2

Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Wismut-Kadmium

Bronze

![](_page_27_Figure_9.jpeg)

Wismut ist der wesentliche Bestandteil der sog. meist mehrkomponentigen "Leichtflüssigen Legierungen", für die die nachfolgende Tabelle einige Beispiele enthält.

in <sup>O</sup> C 144 139		
144 139		
144		
125 72 102 92 79 70 57		
Schmelzbereich in <sup>O</sup> C		
11495 10596		

Anwendungen: weichlote, Abgub empfindlicher Gegenstände, Zahntechnik, Eingußbefestigung in Metallfassungen, elektrische Sicherungen, Füllwerkstoff zum Rohrbiegen.

![](_page_28_Picture_0.jpeg)

Typ IV: «) Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Aluminium-Silizium

![](_page_28_Figure_4.jpeg)

#### Folie: 57

М

![](_page_28_Picture_6.jpeg)

#### Beispiele Typ V.

![](_page_28_Figure_8.jpeg)

- Beispiele:
- 1) Letternmetallegierung:
- 2) Lagermetallegierung:

PbSb16 (12) Sn1 (2)

PbSb (14-20) Sn (2-10) CdCuNi (bis 3)

(Weißmetall) Ähnliche Zustandsdiagramme haben die Legierungen CrNi, AlSi, AgCu, CdZn, AgBe, PbSn, GaIn, CdPb, BiSn, BiPb, AlSi, AuCo.

![](_page_29_Picture_0.jpeg)

VI:

#### Beispiele Typ VI.

Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Silber-Platin

![](_page_29_Figure_3.jpeg)

Binare Legierungen mit ähnlichen Zustandsdiagrammen sind FeMn (>1400°C), CoFe (> 1100°C), AuFe (>1300°C), WPd (>1000°C). Sie haben keine praktische Bedeutung.

#### Folie: 59

![](_page_29_Picture_6.jpeg)

VII:

Typ

#### Beispiele Typ VII.

Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Kupfer-Nickel

M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

![](_page_29_Figure_9.jpeg)

Kupfer-Nickel-Legierungen finden. als binäre, aber auch als Mehrstoff. legierungen vielfältige Anwendung. Beispiele: 1) Binare Kupferbasislegierungen mit 5...50 Masse & Ni. Plattierungswerkstoffe, Werkstoffe mit guten elektr., mech. und Korrosionseigenschaften. Münzen ("Nickel"): CuNi 25 Konstantan (temp. unempfindliche Widerstandsleg., Thermoelementschenkel gegen Fe oder Ni) CuNi43 2) Binare Nickelbasislegierungen mit 5...50 Masse-% Cu. Werkstoffe mit bes. magn. Eigenschaften. Säurebeständige Werkstoffe für chem. Geräte. Schweißstäbe für Grauguß. 3) Mehrstofflegierungen Nickelbronzen CuNiSn CuNiPb CuNiCd CuNiAlFe Neusilber CuNi 8...30 Zn 12...50 Nickelin CuNi 31 Zn 13 Monel NiCu 29 Si 4 Fe 2

Weitere Beispiele binärer Legierungen, die ähnliche Zustandsdiagramme zeigen wie CuNi-Legierungen, sind Mow, IrPt, InPb, CrPt, CuPd, BiSb, AuPt, AgPd, AgAu.

![](_page_30_Picture_0.jpeg)

#### Beispiele Typ VIII.

M Ú E G Y E T E M 1 7 8 2

#### α) Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Magnesium-Silizium

![](_page_30_Figure_4.jpeg)

β) Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Magnesium-Zinn

![](_page_30_Figure_6.jpeg)

Folie: 61

![](_page_30_Picture_8.jpeg)

### Beispiele Typ IX.

и Ú Е G Y Е Т Е М 1 7 8 2

![](_page_30_Figure_11.jpeg)

![](_page_30_Figure_12.jpeg)

![](_page_31_Picture_0.jpeg)

#### Beispiele Typ X.

- x) Zustandsdiagramm des
- Zweistoffsystems Zirkon-Vanadium
- δ) Zustandsdiagramm des
  - Zweistoffsystems Titan-Kupfer

![](_page_31_Figure_7.jpeg)

#### Folie: 63

![](_page_31_Picture_9.jpeg)

c)

Alle Legierungen mit den Konzentrationen

#### **Eutektische Reaktion**

М

![](_page_31_Figure_12.jpeg)

 $c_{B,max}^{\alpha} < c_0 < B$ 

![](_page_31_Figure_13.jpeg)

Bild 6.18: Schematisches Zustandsdiagramm, Abkühlkurven und Gefügeanteile im festen Zustand von Legierungen mit eutektischer Reaktion und beidseitig beschränkter Löslichkeit im festen Zustand

 $S \Rightarrow \alpha + \beta$ 

Alle Legierungen mit den Konzentrationen

 $c_{B,max}^{\alpha} < c_0 < c_{B,min}^{\beta}$ 

schließen ihre Erstarrung ab mit der eutektischen Reaktion

![](_page_32_Picture_0.jpeg)

#### Peritekische Reaktion

peritektisch ( $\rightarrow$  griechisch) = umhüllend, ringsherum

Tritt auf, wenn  $T_{s,A} >> (<<) T_{s,B}$ 

![](_page_32_Figure_5.jpeg)

Alle Legierungen mit den Konzentrationen  $c_{B,max}^{a} < c_{B} < \hat{c}$ durchlaufen während ihrer Erstarrung die peritektische Reaktion

![](_page_32_Picture_8.jpeg)

### Zustandsdiagramme

M Ũ E G Y E T E M 1 7 8 2

Folie: 65

## Danke für Ihre Aufmerksamkeit!