

|                                                                               |                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Technische Universität Dresden<br>Fachrichtung Physik<br>C.-G. Oertel 02/2003 | Physikalisches Praktikum<br>Versuch : TH |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|

## Thermoelement

### Aufgabenstellung:

1. Messung von Temperaturen mittels Thermoelement und Aufnahme einer (Newton'schen) Abkühlungskurve zur Bestimmung des Abkühlkoeffizienten  $K$  für einen Stahlkörper.
2. Es sind Teile des Zustandsdiagramms im Legierungssystem Blei-Zinn anhand von Abkühlungskurven von Schmelzen verschiedener Konzentrationen zu bestimmen

## I Allgemeine Grundlagen

### 1.1 Thermospannung, Seebeck-Effekt

Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt sind die wichtigsten thermoelektrischen Erscheinungen (s. Anhang). Besteht zwischen den Kontaktstellen ("Lötstellen") zweier Leiter A und B eines elektrischen Stromkreises eine Temperaturdifferenz, so entsteht eine Thermospannung (Seebeck-Effekt).

Der Betrag und das Vorzeichen der Thermospannung werden durch das Produkt aus dem Temperaturunterschied  $\Delta T$  und der differentiellen Thermospannung

$$S = \frac{\partial U}{\partial T}(T) \text{ mit } S \text{ als Seebeck-Koeffizient bestimmt } (U_{th} = S \cdot \Delta T; \text{ Beispiele: s. Tab. 1}).$$

$S$  hängt von der Metallkombination, der absoluten Temperatur sowie von der Reinheit (Gitterstörungen, Verunreinigungen) der Metalle ab. (Die hohen differentiellen Thermospannungen von Halbleitern können zur thermoelektrischen Energiewandlung genutzt werden.)

Bei einem einfachen Versuchsaufbau wird eine Lötstelle auf  $0^\circ \text{C}$  und die andere auf die variable Temperatur  $T$  gebracht. Genauer ist das Kompensationsverfahren, bei dem  $U_{th}$  spannungsrichtig gemessen wird, oder die Bestimmung der Vergleichstemperatur durch ein Halbleiterelement und Vergleich mit einer in einem EPROM abgelegten Kennlinie.

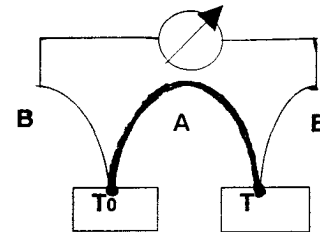


Abb. 1:  
Nachweis des Seebeck-Effekts mittels einer Kombination zweier Metalle A und B

**Tab. 1:** Differentielle Thermospannungen einiger gebräuchlicher Metall/Legierungskombinationen.

| Metall - Kombination | $S / \left[ \frac{mV}{(0-100)^\circ C} \right]$ | Einsatztemperatur / $^\circ C$ |
|----------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|
| Cu/Konstantan *      | 4,25                                            | -200 - +350                    |
| Fe/Konstantan        | 5,37                                            | -200 - +800                    |
| Ni/Cr-Ni             | 4,10                                            | -270 - +1370                   |
| Pt/Pt-Rh             | 0,64                                            | -50 - +1770                    |
| Ni-Cr/Konstantan     | 6,21                                            | -200 - +800                    |
| (Fe/Ni-Cr)           | (ca. 0,3)                                       | -0 - +1000                     |

\*54 Cu / Mn/45Ni

## 1.2 Abkühlungskurven

Newton'sches Abkühlungsgesetz:

Ein Körper wird auf eine Temperatur  $T$ , höher als die Umgebungstemperatur  $T_u$  aufgeheizt und die zeitliche Abnahme der Temperatur aufgenommen. Durch die gleichzeitige Wirkung der Wärmeleitung, -konvektion und -strahlung (s. Versuch KW) kühlt sich der Körper ab. Die Abkühlungskurve  $T(t)$  ist eine monoton abfallende Exponentialfunktion. Sie folgt aus der Energiebilanz bzw. der Gleichheit der Wärmeströme:  $\dot{Q}_w^{(1)}$ , als abgeleitete Wärmemenge und  $\dot{Q}_w^{(2)}$  als bei der Abkühlung vom Körper abgegebenen Wärmemenge mit  $C = m \cdot c$  als Wärmekapazität und Integration.

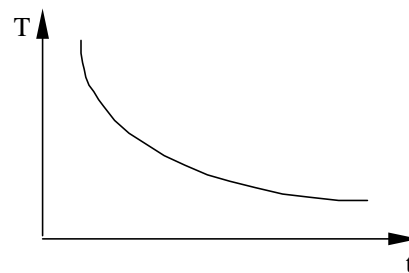
$$\dot{Q}_w^{(1)} = \frac{\lambda A(T - T_u)}{l} = K(T - T_u) = KT' \quad \text{und} \quad \dot{Q}_w^{(2)} = -C \frac{dT'}{dt}$$

$$T'(t) = T(t) - T_u = (T(t_0) - T_u) \cdot e^{-\frac{K}{C}t}$$

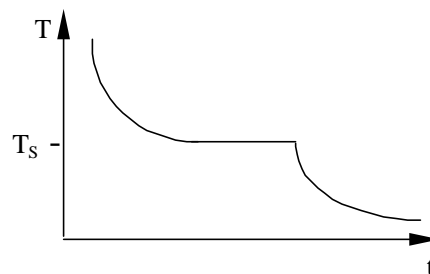
$T(t_0) = \text{Ausgangstemperatur}$ ,  $T_u = \text{Umgebungstemperatur}$

Tritt im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung auf, kühlt sich das Material entsprechend Abb. 2a monoton ab.

Eine kongruent erstarrende Schmelze (z. B. ein Element) zeigt in der  $T(t)$ -Kurve am Schmelzpunkt bei  $T = T_S$  einen Haltepunkt (Abb. 2 b). Hier herrscht energetisches Gleichgewicht zwischen abgeleiteter Wärmemenge und der beim Erstarren frei werdenden Kondensationswärme. Dabei erstarrt in der Zeiteinheit  $D$  gerade so viel des Metalls  $Dn$ , daß die (Erstarrungs-) Temperatur konstant bleibt. Kongruente Phasenübergänge von reinen Metallen eignen sich besonders gut zum Kalibrieren von Thermoelementen. Erstarrt nur eine von mehreren Phasen in der Flüssigkeit (inkongruente Erstarrung), so zeigt die  $T(t)$ -Kurve eine Änderung im Kurvenverlauf (Änderung des Monotonieverhaltens).



a)



b)

Abb. 2: Abkühlungskurven  $T(t)$

a) monotone Abkühlung nach Newton

b) kongruente Erstarrung einer reinen, homogenen Schmelze

## 1.3 Temperaturabhängigkeit der Thermospannung

Im allgemeinen ist die Temperaturabhängigkeit der gemessenen integralen Thermospannung  $U_{th}(T)$  nicht linear und kann mit einer Parabel durch den Nullpunkt angenähert werden:

$$U_{th} = a \cdot T + b \cdot T^2$$

Hier sind  $a$  und  $b$  thermoelektrische Materialkonstanten und  $T$  die Temperaturdifferenz bezogen auf die Bezugstemperatur  $T_0$ . Im Falle der verwendeten Meßapparatur ist die Kalibrierungskurve des Thermoelements im Meßwerterfassungssystem abgelegt. Eine Korrektur der gemessenen Thermospannung  $U_{th}$  ist nicht notwendig.

## 2 Thermodynamisches Gleichgewicht

### 1.1 Phasengesetz von Gibbs

Ein Stoff ist homogen, wenn in beliebig kleinen Raumgebieten (gemittelt über eine große Anzahl von Atomen) chemische Zusammensetzung und Eigenschaften gleich sind. Der Gegensatz dazu ist das heterogene System, das aus verschiedenen, für sich genommen homogenen Teilen, den Phasen besteht. Schmelzen und Legierungen werden i. a. bei konstantem Druck und konstanter Temperatur hergestellt bzw. untersucht. Für  $p = \text{konst.}$  und  $T = \text{const.}$  ( $dp = 0$ ;  $dT = 0$ ) ist die Gibbs'sche freie Enthalpie

$$G = U + pV - TS$$

( $U$  = innere Energie;  $p$  = Druck;  $V$  = Volumen;  $T$  = Temperatur;  $S$  = Entropie)

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die freie Enthalpie ein Minimum an.

Ändern sich die Gleichgewichtsbedingungen merklich, z. B. bei Überschreitung der Keimbildungsschwelle infolge einer Temperaturänderung, so läuft aufgrund einer Erhöhung der freien Enthalpie um  $\Delta G$  (Umwandlungsenthalpie) eine Phasenreaktion ab, die zu einem neuen Phasengleichgewicht führt.

Allgemein besagt das Gibbs'sche Phasengesetz (historisch Phasenregel), daß im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$f = k + 2 - \Phi$$

Die Zahl  $f$  der frei verfügbaren Variablen (Freiheitsgrade, z.B.  $T$ ;  $p$ ; Konzentration  $c$ ) ist durch die Zahl der Komponenten  $k$  (beim Einstoffsystem  $k = 1$ ; Zweistoffsystem  $k = 2$ ; usw.) vermindert um die Zahl der Phasen  $\Phi$  (z. B. feste Phase; flüssige Phase; usw.) plus 2 gegeben.

### 1.2 Kondensiertes Zweiphasen-System

Bei Metallen und Legierungen kann oft von der Existenz der Gasphase abgesehen werden. Dann reduzieren sich die Freiheitsgrade um eins und es gilt:

$$f = k + 1 - \Phi$$

Im metallischen Zweistoffsystem ist  $k = 2$  (binäres System). Es gibt eine zusätzliche Variable, die Konzentration  $c$  (= Anteil eines Legierungselementes in At% oder Gew.%). Im Existenzbereich einer Phase (z.B. Schmelze) gilt  $\Phi = 1$  und  $f = 2$ , womit  $c$  und  $T$  in weiten Grenzen wählbar sind.  $T(c)$ -Phasen-Diagramme heißen auch Zustandsdiagramme.

Die Reaktionen können sehr langsam ablaufen, d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht, das im festen Zustand u. U. erst nach vielen Stunden durch Diffusion erreicht wird.

### 1.3 Eutektisches Zustandsdiagramm Blei - Zinn

Wir betrachten das Zweistoffsystem Blei-Zinn (Lotmaterialien), dessen Komponenten im flüssigen Zustand vollkommen mischbar sind. Im festen Zustand besteht teilweise Mischbarkeit sowohl für Sn in Pb als auch umgekehrt, d.h. in bestimmten Konzentrationsbereichen kann in dem vorherrschenden Metall das andere in den mit **a** bzw. **b** bezeichneten Phasen gebieten gelöst werden. Dazwischen koexistieren beide Phasen in einer Mischungslücke (Abb. 3).

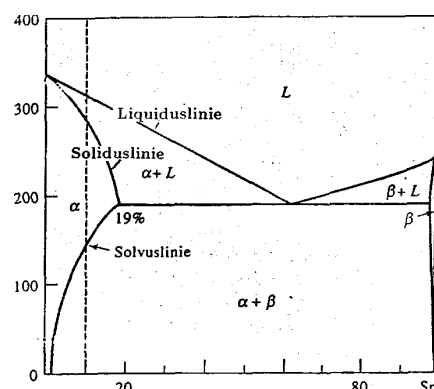


Abb. 3: Zustandsdiagramm Blei Zinn

## 2.2 Ausgewählte Pb-Sn-Legierungen

### Erstarrung von Pb-Sn Legierungen

#### a) Reine $\alpha$ -Phase 0 bis 2% Zinn:

Beim Abkühlen dieser Schmelze entsteht im festen Zustand eine einphasige feste Lösung, die Phase  $\alpha$  (Abb. 4).

#### b) 2 bis 19% Zinn:

Beim Abkühlen einer Schmelze von z. B. 10 % Zinn entsteht nach verschiedenen Reaktionen letztlich ein Gemisch aus den beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  (Abb. 5).

Dabei passiert im einzelnen folgendes:

Beim Unterschreiten der Liquiduslinie kristallisiert aus der sich langsam mit Sn anreichernden Restschmelze L die Phase  $\alpha$ , in der zunehmend größere Anteile der  $\beta$  Phase gelöst sind bis die gesamte Schmelze mit Erreichen der Soliduslinie als  $\alpha$  Phase erstarrt ist.

Beim weiteren Abkühlen wird die Solvuslinie unterschritten, die  $\alpha$  Phase entmischt sich im festen Zustand durch Diffusion und es liegt das in Abb. 5 unten skizzierte zweiphasige Gemisch vor. Die entstehenden Sn-Ausscheidungen lokalisieren sich häufig an den Korngrenzen und werden deshalb auch als Korngrenzensegregat bezeichnet.

#### c) 19 bis 61,9% Zinn:

Bei der Abkühlung einer Pb-30%Sn Legierung erreicht die Schmelze bei einer Temperatur von 260°C die Liquiduslinie, die  $\alpha$  Phase mit einem Sn-Gehalt von 12% wird ausgeschieden. Dadurch verarmt die Schmelze an Pb, bei weiterer Abkühlung erhöht sich die Sn-Konzentration in der Ausgeschiedenen  $\alpha$  Phase entsprechend des Hebelgesetzes (Abb. 6, s. Anhang) bis zum Erreichen der eutektischen Temperatur von 183°C. Die Restschmelze erstarrt eutektisch, d. h. die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  koexistieren im Gefüge.

#### d) Eutektische Legierung:

Bei der Abkühlung einer 61,9 %-Sn-Legierung setzt bei 183°C die eutektische Reaktion



ein und läuft vollständig ab. Wendet man die Gibb'sche Phasenregel auf den Eutektischen Punkt an so koexistieren 3 Phasen (**a**, **b**, Schmelze) bei 2 Komponenten (Pb, Sn), d. h.:

$$f = k + 1 - \Phi = 0$$

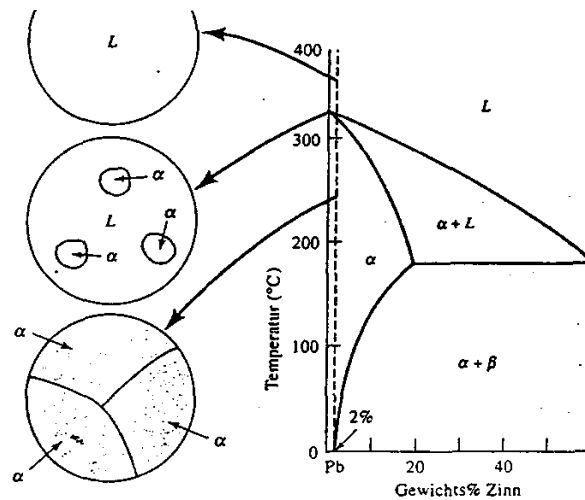


Abb. 4: Bildung der  $\alpha$ -Phase (2% Zn)

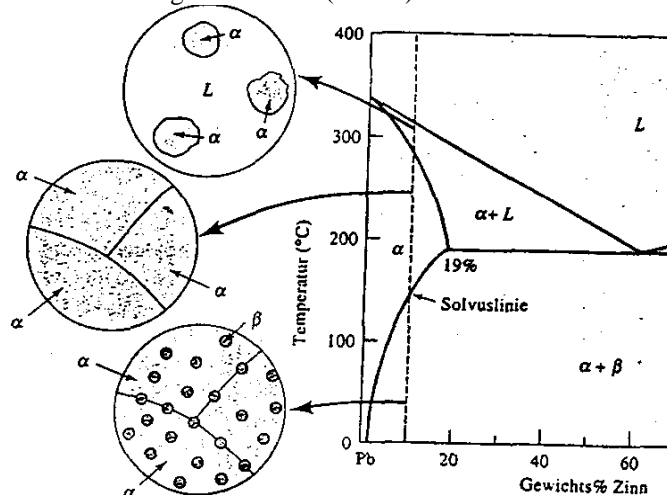


Abb. 5: Gefügebildung in einer Pb-10%Sn-Legierung

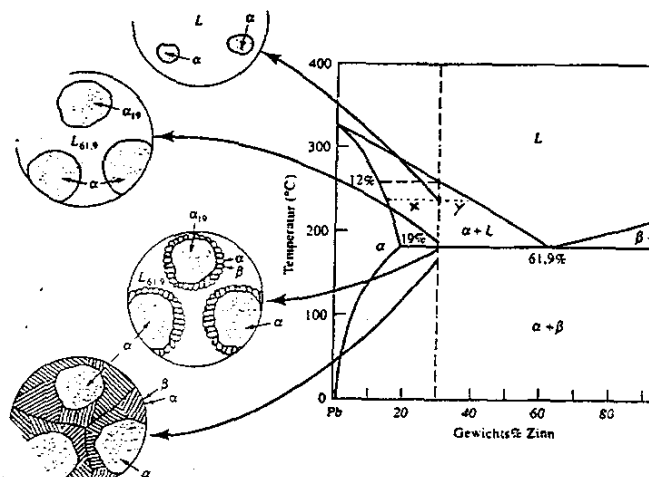


Abb. 6: Gefügebildung in einer Pb-30%Sn-Legierung

Das System hat somit keinen Freiheitsgrad und es bilden sich simultan die Phasen  $a_{19\% Sn} + b_{97,5\% Sn}$ , deren Zusammensetzung sich beim weiteren Abkühlen entlang der Solvuslinien ändert (Abb. 7).

Die Abkühlungskurve eines Eutektikums gleicht der eines reinen Metalls. Es entstehen letztlich lamellenförmige Ausscheidungen von  $a$  und  $b$  in einzelnen Kristalliten. Bei dieser Geometrie kann die frei werdende Wärme gut abgeführt werden und es sind nur kurzen Diffusionswege notwendig.

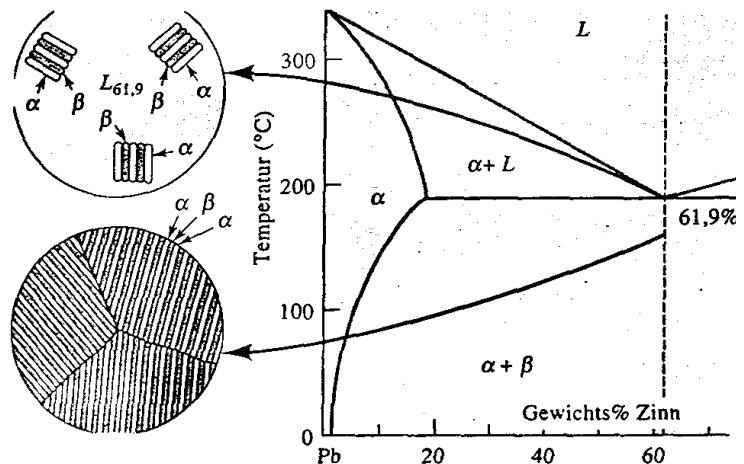


Abb. 7: Erstarrung der eutektischen Legierung

### 3 Experimente

#### 3.1 Newtonsche Abkühlungskurve

Von einem Stahlkörper wird die Abkühlungskurve in einem Temperaturbereich von  $300^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. Der exponentielle Verlauf wird durch halblogarithmische Auftragung der Meßkurve bestätigt und der Newtonsche Abkühlungskoeffizient  $K$  bestimmt.

#### 3.2 Differentielle Thermoanalyse

Während es im allgemeinen bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen relativ leicht ist, Abkühlungskurven mit Haltepunkten zu messen, kann das Erkennen von Knickpunkten (s. Anhang) schwierig sein.

Daher bedient man sich eines zweiten Thermoelements und mißt gleichzeitig mit der Abkühlungskurve der Meßprobe die Abkühlungskurve einer Vergleichssubstanz ohne Phasenumwandlung im betrachteten Temperaturbereich. In der Meßapparatur wird die Differenz der Temperaturen ermittelt und aufgezeichnet (differentielle Thermoanalyse, DTA).

**Aufgabe:** Machen Sie sich den Temperaturverlauf der Differenzspannung für den Fall klar, daß eine Substanz kongruent erstarrt!

#### 3.3 Hinweise zur Aufnahme von Abkühlungskurven

1. Etwa vier bis fünf vorgefertigte Legierungen im System Pb - Sn werden bis etwa 50 K oberhalb des Schmelzpunktes aufgeheizt und die Abkühlungskurven gemessen.
2. Zur Aufnahme einiger Punkte des Zustandsdiagramms ist das Erkennen der Umwandlungspunkte im  $T(t)$ -Diagramm und die Zuordnung der entsprechenden Temperaturen ganz wesentlich (s. Abb. 8).
3. Die ermittelten Umwandlungspunkte werden in ein gegebenes Phasendiagramm eingetragen.

## 4 Anhang

### 4.1. Thermoelektrische Effekte

**Peltier-Effekt** (Umkehrung des Seebeck- Effekts (siehe 1.1.):

Fließt durch einen Kontakt (Lötstelle) zweier Metalle ein Strom  $I$ , so wird unabhängig von der Joule'schen Wärme eine Peltierwärme aufgenommen oder abgegeben, die sich in einer Temperaturerhöhung der einen bzw. Abkühlung der anderen Lötstelle äußert und die proportional zum Strom ist ( $P$  = Peltierkoeffizient):

$$\frac{dQ}{dt} = P \cdot I \cdot \Delta T$$

**Thomson-Effekt:**

Fließt durch einen Leiter ein Strom  $I$  und besteht zwischen seinen Enden eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , so tritt neben dem "Joule'schen" Wärmestrom ein zusätzlicher Wärmestrom, hervorgerufen durch den Stromfluß auf ( $m$  = Thomsonkoeffizient).

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot I \cdot \Delta T$$

### 4.2 Hebelgesetz

Für eine gegebene Temperatur, z. B. 240°C, hat die Hebellinie die Länge  $(x+y)$  (s. Abb. 6).

Die relativen Anteile der im Gleichgewicht befindlichen Phasen  $a$  und Schmelze  $L$  verhalten sich entsprechend folgender Beziehung:

$$\frac{a}{L} = \frac{x}{y}$$

### 4.3 Abkühlungskurven und binäres Phasendiagramm

Die Abb. 8 zeigt den zu erwartenden Verlauf der  $T(t)$ -Abkühlungskurven für ein binäres System (A, B) mit vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und teilweiser Mischbarkeit im festen Zustand für die Abkühlung verschiedener Legierungen. Aus den ermittelten Umwandlungspunkten läßt sich das Phasendiagramm konstruieren.

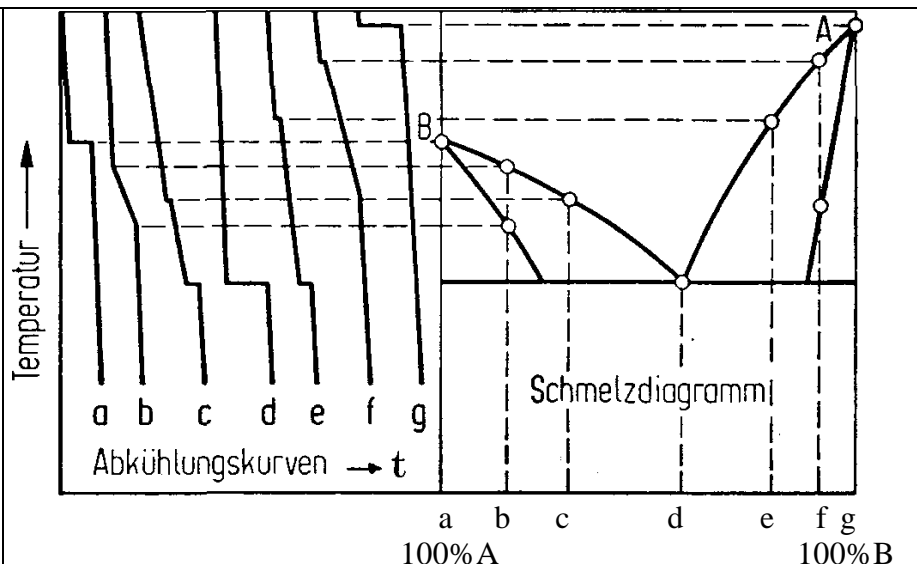


Abb. 8: Abkühlungskurven und Zuordnung der Umwandlungspunkte zum Phasendiagramm

## 5. Fragen

1. Was versteht man unter Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt?
2. Wovon hängt die Thermospannung an der Lötstelle zweier Metalle (A, B) ab?
3. Man erläutere die Newton'sche Abkühlungskurve (mathematisch, Skizze).
4. Nennen Sie Beispiele für nicht monotone Abkühlungskurven.
5. Was besagt das Gibbs'sche Phasengesetz allgemein und für kondensierte Systeme?
6. Warum darf man eine Lötstelle eines Thermoelementes nicht direkt in eine Metallschmelze tauchen?
7. Skizzieren Sie näherungsweise das binäre Zustandsdiagramm im System Blei-Zinn! Geben Sie eine Solidus-, eine Liquidus- und eine Solvus-Linie an!
8. Beschreiben Sie qualitativ die Abkühlung einer Pb-Sn-Schmelze für die eutektische und für eine andere Zusammensetzung! Wo ist mit einem Haltepunkt in der  $T(t)$ -Kurve, wo mit Knickpunkten zu rechnen?
9. Welche Energie wird zum Schmelzen einer bestimmten Stoffmenge bei gegebener Masse benötigt?

## Literatur

- [1] W. Ilberg, M. Krötsch, D. Geschke, P. Kirsten, W. Schenk, A. Schneider, H. Schulze, Physikalisches Praktikum für Anfänger, Leipzig 1994
- [2] Gerthsen (H. Vogel), Physik, V. Springer 1995
- [3] W. Walcher, Praktikum der Physik, V. Teubner, Stuttgart 1989
- [4] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Band I, V. Teubner, Stuttgart 1996
- [5] G. E. R. Schulze, Metallphysik, Berlin 1967