

Thermische Analyse

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	2
2	Thermodynamisches Gleichgewicht	2
2.1	Phasengesetz von Gibbs	2
2.2	Phasengleichgewicht im Einstoff-System	2
2.3	Kondensiertes Zweiphasen-System	3
3	Zustandsdiagramm mit Eutektikum: Blei-Zinn	3
3.1	Übersicht	3
3.2	Ausgewählte Pb-Sn-Legierungen	3
3.2.1	Geringe Pb-Gehalte	3
3.2.2	Eutektische Legierung	4
3.2.3	30% Zinn	5
4	Experimente	5
4.1	Differential-Thermoanalyse	5
4.2	Hinweise zur Aufnahme von Abkühlungskurven	6
5	Anhang	6
5.1	Zum Ablauf einer Phasenumwandlung	6
5.2	Hebelgesetz	7
5.3	Abkühlungskurven und binäres Phasendiagramm	7
5.4	Fragen	8

1 Aufgabenstellung

Es sind Teile des Zustandsdiagramms im Legierungs-System Blei-Zinn anhand von Abkühlungskurven von Schmelzen verschiedener Konzentrationen zu bestimmen.

2 Thermodynamisches Gleichgewicht

2.1 Phasengesetz von Gibbs

Ein Stoff ist **homogen**, wenn in beliebig kleinen Raumgebieten (allerdings noch 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 (Luftdruck) und konstanter Temperatur hergestellt bzw. untersucht. Für $p = \text{konst.}$ und $T = \text{const.}$ ($dp = 0$; $dT = 0$) ist die Gibbs'sche freie Enthalpie

$$G = U + pV - TS \quad (1)$$

die geeignete Funktion zur Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes

($U =$ innere Energie; $p =$ Druck; $V =$ Volumen; $T =$ Temperatur; $S =$ Entropie; $dG = dU + pdV - TdS$).

In der Nähe oder im **thermodynamischen Gleichgewicht** gilt

$$dG \leq 0 \quad \text{und} \quad G \rightarrow \text{Minimum} \quad . \quad (2)$$

Die Bedingung (2) besagt, daß im thermodynamischen Gleichgewicht die freie Enthalpie ein Minimum annimmt.

Öndern sich die Gleichgewichtsbedingungen merklich, z. B. bei Überschreitung der Keimbildungsschwelle infolge einer Temperaturänderung, so läuft aufgrund einer Erhöhung der freien Enthalpie um ΔG (Umwandlungs-Enthalpie) eine Phasenreaktion ab, die zu einem neuen Phasengleichgewicht führt (s. Anhang).

Allgemein besagt das **Gibbs'sche Phasen-Gesetz** (historisch Phasenregel): Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt

$$f = k + 2 - \Phi \quad . \quad (3)$$

Gl. (3) besagt, daß die Zahl f der frei verfügbaren Variablen (Freiheitsgrade, z.B. T ; p ; Konzentration c) gegeben ist durch die Zahl der Komponenten k (beim Einstoff-System $k = 1$; Zweistoff-System $k = 2$;..) vermindert um die Zahl der Phasen Φ (z. B. feste Phase; flüssige Phase;..) plus 2.

2.2 Phasengleichgewicht im Einstoff-System

Beim Einstoffsystem (z.B. H_2O , reine Metalle,..) ist $k = 1$, d.h., $f = 3 - \Phi$.

An den Koexistenzgrenzen der homogenen Zustandsgebiete ändern sich die physikalischen Eigenschaften diskontinuierlich:

So ist z. B. an der Koexistenzgrenze von 2 Phasen (z. B. bei Dampfdruck-; Schmelzdruck-; Sublimationsdruck-; Umwandlungs-Druck-Kurven) $\Phi = 2$. Daher ist mit $f = 1$ und vorgegebener Temperatur der Druck festgelegt. Es gibt eine funktionale Abhängigkeit (z. B. die Dampfdruckkurve $p_D = p_D(T)$) oder die

Schmelzdruckkurve $p_s = p_s(T)$.

Beim Tripelpunkt sind 3 Phasen im Gleichgewicht ($\Phi = 3$) und es wird $f = 0$. Druck und Temperatur sind festgelegt.

2.3 Kondensiertes Zweiphasen-System

Bei **Metallen und Legierungen** kann oft von der Existenz der Gasphase abgesehen werden. Ein derartiges **kondensiertes System** wird im folgenden betrachtet. Dann reduzieren sich in Gl. (1) die Freiheitsgrade um eins und es gilt:

$$f = k + 1 - \Phi \quad . \quad (4)$$

Im **metallischen Zweistoffsystem** ist $k = 2$ (binäres System). Es gibt eine zusätzliche Variable, die Konzentration c (= Anteil eines Legierungselementes in Atom-% oder Gewichtsprozent). 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.

Alle Reaktionen vollziehen sich **beliebig langsam, d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht**, das im festen Zustand durch Diffusion (u. U. erst nach vielen Stunden) erreicht wird.

3 Zustandsdiagramm mit Eutektikum: Blei-Zinn

3.1 Übersicht

Wir betrachten das **Zweistoffsystem Blei-Zinn** (Lotmaterialien), für das im flüssigen Zustand völlige Löslichkeit (Mischbarkeit) der Komponenten besteht. Im festen Zustand dagegen besteht **beschränkte Löslichkeit** (Mischbarkeit) sowohl für Sn in Pb als auch umgekehrt (Abb. 2). D. h. an den beiden Rändern des Diagramms kann in dem vorherrschenden Metall das andere bis zu einer bestimmten Konzentration (temperaturabhängig) in den mit α bzw. β bezeichneten Phasen gelöst werden (Abb. 2).

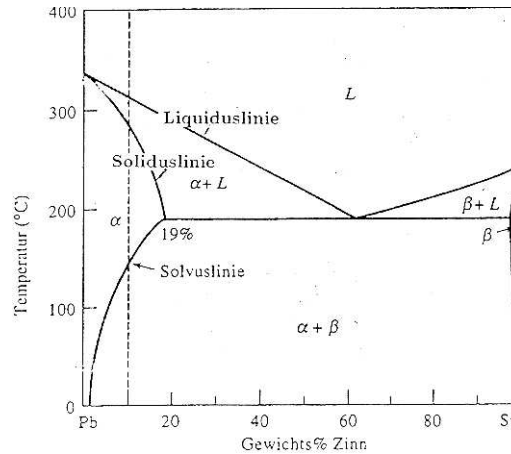


Abb. 1:

Eutektisches Zustandsdiagramm des Systems Blei-Zinn

Im mittleren Gebiet besteht im festen Zustand eine **Mischungslücke** und es wird ein Gemisch aus α plus β ausgeschieden (s. Abb. 1).

3.2 Ausgewählte Pb-Sn-Legierungen

Wir betrachten im folgenden vier ausgewählte Pb-Sn-Legierungen:

3.2.1 Geringe Pb-Gehalte

1. **Reine α - Phase 0 bis 2% Blei:**

Beim Abkühlen dieser Schmelze entsteht im festen Zustand eine einphasige feste Lösung, die Phase α (Abb. 2).

(Eine mechanische Härtung erfolgt durch Mischkristallverfestigung, durch Kaltverfestigung und durch Kornverfeinerung analog zum System Cu-Ni).

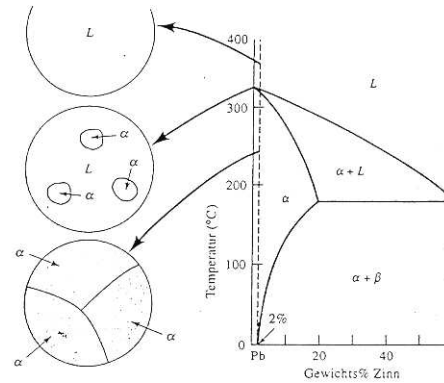


Abb. 2:
Etappen der Ausscheidung der reinen α -Phase

2. 2 bis 19% Blei:

Beim Abkühlen einer Schmelze von z. B. 10 % Blei entsteht nach verschiedenen Reaktionen letztlich ein Gemisch aus den beiden Phasen α und β (Abb. 3). Dabei passiert im einzelnen folgendes: Beim Unterschreiten der **Liquiduslinie** kristallisiert aus der sich langsam mit Sn anreichern den Restschmelze L die Phase α , in der (bis 19 %) zunehmend größere Anteile β gelöst sind, während sich die Restschmelze mit Sn anreichert.

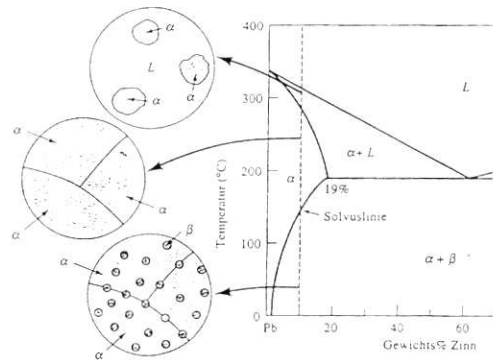


Abb. 3:
Etappen der Ausscheidung und Gefügebildung der 10% (Pb)-Legierung

Bei 183 °C finden wir festes α (Bild), das 19 % Sn enthält und die Restschmelze L ist verbraucht. Beim weiteren Abkühlen wird die **Solvuslinie** unterschritten, α entmischt sich durch Diffusion im festen Zustand und es liegt das in Abb. 3 unten skizzierte zweiphasige Gemisch vor. (Auf derartigen oder ähnlichen feinen Ausscheidungen (Mikrophasen) beruht im wesentlichen eine mechanische Verfestigung, die Ausscheidungshärtung).

3.2.2 Eutektische Legierung

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



ein und läuft vollständig ab. Es bilden sich simultan die Phasen $\alpha_{19 Sn} + \beta_{97,5 Sn}$, deren Zusammensetzung sich beim weiteren Abkühlen entlang der Solvuslinien ändert (Abb. 4).

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

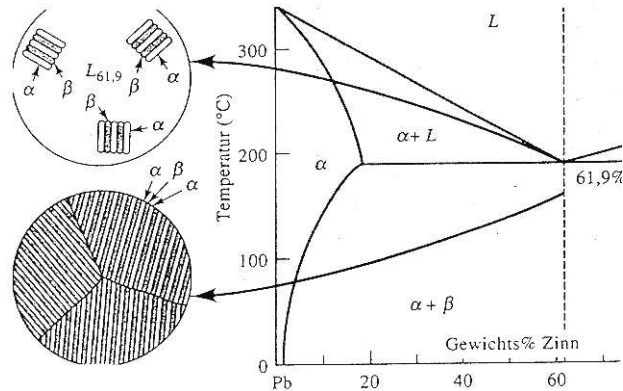


Abb. 4:
Erstarrung und Gefüge der eutektischen
Pb-Sn (61,9%)-Legierung

3.2.3 30% Zinn

Bei der Abkühlung dieser Legierung vollziehen sich die in Abb. 5 skizzierten Gleichgewichtsreaktionen. Die Ausgangskonzentrationslinie schneidet die Liquidus- und die eutektische Linie. Beim Erreichen der Liquiduslinie bei 260 °C kristallisiert die feste Phase α mit einem Sn-Gehalt von 12 % aus (s. horizontale gestrichelte "Hebellinie").

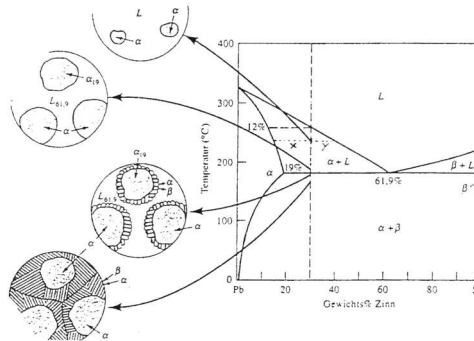


Abb. 5:
Erstarrung und Gefüge einer untereutektischen
Pb-Sn (30%)-Legierung

Bei 184 °C hat die Hebellinie (s. Anhang) die eutektische Linie erreicht. Es herrscht Gleichgewicht zwischen α_{19} und $L_{61,9}$. D. h. die Restschmelze $L_{61,9}$ hat eutektische Zusammensetzung und erstarrt bei 183 °C in der bekannten Lamellenform (Abb. 5). Die **zugehörige Abkühlungskurve** hat bei 260 °C einen Knickpunkt. Die frei werdende Kristallisations-(Wärme)-Enthalpie verlangsamt die Abkühlung. Bei 183 °C schließt sich ein Haltepunkt an.

4 Experimente

4.1 Differential-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 (2), das im gleichen Thermostaten wie die Meßprobe mit dem Thermoelement (1) und auf gleicher Temperatur, allerdings in einer Vergleichssubstanz ohne Phasenumwandlung befindet. Beide Thermoelemente werden gegeneinander geschaltet, so daß nur die Differenz (**differentielle Thermoanalyse, DTA**) nach möglicher Verstärkung zur Verbesserung der Auflösung angezeigt wird (s. a. Anleitung zu TH 1).

4.2 Hinweise zur Aufnahme von Abkühlungskurven

1. Vor Beginn des Versuchs TH 2 sollte der Versuch TH 1 durchgeführt sein oder mindestens die dort erstellten Kalibrierungskurven der Thermoelemente vorliegen.
2. Etwa vier bis fünf vorgefertigte Legierungen im System $Pb-Sn$ werden bis etwa 50 K oberhalb des Schmelzpunktes aufgeheizt und nach Eintauchen des Thermoelementes (in Edelstahlmantel gefaßt) die Abkühlungskurven gemessen.
3. Zur Aufnahme einiger Punkte des Zustandsdiagramms ist das Erkennen der Knickpunkte im $T(t)$ -Diagramm und die Zuordnung der entsprechenden Temperaturen ganz wesentlich (s. Abb. 7).

5 Anhang

5.1 Zum Ablauf einer Phasenumwandlung

Ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindlicher Stoff kann nur dann eine Änderung bezüglich dieses stabilen Zustandes erfahren, wenn die Zustandsbedingungen geändert werden. Dann wird sich mit einer **Phasenreaktion** ein **neues Phasengleichgewicht** einstellen.

Der neue Gleichgewichtszustand mit erniedrigter freier Enthalpie kann dabei ein Zustand **intensiverer**

Teilchenbindungen

(exotherme Reaktionen, Oxidationen, Erstarren, **Energieabnahme**) sein (Abb. 6 a).

Oder es folgt, wie z. B. beim Lösen oder Schmelzen, ein Zustand **intensiverer Teilchendurchmischung** bei **Entropiezunahme** (Abb. 6 b).

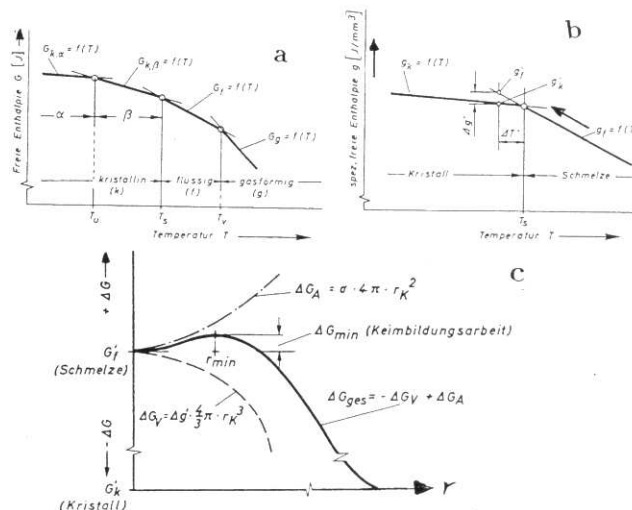


Abb. 6:

Schema der Abnahme der freien Enthalpie G beim idealisierten Übergang von (2) kristallinen Phasen in die flüssige und die gasförmige Phase (Einstoffsystem) (a); treibende Reaktionskraft $\Delta g(T)$ (bei $g = G/V$) in einem Kondensations-Keim mit begrenztem Volumen infolge einer Unterkühlung um $\Delta T'$ beim Erstarren (b); $G = G(r)$: Gleichgewichtsradius r_{min} eines Keims beim Erstarren (Konkurrenz zwischen der Zunahme der Oberflächenspannung des sich bildenden Keims und Flüssigkeits-Oberfläche $+\Delta G_A \sim r^2$ und der Abnahme um $-\Delta G_V \sim r^3$ durch frei werdende spezifische Schmelz-(Kristallisations-) Enthalpie [6] (c))

5.2 Hebelgesetz

Für eine gegebene Temperatur, z. B. 240 °C, hat die Hebellinie die Länge $(x+y)$ (Abb. 6). Die relativen Anteile der im Gleichgewicht befindlichen Phasen α und Schmelze L verhalten sich entsprechend folgender Beziehung

$$\frac{\alpha}{L} = \frac{x}{y} \quad (6)$$

5.3 Abkühlungskurven und binäres Phasendiagramm

Die Abb. 7 zeigt schematisch die zu erwartenden $T(t)$ -Kurven für ein binäres System (A, B) mit Haltepunkten für die Abkühlung der reinen Phasen sowie des Eutektikums einerseits bzw. mit Halte- und Knickpunkten für die übrigen Legierungen andererseits.

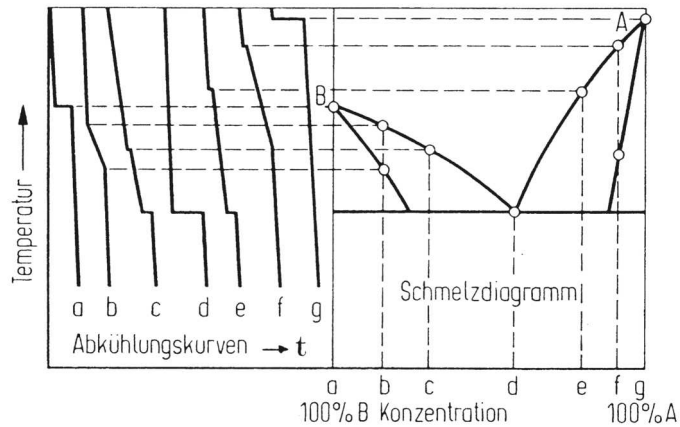


Abb. 7:

Abkühlungskurven und daraus ermittelte Punkte sowie konstruierte Koexistenzlinien in einem binären Phasendiagramm (schematisch) [4]

5.4 Fragen

- Was besagt das Gibbs'sche Phasengesetz allgemein und für kondensierte Systeme?
- Warum darf man eine Lötstelle eines Thermoelements nicht direkt in eine Metallschmelze tauchen?
- Skizzieren Sie näherungsweise das binäre Zustandsdiagramm im System Blei-Zinn. Geben Sie eine Solidus-, eine Liquidus- und eine Solvus-Linie an.
- Beschreiben Sie qualitativ die Abkühlung einer Pb-Sn-Schmelze a. für die eutektische, b. für eine andere Zusammensetzung. Wo ist mit einem Haltepunkt der $T(t)$ -Kurve, wo mit Knickpunkten zu rechnen?
- Wie lautet die $T(t)$ -Abhängigkeit bei der Newtonschen Abkühlungskurve (Skizze, quantitativ)?
- Welche Energie wird zum Schmelzen einer bestimmten Stoffmenge bei gegebener Masse benötigt?
- Welche Energie wird zum Aufheizen eines Körpers (ohne Phasenumwandlung) benötigt?
- Was versteht man unter einem homogenen und heterogenen System?
- Was bedeutet thermodynamisches Gleichgewicht?

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 1, V. Teubner, Stuttgart 1996
- [5] G. E. R. Schulze, Metallphysik, Berlin 1967
- [6] W. Bergmann, Werkstofftechnik I, V. Hanser, München 1989.