

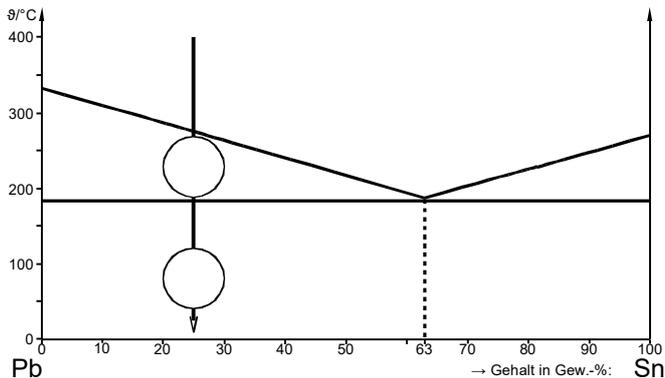




## Vorgänge beim Abkühlen

Beschreiben Sie die Vorgänge beim Abkühlen aus der Schmelze, markieren Sie den Verlauf im Phasendiagramm, skizzieren Sie die Gefüge.

### PbSn25



.....

.....

.....

.....

.....

.....

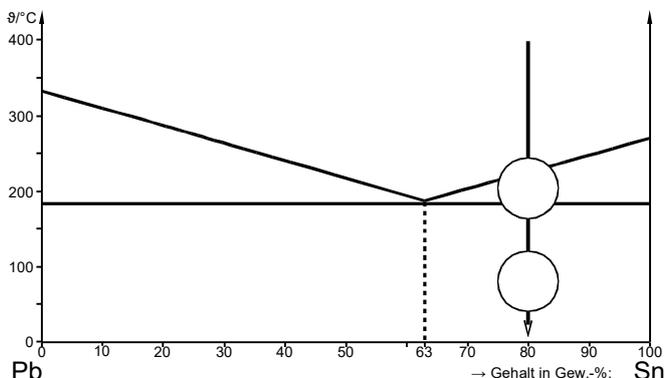
.....

.....

.....

.....

### Sn80Pb



.....

.....

.....

.....

.....

.....

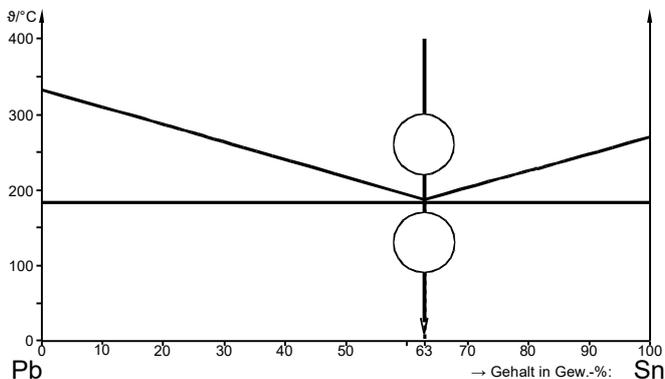
.....

.....

.....

.....

### PbSn63



.....

.....

.....

.....

.....

.....

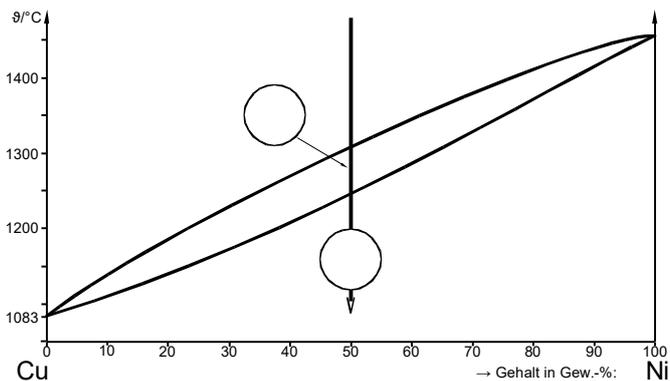
.....

.....

.....

.....

### CuNi50



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

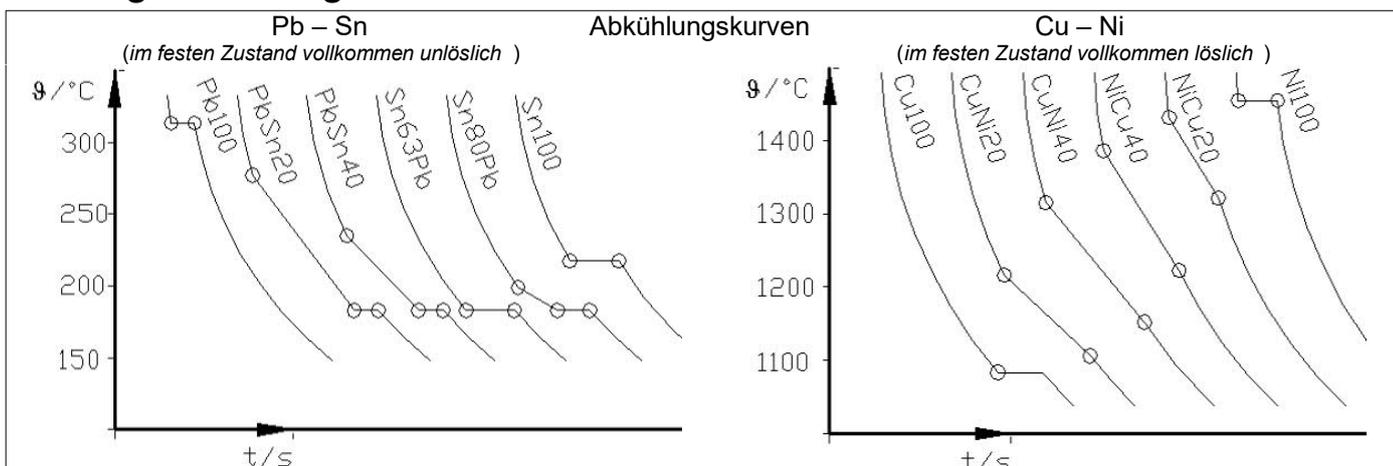
.....

.....

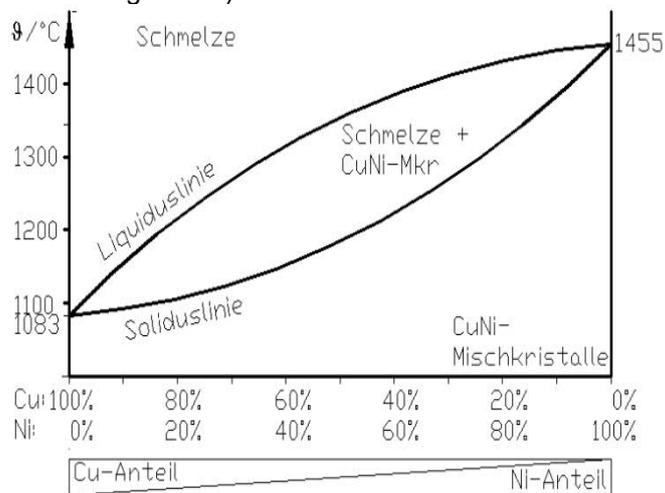
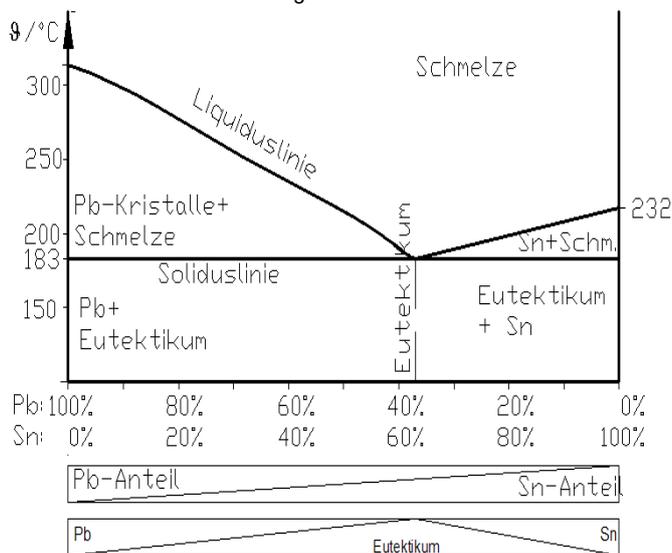
.....



### Lösungsvorschläge:

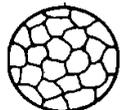


Zeichnen Sie aus den Abkühlungskurven die Zustandsschaubilder (Phasendiagramme)



Welchen Phasen enthalten

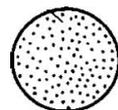
schematische Schliffbilder bei Raumtemperatur



Pb



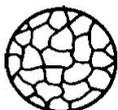
Pb+Eu



Eutektikum



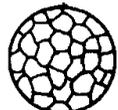
Sn+Eu



Sn

Kristallgemisch

Legierungstyp

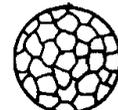


Cu



CuNi

Mischkristall



Ni

Ein Kristall besteht aus Pb oder Sn

Ein Kristall besteht aus Cu und Ni

technische Eigenschaften

**Eutektikum** = sehr feines Kristallgemisch, hier aus Pb-Kristallen und Sn-Kristallen  
 ⇒ hohe Festigkeit (durch die feinen Körner)  
 ⇒ niedriger Schmelzpunkt (im Vgl. mit Reinetallen)  
 ⇒ dünnflüssig bis zum Erstarren (fließt in jede Ecke)

Gusslegierung

Im Kristallgemisch brechen die härteren Körner den Span  
 ⇒ gut zerspanbar

Eselsbrücke: Das „K“ aus dem Wort „Kristallgemisch“ liegt auch im Zustandsdiagramm.

Alle Kristalle haben die gleiche Zusammensetzung = Mischkristall, hier aus Cu und Ni

⇒ Umformarbeit verteilt sich gleichmäßig auf alle Kristalle

Knetlegierung

Das homogene Mischkristall-Gefüge bewirkt unerwünscht lange Späne ⇒ schlecht zerspanbar

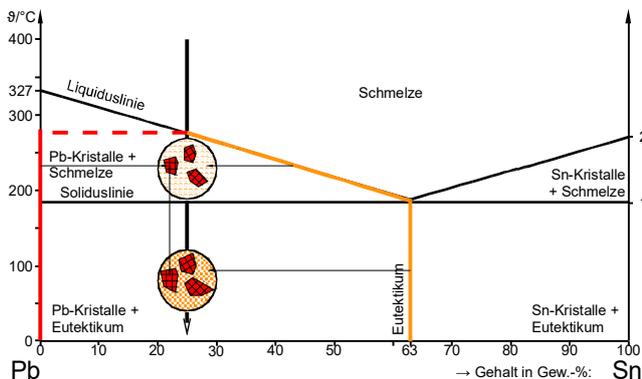
Hinweis: lange Späne können sich um das Drehteil wickeln und den Fertigungsprozess stören.



## Vorgänge beim Abkühlen

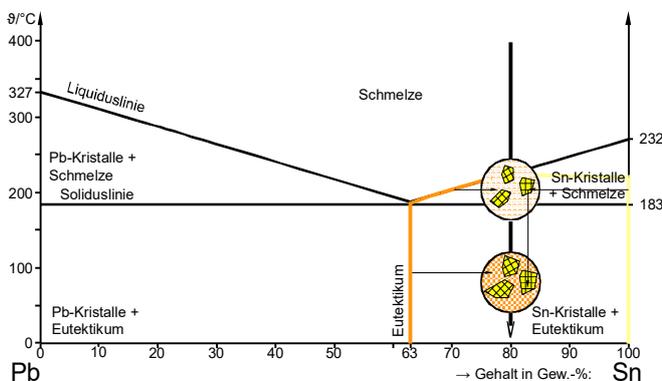
Beschreiben Sie die Vorgänge beim Abkühlen aus der Schmelze, markieren Sie den Verlauf im Phasendiagramm und skizzieren Sie die Gefüge.

### PbSn25



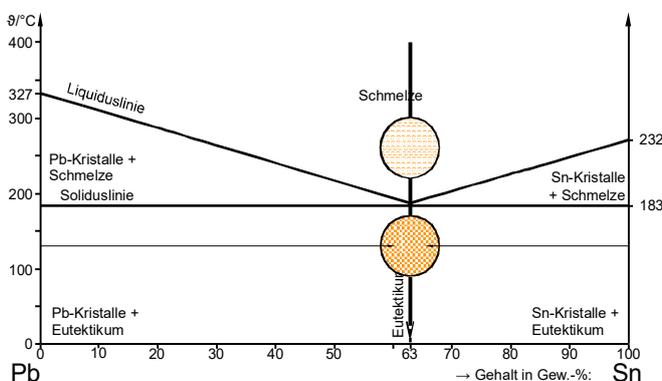
Oberhalb der Liquiduslinie ist die Legierung geschmolzen und homogen gemischt (vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustand). Unterhalb der Liquiduslinie beginnen in der Schmelze Bleikristalle zu wachsen (rote Linie), während in der verbleibenden Schmelze der Zinngehalt steigt (orange Linie). Bei 183°C hat die Schmelze die eutektische Zusammensetzung mit 63% Zinn. Erstarren der Restschmelze zu Eutektikum wie PbSn63.

### Sn80Pb



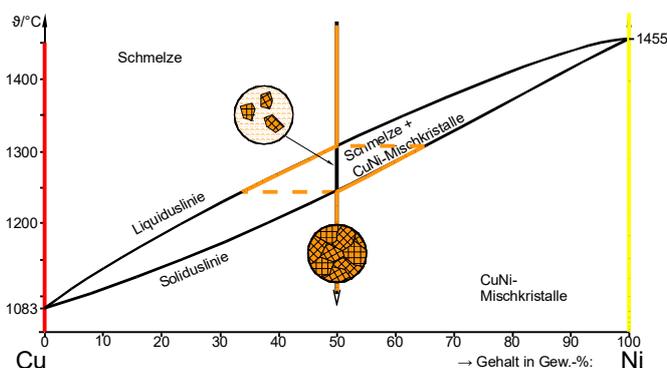
Schmelze wie PbSn25. Unterhalb der Liquiduslinie beginnen in der Schmelze Zinnkristalle zu wachsen (gelbe Linie), während in der verbleibenden Schmelze der Zinngehalt sinkt (orange Linie). Bei 183°C hat die Schmelze die eutektische Zusammensetzung mit 63% Zinn. Erstarren der Restschmelze zu Eutektikum wie PbSn63.

### PbSn63



Schmelze wie PbSn25. Erstarren der Schmelze zu Eutektikum: Mit Erreichen der Soliduslinie (hier: 183°C) hat die verbleibende Schmelze immer die eutektische Zusammensetzung (hier: PbSn63). Mit Unterschreiten der Soliduslinie erstarrt die Schmelze. Da Pb und Sn im festen Zustand vollkommen unlöslich sind, erstarren sie in getrennten Kristallen. Da die Erstarrung vergleichsweise schnell abläuft, bildet sich ein feinkörniges Kristallgemisch (Eutektikum) aus Pb-Kristallen und Sn-Kristallen.

### CuNi50



Oberhalb der Liquiduslinie ist die Legierung geschmolzen und homogen gemischt (vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustand). Unterhalb der Liquiduslinie beginnen in der Schmelze Mischkristalle zu wachsen, die sowohl Kupfer als auch Nickel enthalten. Im Bereich zwischen Liquidus- und Soliduslinie kann man die Zusammensetzung der Mischkristalle an der Soliduslinie (rechte orange Linie) ablesen (hier: zu Beginn der Erstarrung ca. 70% Ni). Bei langsamem Abkühlen gleicht sich die Konzentration bestehender Kristalle durch Diffusion an. Bei schneller Abkühlung bilden sich Schichtkristalle mit innen über-, und außen unterdurchschnittlichem Ni-Gehalt. In der verbleibenden Schmelze steigt der Zinngehalt steigt (linke orange Linie). Mit Erreichen der Soliduslinie ist der Vorgang abgeschlossen.



## Blei - Zinn / Kristallgemisch

1) Abkühlung von Sn63Pb aus der Schmelze:

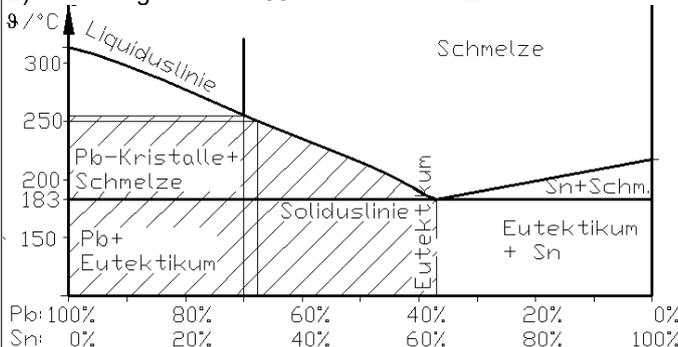
Blei und Zinn sind in festem Zustand unlöslich, weil sich ihre Atome in Größe oder Gittertyp unterscheiden; sie „wollen“ nicht in einem Gitter kristallisieren.

Deshalb erstarrt Sn63Pb unterhalb der Schmelzpunkte der reinen Metalle Blei und Zinn. Erst bei 183°C geben die Atome ihren Widerstand auf und kristallisieren in getrennten Kristallen aus Blei oder aus Zinn. Da die Erstarrung in einem engen Temperaturbereich stattfindet, geht sie schnell vor sich und die Kristalle haben keine Zeit zum Wachstum. Es bildet sich ein feinkörniges Kristallgemisch, das man Eutektikum nennt.

Die typischen Eigenschaften eines Eutektikums sind:

- hohe Festigkeit wegen des feinkörnigen Gefüges
- niedriger Schmelzpunkt (⇒ Gusslegierung)
- dünnflüssig bis zum Erstarren (⇒ Gusslegierung)

2) Abkühlung von PbSn30 aus der Schmelze:



Oberhalb der Liquiduslinie ist PbSn30 (senkrechte breite Linie) flüssig. Wenn es darunter abkühlt, kristallisiert reines Blei aus der Schmelze, deren Zinn-Gehalt dadurch steigt. Das System trennt sich also um den schraffierten Bereich herum in zwei Phasen (Pb-Kristalle und Schmelze), die beim weiteren Abkühlen nicht mehr zueinander finden werden (Vgl. ⇒). Die jeweilige Zusammensetzung der Phasen ist temperaturabhängig und kann unter dem Schnittpunkt zwischen Temperatur und Phasengrenze abgelesen werden. Bei 250°C enthalten die Bleikristalle 0% Zinn und die Schmelze ca. 33% Zinn (siehe Diagramm).

Mit Erreichen der Soliduslinie ist das Wachstum der großen Bleikristalle abgeschlossen, und die Schmelze hat die eutektische Legierung erreicht. Mit Unterschreiten der Soliduslinie erstarrt die Restschmelze zum Eutektikum. Das Gefüge besteht dann aus großen Bleikristallen, die in Eutektikum eingebettet sind.

3) Abkühlung von Sn80Pb:

Die Abkühlung verläuft sinngemäß wie bei PbSn30, nur dass Zinn herauskristallisiert und die Schmelze reicher an Blei wird. Das Gefüge bei Raumtemperatur besteht aus großen Zinnkristallen in Eutektikum.

4) Anwendungen von PbSn-Legierungen:

Sickerlot L-Sn63Pb: Eigenschaften des Eutektikums (⇒ Elektronikindustrie vor Verbot der Bleilote, vgl. ⇒).

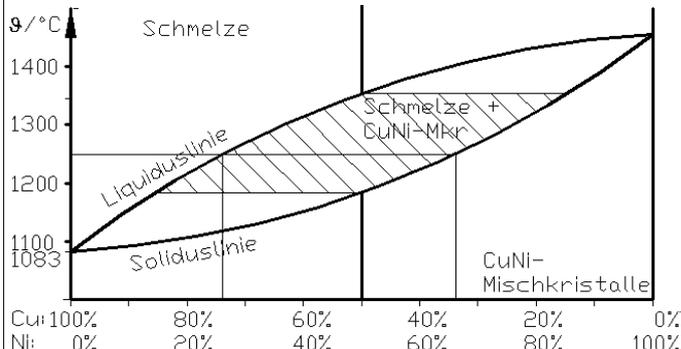
Spachtel- und Schmierlote PbSn30: teigiger Übergangszustand (⇒ Klemmerlot, Schwemzinn zum Glätten von ausgebeulten Karosserien - haftet besser als keramische Spachtelmasse). Weißmetalle PbSn10Sb, PbSn80: (⇒ Gleitlager). Schriftmetall PbSb12Sn5: (⇒ Drucktypen).

PbSn-Legierungen über 63% Sn werden seltener verwendet, weil Zinn wesentlich teurer als Blei ist.

## Kupfer - Nickel / Mischkristall

5) Abkühlung von CuNi50 aus der Schmelze:

Nickel und Kupfer sind in festem Zustand vollkommen löslich, weil sie in Atomgröße (Dichte 8,88 / 8,94 g/cm<sup>3</sup>), Gitterkonstante (0,3516 / 0,3608nm) und Gittertyp (kfz) ähnlich sind und deshalb die Atome austauschen können.



CuNi50 (senkrechte breite Linie) ist oberhalb der Liquiduslinie geschmolzen. Mit Unterschreiten der Liquiduslinie trennt sich das System um den schraffierten Bereich herum in zwei Phasen: aus der Schmelze heraus beginnen CuNi-Mischkristalle zu kristallisieren.

Die aktuellen Legierungsverhältnisse von Schmelze und Mischkristallen kann man unterhalb der Schnittpunkte zwischen Temperatur und Phasengrenze (hier Liquidus- und Soliduslinie) ablesen. Im Beispiel bei 1250°C enthalten die Schmelze 27% und die Mischkristalle 67% Nickel.

Die Mischkristalle bilden sich mit überdurchschnittlichem Ni-Gehalt, während sich in der Schmelze Cu anreichert. Natürlich können nicht alle Kristalle überdurchschnittlich viel Ni enthalten. Dagegen wirken zwei Mechanismen:

a) Bei sehr langsamer Abkühlung gleichen sich die Konzentrationsunterschiede durch Diffusion aus, d.h. die anfangs erstarrten Bereiche geben Ni ab.

b) Bei schneller Abkühlung entstehen Schichtkristalle mit innen über- und außen unterdurchschnittlichem Ni-Anteil.

Mit Erreichen der Soliduslinie ist die Kristallisation abgeschlossen, und das Gefüge besteht aus mehr oder weniger gleichen CuNi-Mischkristallen.

6) Typen von Mischkristallen:

Substitution-MK: Fremdatome sitzen auf den Gitterplätzen des Wirtsgitters. Vollkommene Löslichkeit ist möglich, wenn die beteiligten Elemente in Atomgröße und Gittertyp ähnlich sind (z.B. Cu-Ni, Au-Cu).

Einlagerungs-MK: Die Fremdatome sind sehr klein im Vergleich zu den Wirtsatomen und sind auf Zwischengitterplätzen (in Gitterlücken) eingelagert (z.B. C in Fe).

7) Anwendungen von CuNi-Legierungen:

Kupfer: gut leitfähig und vor allem biegsam (⇒ Kabel<sup>1</sup>).

Nickelin CuNi30Mn: hoher spez. Widerstand und Temperaturwiderstands-Koeffizient (⇒ el. Widerstände).

Konstantan® CuNi44: bessere Werte als Nickelin, aber teurer (Ni ist teurer als Cu) (⇒ Präzisionswiderstände, Thermoelementwerkstoff).

Monel-Metall Ni67Cu5: Warmfest und korrosionsbeständig (⇒ Turbinenschaufeln).

Neusilber mit 47..60%Cu, 12..25%Ni und 41..15% Zn z.B. für Schmuck, inzwischen unüblich wg. Ni-Allergien

CuNi20..25: gut umformbar, silbern glänzend, verschleißfest (⇒ Münzmetall<sup>2</sup>).

<sup>1</sup> Die Automobilindustrie würde Kupfer in Kabeln gerne durch das leichtere und billigere, aber leider unflexiblere Aluminium ersetzen. Hochspannungsleitungen leiten den Strom in Aluminium.



## Sonstiges

8) Zustandsschaubilder (Phasendiagramme; Gleichgewichtsschaubilder) sind in Chemie, Physik und Werkstoffkunde Hilfsmittel für die Veranschaulichung von Zuständen und Phasen. Die alternative Bezeichnung Zustandsdiagramm ist nicht eindeutig, da sie auch in der Informationstechnik benutzt wird.

9) Eutektische Kristallgemische bestehen aus zwei verschiedenen Kristallen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften hängen vom Mischungsverhältnis der beiden Kristalle ab und liegen deshalb oft zwischen den Extremwerten der reinen Metalle. Diese Regel ist aber nicht allgemein gültig. Besonders die Schmelztemperatur hat ein Minimum unterhalb der Schmelztemperaturen der reinen Metalle.

10) Bei Mischkristallen weichen die Extremwerte der Eigenschaften zum Teil stark von denen der reinen Metalle ab. So wird die Festigkeit von Mischkristallen durch die Legierung erhöht, weil Fremdatome die Gleitebenen stören.

Im Diagramm rechts sind die Eigenschaften der Cu-Ni-Legierungen dargestellt (aus: Domke, Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Essen 1977)

11) Die Schmelztemperatur von Zweistofflegierungen kann mit zusätzlichen Legierungselementen weiter gesenkt werden. Beispiel: mit dem Sekundärlot Sn50Pb32Cd18 (Smp: 145°) kann man eine bereits gelötete Platine nochmals bestücken und zum zweiten Mal löten ohne die Primärlötstellen zu schmelzen.

12) Aus Umweltschutzgründen wird die Verwendung von Blei eingeschränkt. Ab 2006 dürfen in der EU industriell keine bleihaltigen Lote mehr verwendet werden. Der Trend geht zu ZnAgCu-Loten.

13) Die Angabe „vollkommen unlöslich in festem Zustand“ ist für den Unterricht vereinfacht.

Im Bild rechts ist das reale Zustandsschaubild von PbSn dargestellt. In Phase  $\alpha$  ist erkennbar, dass Blei bis zu 20% Zinn im Gitter aufnehmen kann. ("eingeschränkte Löslichkeit im festen Zustand" aus: Domke, Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Essen 1977)

14) Es gibt auch Legierungen, deren Bestandteile im festen und im flüssigen Zustand vollkommen unlöslich sind (monotektisch, z.B. Fe-Pb)

15) Legierungen mit beschränkter Löslichkeit im festen Zustand können nicht nur eutektische Systeme (z.B. Pb-Sn) bilden, sondern auch peritektische Systeme (z.B. Au-Bi).

Peritektische Systeme werden hier nicht behandelt.

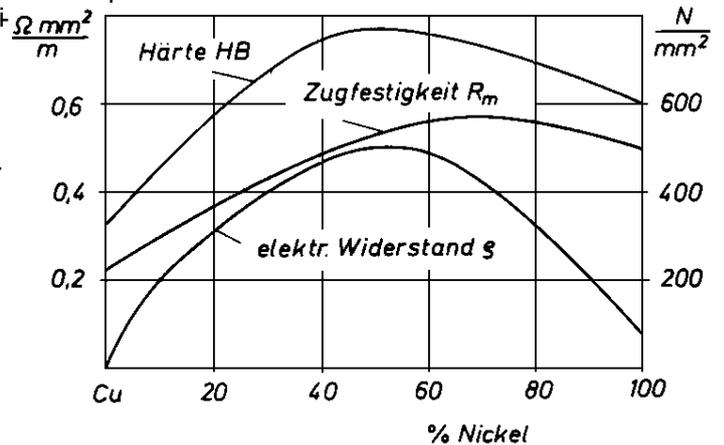
16) Zweistofflegierungen der Legierungsart Kristallgemisch ähneln Wasser-Salz-Gemischen:

- Der Schmelzpunkt eines Wasser – Salz – Gemisches ist niedriger als der von Wasser und Salz, das Eutektikum liegt bei  $-21,3^{\circ}\text{C}$  und 23,4 Gew.-% NaCl; Anwendung: Auftausalz bzw. Streusalz.
- Wenn man ein Wasser – Salz – Gemisch abkühlt, kristallisiert reines Wasser heraus. Deshalb bestehen Eisberge im Meer aus Süßwasser.

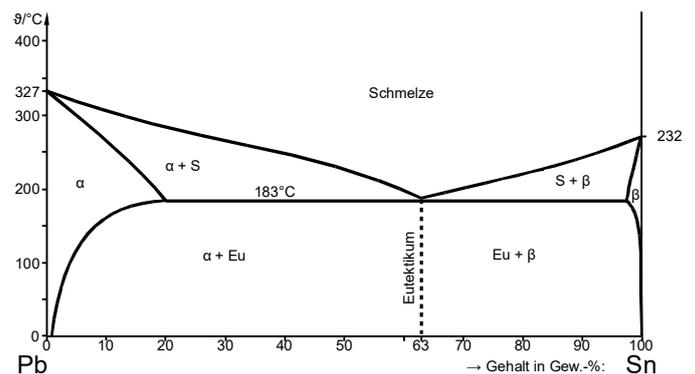
17) Nutzbar sind nur Legierungen, die ausreichend fest, chemisch beständig und wirtschaftlich sind und sonstige erwünschte Eigenschaften erfüllen, deshalb bleiben nur wenige Legierungen übrig.

18) Legierungen heißen nach der Anzahl der beteiligten Elemente binär (2), ternär (3), quaternär (4), quinär (5), senär (6) ..

19) Wegen der Vielzahl von möglichen Kombinationen von Legierungen mit mehr als 2 Elementen ist auf diesem Gebiet noch viel Forschungsarbeit zu leisten, auch wenn die Phasendiagramme von Legierungen seit etwa dem Jahr 2000 per Software erstellt werden können. Hier gibt es noch Betätigungsfelder für Studenten, Doktoranden usw. !



Eigenschaften von Cu-Ni-Legierungen



2 CuNi25 : Äußere Schichten des silberfarbenen dreischichtigen Kerns der 1-Euro-Münzen, dazwischen befindet sich eine Schicht Nickel. Goldfarbener Rand: CuZn20Ni5.