

INSTITUT FÜR WERKSTOFFKUNDE I  
UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH)



# Werkstoffkunde I

## Vorlesung WS 2006/07

Dozenten: Prof. Dr.-Ing. D. Löhe  
Prof. Dr. rer. nat. A. Wanner  
Dr.-Ing. T. Beck  
Dr.-Ing. K.-H. Lang

# Werkstoffkunde I

## Inhaltsverzeichnis

### 1 Einleitung

- 1.1 Ziel der Vorlesung
- 1.2 Gitterstrukturen, Gefüge und Eigenschaften
  - 1.2.1 Stapelfolgen, Gitterstrukturen und Eigenschaften
  - 1.2.2 Gefüge und Eigenschaften
- 1.3 Werkstoffhauptgruppen
  - 1.3.1 Metalle
  - 1.3.2 Keramiken und Gläser (anorganische-nichtmetallische Werkstoffe)
  - 1.3.3 Hochpolymere Werkstoffe (Kunststoffe)
  - 1.3.4 Verbundwerkstoffe
  - 1.3.5 Halbleiter
- 1.4 Werkstoffauswahl
  - 1.4.1 Der allgemeine Aspekt
  - 1.4.2 Beispiel: Werkstoffauswahl für einen Druckbehälter
  - 1.4.3 Beispiel: Werkstoffauswahl für die Flosse (feststehender Teil) des Seitenleitwerks eines Verkehrsflugzeugs
- 1.5 Ausblick

### 2 Atomaufbau und atomare Bindungen

- 2.1 Grundbegriffe
- 2.2 Aufbau der Elektronenhülle
- 2.3 Periodensystem der Elemente (PSE)
- 2.4 Atomare Bindungen
  - 2.4.1 Ionenbindung
    - a) Prinzip
    - b) Betrachtung der wirkenden Kräfte
    - c) Koordinationszahl KZ
  - 2.4.2 Kovalente Bindung
    - a) Prinzip
    - b) Koordinationszahlen
    - c) Bindungswinkel
  - 2.4.3 Metallbindung
    - a) Prinzip
    - b) Koordinationszahl
    - c) Plastisches Verformungsvermögen
  - 2.4.4 Sekundäre Bindungen
    - a) Van der Waals'sche Bindung
    - b) Wasserstoffbrückenbindung
  - 2.4.5 Bindungstetraeder

### 3 Kristalline Festkörperstrukturen

wichtig für Prüfung

- 3.1 Grundsätzliches zum Aufbau von Festkörpern
- 3.2 Kristallsysteme und Bravais-Gitter
  - 3.2.1 Kubisches Gitter
  - 3.2.2 Tetragonales Gitter
  - 3.2.3 Orthorhombisches Gitter
  - 3.2.4 Monoklines Gitter
  - 3.2.5 Triklines Gitter
  - 3.2.6 Hexagonales Gitter
  - 3.2.7 Rhomboedrisches Gitter
  - 3.2.8 Bezeichnung der 14 Bravais-Gitter nach Pearson
- 3.3 Gitterrichtungen und Gitterebenen
  - 3.3.1 Bezeichnung von Gitterrichtungen
  - 3.3.2 Bezeichnung von Gitterebenen
  - 3.3.3 Wichtige Ebenen und Richtungen im hexagonalen Gitter
  - 3.3.4 Zusammenhang zwischen Netzebenenabständen, Gitterkonstanten und Miller'schen Indices
  - 3.3.5 Netzebenenabstand und Belegungsdichte
- 3.4 Metallische Strukturen
  - 3.4.1 Die häufigsten Gittertypen
  - 3.4.2 Merkmale des kfz Gitters
    - a) Elementarzelle
    - b) Koordinationszahl
    - c) Zahl der Atome je Elementarzelle
    - d) Raumerfüllung
    - e) Gitterlücken
    - f) Stapelfolge
    - g) Dichtest gepackte Ebenen und Richtungen
    - h) Gleitsysteme
    - i) Zwillingsysteme
    - j) Trennbruchsysteme
  - 3.4.3 Vergleich der wichtigsten Gittertypen
    - a) Gitteratom- und Gitterlückenplätze
    - b) Stapelfolgen
    - c) Zwillingsysteme
    - d) Charakteristische Gitterkenngrößen von krz, kfz und hex Metallen
  - 3.4.4 Allotrope Elementmodifikationen
  - 3.4.5 Überstrukturen geordneter Mischkristalle
  - 3.4.6 Intermetallische Verbindungen
    - a) Der grundsätzliche Aspekt
    - b) Charakteristische Beispiele
- 3.5 Keramische Strukturen
  - 3.5.1 Einlagerungsverbindungen
  - 3.5.2 Ionenverbindungen
- 3.6 Polymere Strukturen
  - 3.6.1 Kristalline Bereiche in Polyethylen
  - 3.6.2 Kristalline Bereiche in Polyamid
- 3.7 Halbleiterstrukturen
  - 3.7.1 Elementhalbleiter
  - 3.7.2 Verbindungshalbleiter

#### 4 Störungen in kristallinen Festkörperstrukturen

- 4.1 Systematik der Gitterstörungen
- 4.2 Punktförmige Gitterstörungen
  - 4.2.1 Leerstellen
    - a) Leerstellenkonzentration bei gegebener Temperatur
    - b) Leerstellen im Nichtgleichgewicht
  - 4.2.2 Substitutionsatome
  - 4.2.3 Interstitutionsatome
- 4.3 Linienförmige Gitterstörungen (Versetzungen)
  - 4.3.1 Einleitende Bemerkungen
    - a) Normal- und Schubspannungen bei einem Stab unter Zugbelastung
    - b) Hooke'sches Gesetz bei Normal- bzw. Schubbeanspruchung
    - c) Schubfestigkeit idealer Kristalle
    - d) Plastische Verformung realer Kristalle
  - 4.3.2 Formale Einführung von Versetzungsgrundtypen
    - a) Erzeugung und Merkmale einer Stufenversetzung
    - b) Erzeugung und Merkmale einer Schraubenversetzung
    - c) Erzeugung und Merkmale einer Mischversetzung (gemischte Versetzung)
  - 4.3.3 Eigenspannungsfelder und Linienenergie
  - 4.3.4 Teilversetzungen
  - 4.3.5 Stufenversetzungen im kfz und krz Gitter
  - 4.3.6 Plastische Verformung durch Versetzungsgleiten
  - 4.3.7 Quergleiten und Klettern von Versetzungen
    - a) Quergleiten von Schraubenversetzungen
    - b) Klettern von Stufenversetzungen
  - 4.3.8 Repetitive Erzeugung von Versetzungen
    - a) Frank-Read-Quelle
    - b) Quergleitquelle
- 4.4 Flächenförmige Gitterstörungen
  - 4.4.1 Stapelfehler
  - 4.4.2 Antiphasengrenzen
  - 4.4.3 Korn- und Phasengrenzen
- 4.5 Räumliche Gitterstörungen
  - 4.5.1 Teilchen
    - a) Ausscheidungen
    - b) Dispersionen
  - 4.5.2 Mikrorisse
- 4.6 Störungen in kristallinen Molekülstrukturen

#### 5 Amorphe und teilkristalline Festkörperstrukturen

- 5.1 Metalle
  - 5.1.1 Amorphe Werkstoffzustände
  - 5.1.2 Teilkristalline Werkstoffzustände
- 5.2 Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe
  - 5.2.1 Amorphe Werkstoffzustände
  - 5.2.1 Teilkristalline Werkstoffzustände
- 5.3 Polymere Werkstoffe
  - 5.3.1 Amorphe Werkstoffzustände
    - a) Bindungen
    - b) Typische Reaktionen von Monomeren zu Polymeren
    - c) Aufbauprinzip und Infrastruktur von Polymeren
    - d) Hauptgruppen von Polymeren
  - 5.3.2 Teilkristalline Werkstoffzustände

## 6 Legierungslehre

- 6.1 Konzentrationsangaben bei Zweistoffsystemen
  - 6.1.1 Masseprozent
  - 6.1.2 Atomprozent
  - 6.1.3 Volumenprozent
  - 6.1.4 Zusammenhang zwischen Masse-, Atom- und Volumenprozent
- 6.2 Erscheinungsformen von Legierungen
  - 6.2.1 Homogene Legierungen
  - 6.2.2 Heterogene Legierungen
- 6.3 Die Phasenregel
- 6.4 Zustandsänderungen bei reinen Stoffen
  - 6.4.1 Metall ohne Umwandlung im festen Zustand
  - 6.4.2 Metall mit Umwandlung im festen Zustand
- 6.5 Thermische Analyse
- 6.6 Ermittlung des Zustandsdiagramms
- 6.7 Das Prinzip wechselnder Phasenzahlen
- 6.8 Das Hebelgesetz
- 6.9 Wichtige schematische Zustandsdiagramme binärer Legierungen
  - 6.9.1 Vollkommene Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand
  - 6.9.2 Eutektische Reaktion
    - a) Keine Löslichkeit im festen Zustand
    - b) Einseitig beschränkte Löslichkeit im festen Zustand
    - c) Beidseitig beschränkte Löslichkeit im festen Zustand
  - 6.9.3 Peritektische Reaktion
  - 6.9.4 Umwandlungen im festen Zustand
    - a) Eutektoide Reaktion
    - b) Peritektoide Reaktion
  - 6.9.5 Zustandsdiagramm mit Auftreten einer Verbindung
- 6.10 Beispiele für reale Zustandsdiagramme binärer Legierungen
  - 6.10.1 Zustandsdiagramme Cu-Ni und NiO-MgO
  - 6.10.2 Zustandsdiagramme Pb-Sn und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$
  - 6.10.3 Zustandsdiagramm Ag-Pt
  - 6.10.4 Zustandsdiagramm MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - 6.10.5 Zustandsdiagramme Ti-Al und  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$
- 6.11 Darstellung der Zustände ternärer Legierungen
  - 6.11.1 Konzentrationsangaben
    - a) Masse- bzw. Atom-%
    - b) Darstellung in Dreieckskoordinaten
    - c) Darstellung in Rechteckskoordinaten
  - 6.11.2 Ternäre Zustandsdiagramme
    - a) Grundsätzlicher Aspekt
    - b) Randsysteme
  - 6.11.3 Ternäre Teildiagramme
    - a) Schnittdiagramm für  $T_i = \text{konst}$
    - b) Schnittdiagramm für  $c_i = \text{konst}$
    - c) Schnittdiagramm für  $c_i/c_k = \text{konst}$

## 7 Materietransport und Umwandlung im festen Zustand

- 7.1 Leerstellenbedingte Diffusion von Gitteratomen
- 7.2 Diffusion von Substitutionsatomen
- 7.3 Diffusion von Interstitutionsatomen
- 7.4 Diffusionskontrollierte Umwandlung bei gleichgewichtsnaher Abkühlung
- 7.5 Diffusionskontrollierte Umwandlung bei beschleunigter Abkühlung

- 7.6 Diffusionslose Umwandlung (martensitische Umwandlung)
- 7.7 Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder
  - 7.7.1 Isothermes ZTU-Diagramm
  - 7.7.2 Kontinuierliches ZTU-Diagramm
- 7.8 Ausscheidungsbildung
- 7.9 Erholung und Rekristallisation
  - 7.9.1 Grundsätzlicher Befund
  - 7.9.2 Erholung
  - 7.9.3 Rekristallisation
    - a) Grundsätzlicher Ablauf
    - b) Korngröße rekristallisierter Werkstoffe
    - c) Rekristallisationsschaubild
  - 7.9.4 Warm- und Kaltumformung

## **8 Mikroskopische Methoden**

- 8.1 Lichtmikroskopie
- 8.2 Elektronenmikroskopie
  - 8.2.1 Einführung
  - 8.2.2 Rasterelektronenmikroskopie
  - 8.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

## **9 Untersuchungen mit Röntgen- und Teilchenstrahlen**

- 9.1 Röntgenographische Methoden
  - 9.1.1 Einführung
    - a) Erzeugung von Röntgenstrahlen
    - b) Schwächung von Röntgenstrahlung in Materie
    - c) Röntgenbeugung
    - d) Röntgendiffraktometer
  - 9.1.2 Elektronenstrahlmikroanalyse
  - 9.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse
  - 9.1.4 Gitterstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlung
  - 9.1.5 Phasenanalyse mit Röntgenstrahlung
  - 9.1.6 Röntgenographische Spannungsanalyse (RSA)
  - 9.1.7 Röntgenographische Texturanalyse
  - 9.1.8 Grobstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen
- 9.2 Neutronographische Methoden
  - 9.2.1 Einführung
    - a) Erzeugung von Neutronenstrahlen
    - b) Thermische Neutronen
    - c) Schwächung von Neutronenstrahlen durch Materie
  - 9.2.2 Neutronen-Diffraktometrie
  - 9.2.3 Neutronen-Durchstrahlungsprüfung
- 9.3 Prüfung mit radioaktiver Strahlung
  - 9.3.1 Einführung
  - 9.3.2 Durchstrahlungsprüfung mit  $\gamma$ -Strahlung
  - 9.3.3 Auswahl der Radioisotope
  - 9.3.4 Wichtige Kenngrößen der  $\gamma$ -Strahlung
  - 9.3.5 Herstellung und Zerfall der Strahler
  - 9.3.6 Einsatz der künstlichen Isotope zur Grobstrukturprüfung

## **10 Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung**

- 10.1 Ultraschallverfahren
  - 10.1.1 Einführung
  - 10.1.2 Prüfmethode
  - 10.1.3 Impuls-Echo-Verfahren
  - 10.1.4 Durchschallungsverfahren
  - 10.1.5 Laufzeitverfahren
  - 10.1.6 Bild- und Rekonstruktionsverfahren
  - 10.1.7 Schallemissionsanalyse (SEA)
- 10.2 Wirbelstromverfahren
  - 10.2.1 Einführung
  - 10.2.2 Anwendungen
  - 10.2.3 Eindringtiefe
- 10.3 Eindringverfahren
  - 10.3.1 Einführung
  - 10.3.2 Anwendung

## 11 Mechanische Werkstoffprüfung

- 11.1 Zugversuch
  - 11.1.1 Vorgehensweise und grundlegende Zusammenhänge
    - a) Ermittlung des  $F, \Delta L_1$  - Zusammenhangs
    - b) Elastische Verformung
    - c) Elastisch-plastische Verformung
    - d) Technische und physikalische Verfestigungskurve
  - 11.1.2 Werkstoffwiderstandsgrößen und Verformungskenngrößen des Zugversuchs
  - 11.1.3 Brucharten
  - 11.1.4 Verschiedene Typen von Verfestigungskurven
  - 11.1.5 Verfestigungsmechanismen
    - a) Versetzungsverfestigung
    - b) Korngrenzenverfestigung
    - c) Mischkristallverfestigung
    - d) Teilchenverfestigung
    - e) Orientierungsverfestigung
    - f) Prinzip der Additivität der Werkstoffwiderstände
- 11.2 Härteprüfversuche
- 11.3 Kriech- oder Zeitstandversuche
  - 11.3.1 Die Kriechkurve
  - 11.3.2 Das Zeitstanddiagramm
  - 11.3.3 Hochtemperatur-Verformungsmechanismen
  - 11.3.4 Einige strukturelle Einflußgrößen auf die Kriechkurve
    - a) Korngröße
    - b) Legierungssätze
    - c) Dispersionszusätze
    - d) Gerichtete erstarrte Eutektika
- 11.4 Kerbschlagbiegeversuche
  - 11.4.1 Prinzip
  - 11.4.2  $a_K$ , T-Kurven bei Stählen
  - 11.4.3 Einige strukturelle Einflüsse bei ferritisch-perlitischen Stählen auf  $a_K$ 
    - a) Kohlenstoffgehalt
    - b) Korngröße
    - c) Substitutionsatome
- 11.5 Rißzähigkeitsversuche
  - 11.5.1 Prinzip

- 11.5.2 Übliche Probenformen bei Rißzähigkeitsbestimmungen
- 11.5.3 Rißzähigkeiten einiger hochfester Werkstoffe bei Raumtemperatur
- 11.6 Schwingfestigkeits- oder Ermüdungsversuche
  - 11.6.1 Ermittlung von Wöhlerkurven
    - a) Spannungsgesteuerte Einstufenversuche
    - b) Totaldehnungsgesteuerte Einstufenversuche
    - c) Festigkeitsbereiche der Wöhlerkurve
    - d) Bewertung der Bruchlastspielzahlen
  - 11.6.2 Die Basquin'sche und die Manson-Coffin-Beziehung
  - 11.6.3 Überlagerung von statischer und schwingender Beanspruchung
    - a) Terminologie
    - b) Mittelspannungseinfluß auf die Spannungswöhlerkurve
    - c) Quantitative Zusammenhänge zwischen Dauerfestigkeit und Mittelspannung
    - d) Dauerfestigkeitsschaubilder
  - 11.6.4 Einige Einflußgrößen auf das Dauerschwingverhalten
    - a) Werkstoffbeanspruchung
    - b) Werkstoffzustand
    - c) Werkstoffgeometrie
    - d) Werkstoffumgebung
  - 11.6.5 Rißausbreitung

# 1 Einleitung

## 1.1 Ziel der Vorlesung

- Vermittlung von Kenntnissen über Konstruktionswerkstoffe (auch als Struktur- oder Ingenieurwerkstoffe bezeichnet) und (weniger ausführlich) Funktionswerkstoffe
- Erkennen der Zusammenhänge zwischen atomarem Festkörperaufbau, mikroskopischen Beobachtungen und Werkstoffkennwerten
- Beurteilung von Eigenschaften und den daraus resultierenden Verwendungsmöglichkeiten

## 1.2 Gitterstrukturen, Gefüge und Eigenschaften

### 1.2.1 Stapelfolgen, Gitterstrukturen und Eigenschaften

Gedankenversuch: Starre Kugeln (= Atome) möglichst dicht auf eine Ebene legen:

- ➔ drei dichtest gepackte Richtungen (Richtungen, längs der sich die Kugeln berühren)
- ➔ "dichtest gepackte Ebene", Ebene mit höchster atomarer Belegungsichte

Erzeugung eines Raumgitters (eines Festkörpers, eines Kristalls) durch "Aufeinanderstapelung" derartiger dichtest gepackter Ebenen.

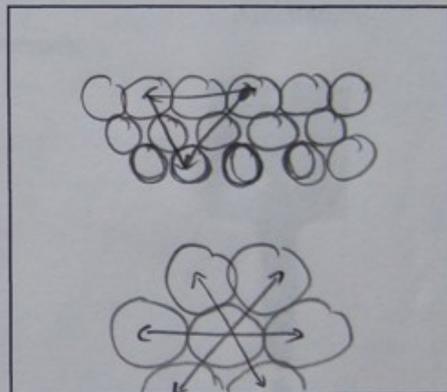


Bild 1.1: Dichtest gepackte Ebene

zwei Möglichkeiten:

Stapelfolge ABABAB

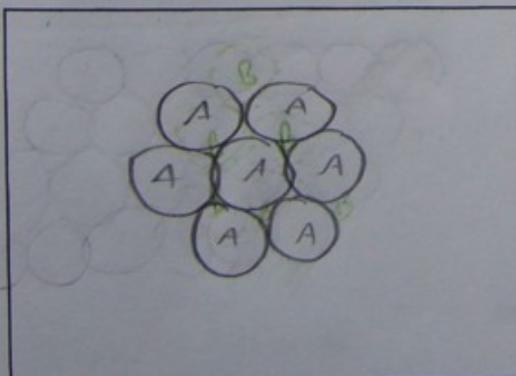


Bild 1.2: Stapelfolge ABABAB

Stapelfolge ABCABCABC

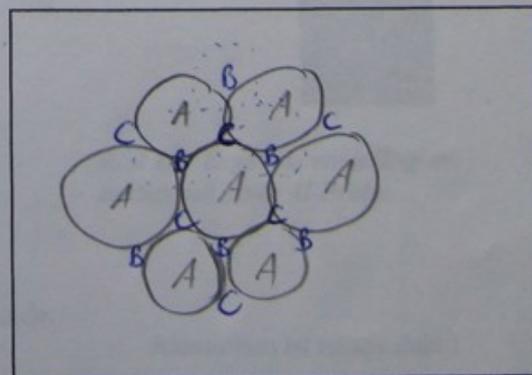


Bild 1.3: Stapelfolge ABCABCABC

ergibt zwei unterschiedliche Raumgitter:

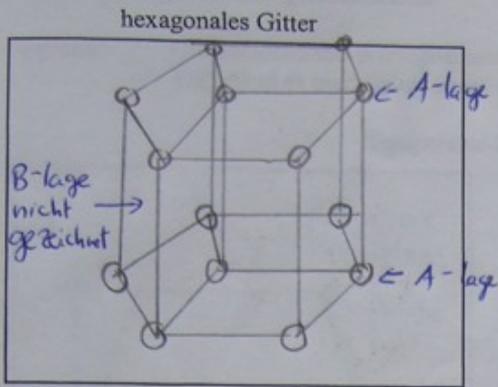


Bild 1.4: hexagonales Gitter

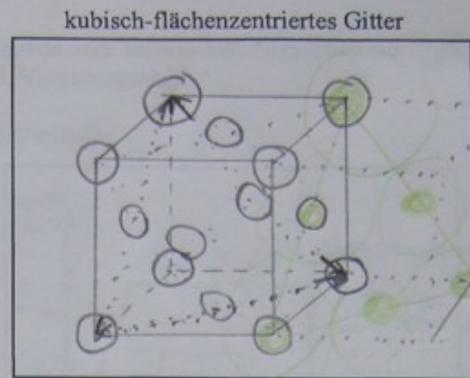


Bild 1.5: kubisch-flächenzentriertes Gitter

Beispiele:

Magnesium

Aluminium

Beobachtung im Zugversuch:

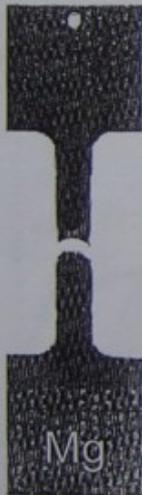


Bild 1.6: Ergebnis eines Zugversuches mit einer Mg-Probe



Bild 1.7: Ergebnis eines Zugversuches mit einer Al-Probe

Befunde:

Magnesium ist relativ spröde

Aluminium ist relativ duktil

Ursache aus den verschiedenen Gitterstrukturen ableitbar:

hexagonales Gitter  
 → 3 Gleitsysteme

kubisch-flächenzentriertes Gitter  
 → 12 Gleitsysteme

## 1.2.2 Gefüge und Eigenschaften

Versuch: Unterschiedliche Wärmebehandlung von zwei identischen Zugproben aus 42CrMo4  $\Rightarrow$  niedrig legierter Stahl, Vergütungsstahl

Temperatur-Zeit-Verläufe:

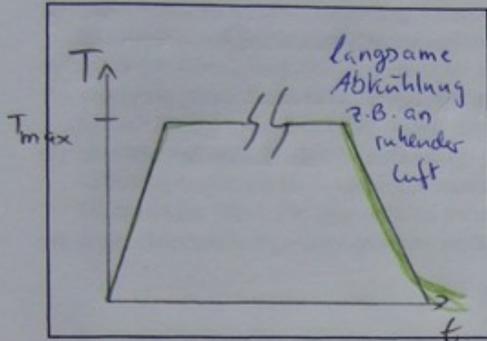


Bild 1.8: T,t-Verlauf mit langsamer Abkühlung

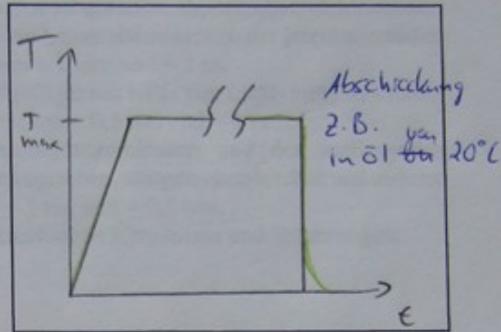


Bild 1.9: T,t-Verlauf mit Abschreckung

Zugversuche liefern folgende Kraft-Verlängerungsdiagramme (Zugverfestigungskurven):

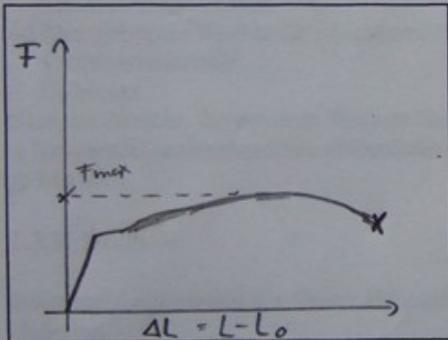


Bild 1.10: Zugverfestigungskurve einer langsam abgekühlten Zugprobe

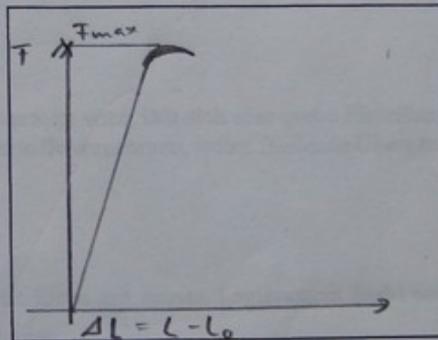


Bild 1.11: Zugverfestigungskurve einer abgeschreckten Probe

Ergebnis: Trotz gleicher chemischer Zusammensetzung völlig verschiedenes Verhalten!  
Ursache: Unterschiedliche Wärmebehandlungen haben unterschiedliches Gefüge erzeugt!

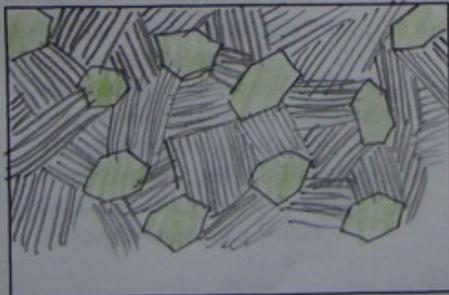


Bild 1.12: Gefüge nach langsamer Abkühlung

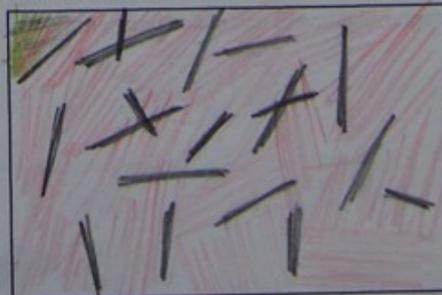


Bild 1.13: Gefüge nach Abschreckung

Fert Perlit Perlit Ferritperlitische Stahl 3

Martensit

Um die Eigenschaften von Werkstoffen zu verstehen, sind also Kenntnisse über den Atom-  
aufbau bzw. über das Gefüge im mikroskopischen Bereich erforderlich.

Es wird in 4 Kategorien unterschieden:

- 1) **makroskopisch** durch Erfassung beispielsweise mechanischer, thermischer, elektrischer...  
Reaktionen auf bestimmte Beanspruchungen. Die **L**inearabmessungen der interessierenden  
**W**erkstoffbereiche (**LIW**) liegen dabei zwischen  $\approx 1$  mm und  $\approx 1$  m.
- 2) **mikroskopisch** durch Erfassung des Werkstoffgefüges mit Hilfe von Licht- und Rasterelek-  
tronenmikroskopie. Die **LIW** liegen dabei zwischen  $\approx 0,5$   $\mu$ m und  $\approx 1$  mm.
- 3) **submikroskopisch** durch Erfassung der Atomgitterstrukturen und der vorliegenden  
Gitterstörungen mit Hilfe von elektronenmikroskopischen, röntgenographischen und anderen  
Hilfsmitteln. Die **LIW** liegen dabei zwischen  $\approx 1$  nm und  $\approx 0,5$   $\mu$ m.
- 4) unter Heranziehung aller sonstigen werkstoffkundlichen Kenntnisse und Erfahrungen.

## 1.3 Werkstoffhauptgruppen

Die in der technischen Praxis eingesetzten Werkstoffe lassen sich in **fünf Hauptgruppen**  
einteilen:

- Metalle
- Keramiken und Gläser
- Hochpolymere Werkstoffe (Kunststoffe)
- Verbundwerkstoffe
- Halbleiter

Nach der Absicht, die mit dem Werkstoffeinsatz verfolgt wird, läßt sich eine grobe Einteilung  
in **Konstruktionswerkstoffe** und **Funktionswerkstoffe** vornehmen, wobei fließende Übergän-  
ge bestehen.

### 1.3.1 Metalle

Bekanntester Vertreter aus dieser Hauptgruppe ist Eisen mit seinen Legierungen Stahl und  
Gußeisen.

Zu den metallischen Eigenschaften zählen:

- hohe Festigkeit bei gleichzeitig guter Verformbarkeit
- gute elektrische und thermische Leitfähigkeit
- meist relativ hohe Dichte

Neben dem Eisen bzw. seinen Legierungen besitzt ein Großteil der chemischen Elemente  
metallische Eigenschaften (siehe hervorgehobenen Elemente in Bild 1.14). Viele dieser Element-  
e sind Basis für Legierungsgruppen; die wichtigsten Vertreter sind neben den Eisenlegierungen  
(Stähle und Gußeisen):

- Aluminiumlegierungen (Al-Basis),
- Magnesiumlegierungen (Mg-Basis),
- Titanlegierungen (Ti-Basis),
- Kupferlegierungen (Cu-Basis),
- Nickellegierungen (Ni-Basis),
- Zinklegierungen (Zn-Basis)

IA																		O																	
1	II A																																		2
H																																			He
3	4																	5	6	7	8	9	10												
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne												
11	12																	13	14	15	16	17	18												
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII						I B	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar															
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																		
87	88	89																																	
Fr	Ra	Ac																																	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																						
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																						
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																						

Bild 1.14: Elemente mit Metallcharakter dargestellt im Periodensystem

### 1.3.2 Keramiken und Gläser (anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe)

Keramiken und Gläser sind Verbindungen von den Nichtmetallen C, N, O, P, S (dunkel hervorgehoben in Bild 1.15) und Metallen (heller hervorgehoben).

IA																		O																	
1	II A																																		2
H																																			He
3	4																	5	6	7	8	9	10												
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne												
11	12																	13	14	15	16	17	18												
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII						I B	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar															
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																		
87	88	89																																	
Fr	Ra	Ac																																	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																						
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																						
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																						

Bild 1.15: Elemente des Periodensystems, aus denen Keramiken und Gläser entstehen

Typische Vertreter:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und nichtoxidische Verbindungen wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$

**Beispiel:** Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Vorteile gegenüber dem Metall Al:

- chemisch inert
- hohe Schmelztemperatur von  $2020^\circ\text{C}$  gegenüber  $660^\circ\text{C}$  von Al

Nachteile gegenüber Aluminium:

- hohe Sprödebrüchanfälligkeit
- keine plastische Verformbarkeit (mit Ausnahme sehr hoher Temperaturen)

➔ Einsatzgebiete sind eingeschränkt

*Aktuelles Forschungsgebiet...*

**Gläser** bestehen aus einer Mischung von  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$  und ggf. weiteren Oxiden

Eigenschaften: vergleichbar mit Keramiken, aber durchlässig für ultraviolettes, sichtbares und infrarotes Licht

**Frage:** Wodurch unterscheiden sich Keramiken von Gläsern?

**Antwort:** Keramiken sind wie Metalle kristallin aufgebaut, d. h. in einem bestimmten Gitter (s. Bild 1.16a)

Gläser dagegen besitzen eine unregelmäßige Atomanordnung, die als amorph bezeichnet wird (s. Bild 1.16b)

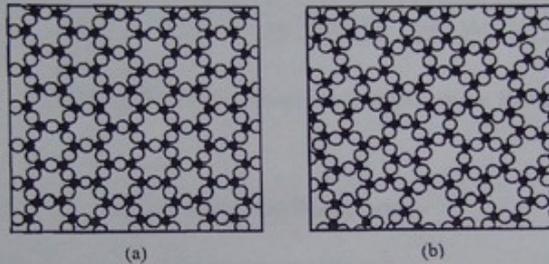


Bild 1.16: Vergleich des atomaren Aufbaus von (a) einer Keramik (kristallin) und (b) einem Glas (amorph). Nichtmetallatome hell dargestellt, Metallatom dunkel dargestellt.

Neuere Entwicklung: **Glaskeramiken**

Durch eine geeignete thermische Behandlung von Gläsern mit bestimmten Zusammensetzungen (z.B. Lithium-Aluminosilikaten) wird der glasartige Zustand in einen teilkristallinen übergeführt

- ➔ feinkörnige, porenfreie Gefüge mit interessanten mechanischen und thermischen Eigenschaften
- ➔ höhere Festigkeiten als viele traditionelle Keramiken
- Lithium-Aluminosilikate besitzen kleine thermische Ausdehnungskoeffizienten
- ➔ Verwendung als Kochplatten

→ *Aeron. Spiegel*

### 1.3.3 Hochpolymere Werkstoffe (Kunststoffe)

zu unterscheiden:

- natürliche Hochpolymere (Leder, ....) *Holz?*
- künstliche Hochpolymere (hier betrachtet)

**Hochpolymere Werkstoffe** bestehen aus Nichtmetallen (s. Bild 1.17). Das Grundgerüst ist immer eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Kette. Die übrigen Nichtmetalle findet man z.B. in Acrylen (Sauerstoff), in Polyamiden (Stickstoff), in Silikonen (Silizium).

IA										O																			
1	II A										2																		
H											He																		
3	4											5	6	7	8	9	10												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne												
11	12											13	14	15	16	17	18												
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII					I B	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
87	88	89																											
Fr	Ra	Ac																											

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Bild 1.17: Elemente des Periodensystems, aus denen hochpolymere Werkstoffe entstehen

Eigenschaften:

- Duktilität wie Metalle, aber sehr viel geringere Festigkeiten
- geringe Dichte
- geringe Kosten (Ausnahme: sog. Hochleistungspolymere)
- niedriger Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt
- chemisch leichter angreifbar als Keramiken
- ➔ kann als Ersatz für Metalle verwendet werden, wenn Festigkeit und Steifigkeit ausreichen (z.B. Autoverkleidungen)

### 1.3.4 Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe entstehen durch Kombination von unterschiedlichen oder unterschiedlich strukturierten Werkstoffen aus einer oder mehreren Werkstoffhauptgruppen

Ziel: Eigenschaft oder Eigenschaftskombination des Matrixwerkstoffs, der die Verstärkungsphase aufnimmt, zu verbessern. Beispiele (vgl. Bild 1.18):

natürlicher Verbundwerkstoff:	faserverstärker Verbundwerkstoff aus zwei Werkstoffhauptgruppen:	Aggregatverbundwerkstoff aus einer Werkstoffhauptgruppe:
<b>Holz</b>	<b>GfK</b>	<b>Beton</b>
	(glasfaserverstärkter Kunststoff) ➔ Verbesserung der Steifigkeit und Festigkeit	➔ Erzeugung eines druckfesten Baustoffs

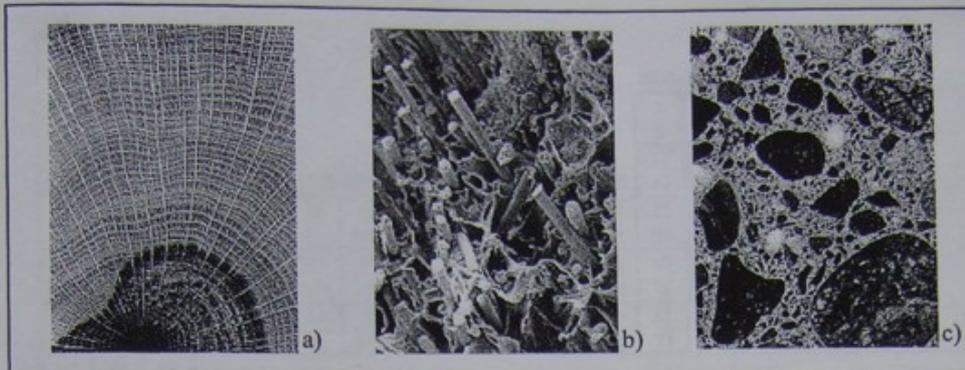


Bild 1.18: Beispiele für Verbundwerkstoffe (Holz, Glasfaserverstärkter Kunststoff, Beton)

Weiteres Beispiel für einen Verbundwerkstoff aus zwei Werkstoffhauptgruppen:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Faser-verstärkte Al-Legierung
  - ➔ Verbesserung der Steifigkeit und Warmfestigkeit

Weitere Beispiele für Verbundwerkstoffe aus einer Werkstoffhauptgruppe:

- Aramidfaser-verstärktes Epoxidharz ("Kevlar")
  - ➔ Verbesserung von Steifigkeit und Festigkeit
- C-Faser-verstärktes SiC
  - ➔ Verbesserung des Rißausbreitungswiderstandes (Rißzähigkeit)

Beispiele für Verbundwerkstoffe aus einem, aber unterschiedlich strukturiertem Werkstoff:

- C-Faser-verstärkter Kohlenstoff
  - ➔ Verbesserung von Steifigkeit, Festigkeit und Rißausbreitungswiderstand
- SiC-Faser-verstärktes SiC
  - ➔ Verbesserung des Rißausbreitungswiderstandes (Rißzähigkeit)

### 1.3.5 Halbleiter

Die Halbleiter sind eine kleine Gruppe von Elementen, die weder gute Leiter wie die Metalle noch gute Isolatoren wie die Kunststoffe sind. Ihre Eigenschaften lassen sich nicht allein aufgrund der chemischen Bindung verstehen, sondern werden ganz entscheidend von gezielt eingebrachten Punktdefekten bestimmt.

Elemente der 4. Hauptgruppe (dunkler dargestellt in Bild 1.19) Si, Ge und Sn bilden die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen und werden als **Elementhalbleiter** eingesetzt. Je reiner das Material ist, desto besser sind die Eigenschaften  
 ➔ Verwendung in der Mikroelektronik

Jeweils ein rechts und links benachbartes Element der 4. Hauptgruppe (heller dargestellt) können **Verbindungshalbleiter** bilden.

**Beispiel:** Galliumarsenid GaAs ➔ Verwendung als Lasermaterial und Hochtemperaturgleichrichter

IA																		O								
1											III A					IV A	V A	VI A	VII A	2						
H											B					C	N	O	F	He						
3	4																	5	6	7	8	9	10			
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne			
11	12											VIII					I B		II B		13	14	15	16	17	18
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B						Al	Si	P	S	Cl	Ar									
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86									
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
87	88	89																								
Fr	Ra	Ac																								

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Bild 1.19: Elemente des Periodensystems aus denen Halbleiter entstehen

Halbleiter werden nahezu ausschließlich (Ausnahme: Mikrosystemtechnik) als Funktionswerkstoffe eingesetzt.

## 1.4 Werkstoffauswahl

### 1.4.1 Der allgemeine Aspekt

Aus den fünf Werkstoffhauptgruppen müssen für den jeweiligen Anwendungsfall die jeweils bestmöglichen Materialien ausgewählt werden. Dies führt zum Vergleich zwischen

#### Beanspruchungsprofil und Eigenschaftsprofil.

Wichtige Anforderungskriterien sind beispielsweise

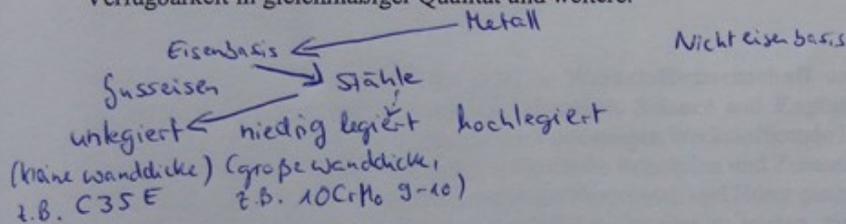
- ausreichende Werkstoffwiderstände gegen
  - mechanische,
  - thermische,
  - chemische sowie
  - daraus zusammengesetzte
- Beanspruchungen unter Berücksichtigung von
  - Werkstoff und Werkstoffzustand
  - Bauteilumgebung und
  - Bauteilgeometrie
- Möglichkeit zur wirtschaftlichen Fertigung mit beherrschten Technologien
- kein Bauteilversagen während der vorgesehenen Lebensdauer

### 1.4.2 Beispiel: Werkstoffauswahl für einen Druckbehälter

Werkstoffauswahl für einen Druckbehälter an Hand folgender Kriterien: Festigkeit, plastische Verformbarkeit (⇒ Unempfindlichkeit gegen stoßartige Belastung), Werkstoff- und Herstellkosten.

Kriterium	Festigkeit	plast. Verformbarkeit	Kosten	Entscheidung
Metall	⊕	⊕	⊕	
Keramik, Glas	⊕	⊖		⊖
hochpolym. Werkstoff	⊖			⊖
Verbundwerkstoff	⊕	⊕	⊖	⊖
Halbleiter	⊕	⊖		⊖

Nachdem die Werkstoffhauptgruppe feststeht, beginnt die Feinauswahl, wobei neben den oben genannten Kriterien noch weitere hinzukommen, wie: Bearbeitbarkeit, Vorratshaltung am Lager, Verfügbarkeit in gleichmäßiger Qualität und weitere.

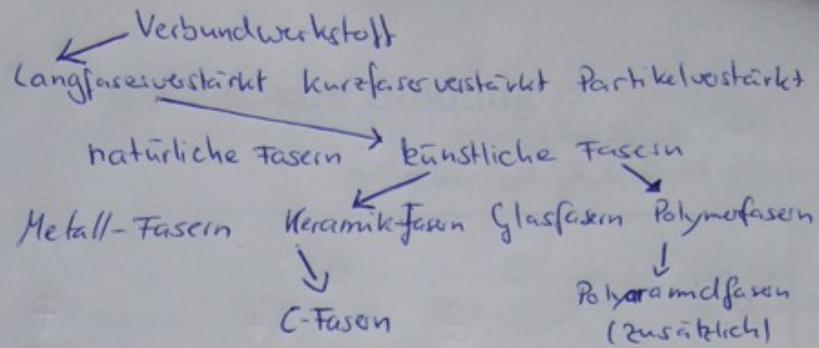


### 1.4.3 Beispiel: Werkstoffauswahl für die Flosse (feststehender Teil) des Seitenleitwerks eines Verkehrsflugzeugs

Materialauswahl für Luft- und Raumfahrtbauteile an Hand der Kriterien Festigkeit, plastische Verformbarkeit, Gewicht (Kostenfaktor zweitrangig) Festigkeit = Schwimmschwanz / Steifigkeit

Kriterium	<sup>Steifigkeit</sup> Festigkeit	plast. Verformbarkeit	Gewicht	Entscheidung
Metall	⊕	⊕	⊖ (Al-Li)	⊖ (Al-Li)
Keramik, Glas	⊕	⊖ Vogl z.B.		⊖
hochpolym. Werkstoff	⊖			⊖
Verbundwerkstoff	⊕	⊕	⊕ (polymer Matrix)	⊕
Halbleiter	⊕	⊖		⊖

Feinauswahl:



## 1.5 Ausblick

Das Fachgebiet **Werkstoffkunde** wird in **Werkstoffwissenschaft** und **Werkstofftechnik** gegliedert (im englischen Sprachraum: **Materials Science** and **Engineering**). Diese beiden Begriffe sind wesentliche Leitlinien für die Vorlesungen Werkstoffkunde I und II. Einerseits wird angestrebt, für alle Werkstoffgruppen wesentliche Prinzipien und Zusammenhänge zusammenfassend darzustellen. Andererseits werden die Hörerinnen und Hörer ganz konkret an technische Werkstoffe und ihre Anwendungen herangeführt. Um dies zu leisten, gliedert sich der Stoff in folgende Blöcke:

- Grundlagen
  - Werkstoffcharakterisierung und Werkstoffprüfung
  - Struktur- und Funktionswerkstoffe
- |   |                   |
|---|-------------------|
| } | Werkstoffkunde I  |
| } | Werkstoffkunde II |

## 2 Atomaufbau und atomare Bindung

### 2.1 Grundbegriffe

Atome bestehen aus einem Kern und einer Elektronenhülle (s. Bild 2.1)

**Kern:** Aus positiv geladenen Protonen und neutralen Neutronen

**Hülle:** In ihr befinden sich die negativ geladenen Elektronen, die sich aufgrund von diskreten Energiezuständen im bestimmten Abstand zum Kern befinden (Bohr'sches Schalenmodell)

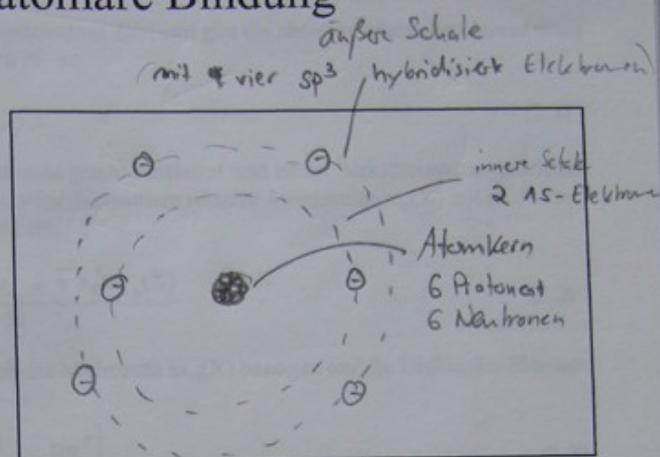


Bild 2.1: Modell des Atomaufbaus  $^{12}_6\text{C}$

#### Kennzeichnung der Elemente:

**Elementsymbol X:** Jedes Element wird durch einen oder zwei Buchstaben gekennzeichnet  
**Massenzahl M:** Zahl der Protonen und der Neutronen im Atomkern  
**Protonenzahl Z:**  $\triangleq$  **Ordnungszahl:** Anzahl der Protonen, die im neutralen Zustand mit der Elektronenzahl übereinstimmt  $\Rightarrow$  Ordnungskriterium für das Periodensystem

Eindeutige Kennzeichnung des Elements mit chemischen Elementsymbol X nach dem Muster:  $^M_Z\text{X}$

Beispiele:  $^{27}_{13}\text{Al}$ ,  $^{56}_{26}\text{Fe}$ ,  $^{63}_{29}\text{Cu}$   
 d. h. Al hat 13 Protonen,  $27 - 13 = 14$  Neutronen im Kern und 13 Elektronen in der Hülle

**Reinelemente:** Elemente, die nur aus einer Atomart, d. h. genau bestimmter Anzahl von Protonen und Neutronen bestehen  
 Beispiel:  $^{27}_{13}\text{Al}$

**Isotope:** Elemente, die bei gleicher Protonenzahl in ihrer Neutronenzahl variieren  
 $\Rightarrow$  Definition einer mittleren Atommasse erforderlich  
 Beispiel: Beim Kohlenstoff existieren die Isotope  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{13}_6\text{C}$  und  $^{14}_6\text{C}$

#### Elementare Grundeinheiten:

Masse der Protonen  $m_p$  = Masse der Neutronen  $m_n$   
 $\approx$  atomare Masseneinheit  $m_u = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} \triangleq 1/12$  der Masse von  $^{12}_6\text{C}$  (Definition)

Masse der Elektronen  $m_e = 0,911 \cdot 10^{-27} \text{ g}$  mit einer Ladung von  $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

In der Stoffmenge  $n$  von einem Mol sind  $6,023 \cdot 10^{23}$  Teilchen pro mol enthalten  
 $= N_A = \text{Avogadro'sche Zahl.}$

### Wichtige mathematisch-chemische Zusammenhänge

Die relative Atommasse  $A_r(X)$  ist eine dimensionslose Zahl und gibt die absolute Masse des Atoms eines beliebigen Elements  $m_a(X)$  im Verhältnis zu  $m_u$  an.

$$A_r(X) = \frac{m_a(X)}{m_u} \quad (2.1)$$

Für Reinelemente wurde die relative Atommasse genau bestimmt und ist im Periodensystem tabelliert. Für aus Isotopen bestehende Mischelemente wird die mittlere relative Atommasse  $m_a(X)$  mit Hilfe einer Mischungsregel bestimmt und ebenso tabelliert.

$$m_a(X) = \frac{c_1' m_{a,1}(X) + c_2' m_{a,2}(X) + \dots + c_p' m_{a,p}(X)}{100 \text{ At.}\%} \quad (2.2)$$

Das Molvolumen eines Element  $V_M$  ist durch die Molmasse  $m_M(X)$  bezogen auf die Dichte des Elements  $\rho(X)$  definiert.

$$V_M = \frac{m_M(X)}{\rho(X)} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \quad (2.3)$$

Das Molvolumen eines Gases ist häufig als Quotient aus dem Volumen  $v$  und der Stoffmenge  $n$  definiert:

$$V_M = \frac{v}{n} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \quad (2.4)$$

## 2.2 Aufbau der Elektronenhülle

Einem betrachteten Elektron in der Elektronenhülle ist eine bestimmte Energie zugeordnet.

Interpretation im Bohrschen Schalenmodell:  
Energie bestimmt Radius der Kreisbahn des Elektrons um den Kern (s. Bild 2.2)

Interpretation im quantenmechanischen Modell:  
Energie ist einer räumlichen Schwingung des Elektrons zugeordnet, die durch vier Quantenzahlen gegeben ist.

**Problem:** Unmöglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung von Aufenthaltsort und Geschwindigkeit (Heisenberg'sche Unschärferelation)

**Lösung:** Definition einer 99 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons  $\rightarrow$  **Orbitalmodellvorstellung** (s. Bild 2.2)  $\rightarrow$  für Wasserstoff kugelförmiger Aufenthaltsraum berechnet

**Hauptquantenzahl  $n$**  (1, 2, 3, ... 7): Bestimmt Hauptschale (Hauptenergieniveau) (K, L, M, ... Q)

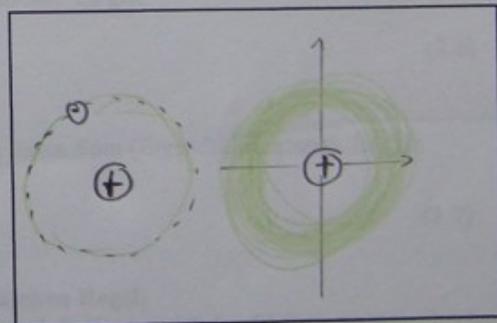


Bild 2.2: Verschiedene Darstellungen des Elektrons eines Wasserstoffatoms im Grundzustand

Jeder Hauptquantenzahl ist ein kugelförmiges Orbital zugeordnet, das als s-Orbital bezeichnet wird und maximal 2 Elektronen (s-Elektronen) aufnehmen vermag.

**Beispiele:**

H	1s <sup>1</sup>
He	1s <sup>2</sup>
Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>
Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>

**Nebenquantenzahl l** (2. Quantenzahl):

Auf der 2. Hauptschale treten neben dem s-Orbital noch drei rotations-symmetrische, senkrecht aufeinanderstehende, hantelförmige p-Orbitale auf. Die darin befindlichen Elektronen werden als p-Elektronen bezeichnet (s. Bild 2.3). Ihr Energieinhalt unterscheidet sich geringfügig von den 2 s-Elektronen. Die Nebenquantenzahl l bestimmt die Orbitalform. Es gilt:

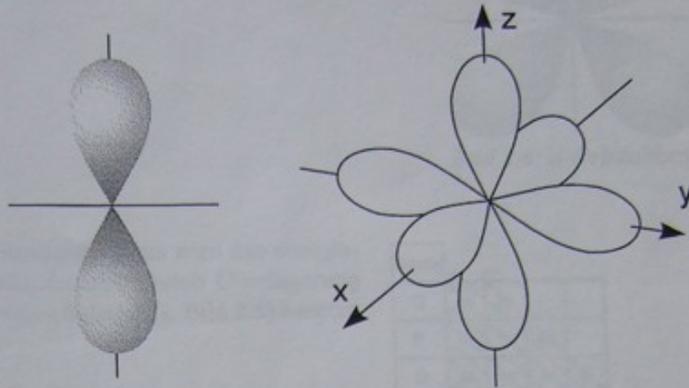


Bild 2.3: p-Orbitale und ihre räumliche Orientierung

$$0 \leq l \leq (n - 1) \quad (2.5)$$

Bezeichnungen der Orbitalformen (Unterschalen):

s, p, d, f  $\rightarrow$  sharp, principal, diffuse und fundamental, aus der Spektroskopie abgeleitete Begriffe

**Magnetquantenzahl m** (3. Quantenzahl):

Bild 2.3 verdeutlicht, daß die energetisch gleichwertigen p-Orbitale sich in der räumlichen Orientierung unterscheiden (Kennzeichnung durch Richtungsindizes: p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> und p<sub>z</sub>). Die Magnetquantenzahl legt die Bahnorientierung gegenüber einem äußeren Magnetfeld fest. Es gilt:

$$0 \leq |m| \leq l \quad (2.6)$$

**Spinquantenzahl s** (4. Quantenzahl):

Die Elektronen in einem Orbital unterscheiden sich in ihrem Spin (Eigendrehrichtung). Es gilt:

$$s = \pm \frac{1}{2} \quad (2.7)$$

Die Besetzung der p-Orbitale erfolgt gemäß der **Hundschen Regel**:

Die Orbitale einer Unterschale werden so besetzt, daß die Anzahl der Elektronen mit gleicher Spinrichtung maximal wird.

<b>Beispiel:</b>	B	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>1</sup>	$\uparrow$	2p <sub>x</sub> <sup>1</sup>		
	C	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>2</sup>	$\uparrow$	2p <sub>x</sub> <sup>1</sup>	2p <sub>y</sub> <sup>1</sup>	
	N	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>3</sup>	$\uparrow$	2p <sub>x</sub> <sup>1</sup>	2p <sub>y</sub> <sup>1</sup>	2p <sub>z</sub> <sup>1</sup>
	O	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>4</sup>	$\uparrow$	2p <sub>x</sub> <sup>2</sup>	2p <sub>y</sub> <sup>1</sup>	2p <sub>z</sub> <sup>1</sup>
	F	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>5</sup>	$\uparrow$	2p <sub>x</sub> <sup>2</sup>	2p <sub>y</sub> <sup>2</sup>	2p <sub>z</sub> <sup>1</sup>
	Ne	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	$\uparrow$	2p <sub>x</sub> <sup>2</sup>	2p <sub>y</sub> <sup>2</sup>	2p <sub>z</sub> <sup>2</sup>

Aus der Nebenquantenzahl  $l$  folgt, daß in der 3. Hauptschale fünf d-Orbitale und in der 4. Hauptschale sieben f-Orbitale hinzukommen. Die Grundform der d-Orbitale ist die viergliedrige Rosette (s. Bild 2.4).

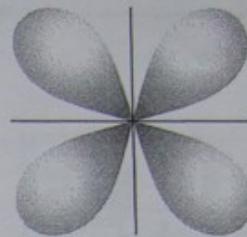


Bild 2.4: d-Orbitalform

Aufgrund der Aufspaltung in Nebenenergieniveaus wird das energieärmere 4s-Orbital vor dem 3d-Orbital besetzt. Durch Überlagerung werden die Unterschalen nach folgendem Schema (s. Bild 2.5) besetzt.

**Beispiele:**

K	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^1$
Ca	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$
Sc	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$ $3d^1$

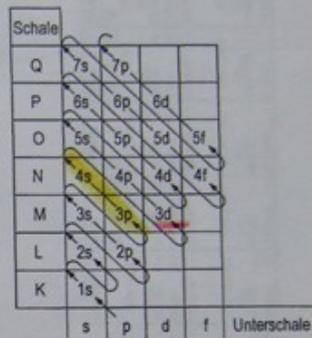


Bild 2.5: Reihenfolge zur Besetzung der Unterschalen

Für die 4 Quantenzahlen gilt das **Pauli-Prinzip**:

Innerhalb eines Atoms stimmen niemals zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen überein.

## 2.3 Periodensystem der Elemente

In Bild 2.6 ist ein Periodensystem der Elemente (PSE) abgebildet. Bisher wurden 111 Elemente entdeckt:

Es gibt :	88	gut nachweisbare,
	4	nur in Spuren vorkommende ( $_{43}\text{Tc}$ , $_{61}\text{Pm}$ , $_{85}\text{At}$ und $_{87}\text{Fr}$ ) und
	<u>19</u>	physikalisch erzeugbare, also
	111	Elemente

Das PSE besteht aus 18 Spalten  $\Rightarrow$  **Gruppen** und 7 Reihen  $\Rightarrow$  **Perioden**.

Innerhalb einer Gruppe verändern sich die Eigenschaften systematisch (Gesetz der Periodizität).

**Beispiel:** Metallcharakter der Elemente nimmt innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu.

Im PSE werden Haupt- und Nebengruppen unterschieden, wobei die Kurzbezeichnungen der zugehörigen Spalten international nicht einheitlich erfolgt und sich im Laufe der Zeit verändert hat (vgl. Bild 2.6)

# Periodensystem der Elemente

1

neuer Vorschlag der IUPAC 1995  
 Vom Chemical Abstracts Service bis 1985  
 verwendete Gruppenbezeichnung

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A 1 H 1,00794 1,008 1,00784 1,00797 1,007825 1,0078252 1,0078251973	2A 2 He 4,002602 4,002602 4,002602 4,002602 4,002602 4,002602	3A 3 Li 6,941 6,941 6,941 6,941 6,941 6,941	4A 4 Be 9,0122 9,0122 9,0122 9,0122 9,0122 9,0122	5A 5 B 10,811 10,811 10,811 10,811 10,811 10,811	6A 6 C 12,011 12,011 12,011 12,011 12,011 12,011	7A 7 N 14,007 14,007 14,007 14,007 14,007 14,007	8 8 O 15,999 15,999 15,999 15,999 15,999 15,999	9 9 F 18,998 18,998 18,998 18,998 18,998 18,998	10 10 Ne 20,180 20,180 20,180 20,180 20,180 20,180	11A 11 Na 22,990 22,990 22,990 22,990 22,990 22,990	12A 12 Mg 24,305 24,305 24,305 24,305 24,305 24,305	13A 13 Al 26,982 26,982 26,982 26,982 26,982 26,982	14A 14 Si 28,086 28,086 28,086 28,086 28,086 28,086	15A 15 P 30,974 30,974 30,974 30,974 30,974 30,974	16A 16 S 32,065 32,065 32,065 32,065 32,065 32,065	17A 17 Cl 35,453 35,453 35,453 35,453 35,453 35,453	18A 18 Ar 39,948 39,948 39,948 39,948 39,948 39,948

Relative Atommasse (Atomgewicht); \* bei Radioelementen; Nuklidmasse eines wichtigen Isotops (Massenzahl z. B. 4); Uran und Thorium; natürliche Isotopenmischung  
 Anzahl natürlicher Isotope; (†): nur Radiotope in natürlichen Zerfallsketten oder aus anderen natürlichen Kernprozessen  
 Massenzahlen der häufigsten natürlichen Isotope;  
 natürliche Radioisotope  
 Natürliche Häufigkeit des Isotops in %  
 Erste Ionisierungsenergie in eV  
 Dichte in g/cm<sup>3</sup> bei 20°C  
 (gasförmige Elemente in g/L bei 1013 mbar)  
 Schmelzpunkt (feste Elemente) oder  
 Siedepunkt (flüssige und gasförmige Elemente) in °C

Wichtiges oder längstelebendes Radioisotop (wichtige Zerfallsarten) Halbwertszeit  
 Ordnungszahl  
 Fe festes Element  
 Mg flüssige Elemente (20°C)  
 Ne gasförmige Elemente mit nachweisbarem natürlichem Vorkommen (z. T. nur in geringen Mengen, z. B. in natürlichen Zerfallsketten)  
 † künstliche Elemente

19 K 39,098 39,098 39,098 39,098 39,098 39,098	20 Ca 40,078 40,078 40,078 40,078 40,078 40,078	21 Sc 44,956 44,956 44,956 44,956 44,956 44,956	22 Ti 47,88 47,88 47,88 47,88 47,88 47,88	23 V 50,942 50,942 50,942 50,942 50,942 50,942	24 Cr 51,996 51,996 51,996 51,996 51,996 51,996	25 Mn 54,938 54,938 54,938 54,938 54,938 54,938	26 Fe 55,845 55,845 55,845 55,845 55,845 55,845	27 Co 58,933 58,933 58,933 58,933 58,933 58,933	28 Ni 58,693 58,693 58,693 58,693 58,693 58,693	29 Cu 63,546 63,546 63,546 63,546 63,546 63,546	30 Zn 65,38 65,38 65,38 65,38 65,38 65,38	31 Ga 69,723 69,723 69,723 69,723 69,723 69,723	32 Ge 72,63 72,63 72,63 72,63 72,63 72,63	33 As 74,922 74,922 74,922 74,922 74,922 74,922	34 Se 78,96 78,96 78,96 78,96 78,96 78,96	35 Br 79,904 79,904 79,904 79,904 79,904 79,904	36 Kr 83,80 83,80 83,80 83,80 83,80 83,80	37 Rb 85,468 85,468 85,468 85,468 85,468 85,468	38 Sr 87,62 87,62 87,62 87,62 87,62 87,62	39 Y 88,906 88,906 88,906 88,906 88,906 88,906	40 Zr 91,224 91,224 91,224 91,224 91,224 91,224	41 Nb 92,906 92,906 92,906 92,906 92,906 92,906	42 Mo 95,94 95,94 95,94 95,94 95,94 95,94	43 Tc 98,906 98,906 98,906 98,906 98,906 98,906	44 Ru 101,07 101,07 101,07 101,07 101,07 101,07	45 Rh 101,07 101,07 101,07 101,07 101,07 101,07	46 Pd 106,36 106,36 106,36 106,36 106,36 106,36	47 Ag 107,868 107,868 107,868 107,868 107,868 107,868	48 Cd 112,411 112,411 112,411 112,411 112,411 112,411	49 In 114,818 114,818 114,818 114,818 114,818 114,818	50 Sn 118,710 118,710 118,710 118,710 118,710 118,710	51 Sb 121,757 121,757 121,757 121,757 121,757 121,757	52 Te 127,60 127,60 127,60 127,60 127,60 127,60	53 I 126,905 126,905 126,905 126,905 126,905 126,905	54 Xe 131,29 131,29 131,29 131,29 131,29 131,29	55 Ba 137,327 137,327 137,327 137,327 137,327 137,327	56 La 138,905 138,905 138,905 138,905 138,905 138,905	57 Ce 140,12 140,12 140,12 140,12 140,12 140,12	58 Pr 140,908 140,908 140,908 140,908 140,908 140,908	59 Nd 144,242 144,242 144,242 144,242 144,242 144,242	60 Pm 144,913 144,913 144,913 144,913 144,913 144,913	61 Sm 150,36 150,36 150,36 150,36 150,36 150,36	62 Eu 151,964 151,964 151,964 151,964 151,964 151,964	63 Gd 157,25 157,25 157,25 157,25 157,25 157,25	64 Tb 158,925 158,925 158,925 158,925 158,925 158,925	65 Dy 162,50 162,50 162,50 162,50 162,50 162,50	66 Ho 164,930 164,930 164,930 164,930 164,930 164,930	67 Er 167,26 167,26 167,26 167,26 167,26 167,26	68 Tm 168,934 168,934 168,934 168,934 168,934 168,934	69 Yb 173,054 173,054 173,054 173,054 173,054 173,054	70 Lu 174,967 174,967 174,967 174,967 174,967 174,967	71 Hf 178,49 178,49 178,49 178,49 178,49 178,49	72 Ta 180,948 180,948 180,948 180,948 180,948 180,948	73 W 183,84 183,84 183,84 183,84 183,84 183,84	74 Re 186,207 186,207 186,207 186,207 186,207 186,207	75 Os 190,23 190,23 190,23 190,23 190,23 190,23	76 Ir 192,22 192,22 192,22 192,22 192,22 192,22	77 Pt 195,084 195,084 195,084 195,084 195,084 195,084	78 Au 196,967 196,967 196,967 196,967 196,967 196,967	79 Hg 200,59 200,59 200,59 200,59 200,59 200,59	80 Tl 204,384 204,384 204,384 204,384 204,384 204,384	81 Pb 207,2 207,2 207,2 207,2 207,2 207,2	82 Bi 208,980 208,980 208,980 208,980 208,980 208,980	83 Po 209 209 209 209 209 209	84 At 210 210 210 210 210 210	85 Fr 211 211 211 211 211 211	86 Ra 226,025 226,025 226,025 226,025 226,025 226,025	87 Ac 227,037 227,037 227,037 227,037 227,037 227,037	88 Th 232,038 232,038 232,038 232,038 232,038 232,038	89 Pa 231,036 231,036 231,036 231,036 231,036 231,036	90 U 238,029 238,029 238,029 238,029 238,029 238,029	91 Np 237,048 237,048 237,048 237,048 237,048 237,048	92 Pu 239,052 239,052 239,052 239,052 239,052 239,052	93 Am 243,061 243,061 243,061 243,061 243,061 243,061	94 Cm 247,071 247,071 247,071 247,071 247,071 247,071	95 Bk 247,071 247,071 247,071 247,071 247,071 247,071	96 Cf 251,083 251,083 251,083 251,083 251,083 251,083	97 Es 252,083 252,083 252,083 252,083 252,083 252,083	98 Fm 257,103 257,103 257,103 257,103 257,103 257,103	99 Md 258,103 258,103 258,103 258,103 258,103 258,103	100 No 259,103 259,103 259,103 259,103 259,103 259,103	101 Lr 260,103 260,103 260,103 260,103 260,103 260,103
---------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------	----------------------------------------------------	----------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------

Bild 2.6: Periodensystem der Elemente



Der Atomaufbau hat Rückwirkungen auf Eigenschaften der Elemente:

**Periodische Eigenschaften der Elemente**

Beispiel:

Dichte und Elastizitätsmodul als Funktion der Ordnungszahl

*Diamant*

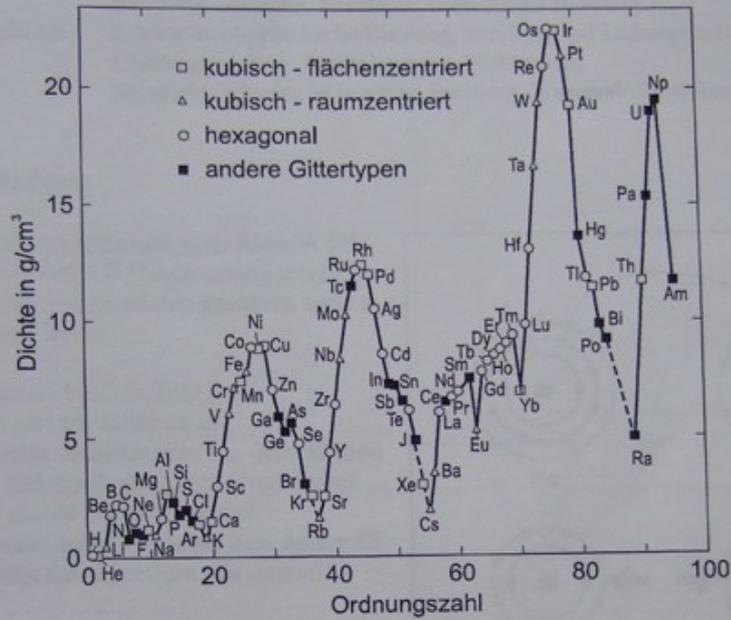


Bild 2.8: Dichte als Funktion der Ordnungszahl

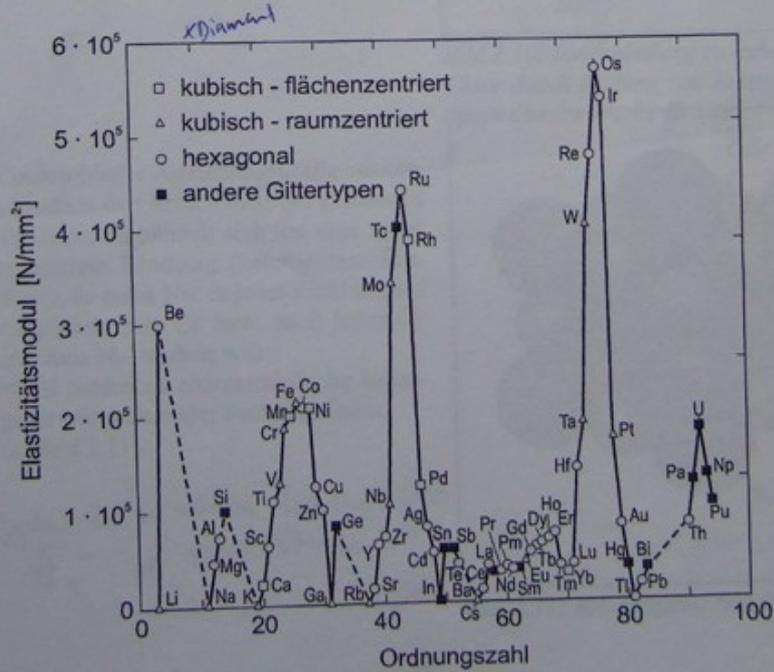


Bild 2.9: Elastizitätsmodul als Funktion der Ordnungszahl

## 2.4 Atomare Bindungen

Grundsätzlich wird zwischen primären und sekundären Bindungen unterschieden:

- Primäre Bindung:** Chemische Bindung mit Übertragung bzw. Aufteilung von Außenelektronen  
 → Entstehung einer festen Bindung zwischen benachbarten Atomen;  
 Beispiele: Ionische, kovalente, metallische Bindung
- Sekundäre Bindung:** Schwache physikalische Bindung, beruhend auf Ladungsunterschieden ohne Übertragung bzw. Aufteilung von Elektronen;  
 Beispiele: Van der Waals'sche Bindung, Wasserstoffbrückenbindung

### 2.4.1 Ionenbindung

- a) **Prinzip** Elektronenaustausch vom Atom A (Metall) zu Atom B (Nichtmetall) unter Entstehung von geladenen positiven und negativen Ionen.

- Beispiel:** Kochsalz NaCl (s. Bild 2.10)
- Na gibt ein Elektron ab
  - volle Außenschale bei dem **Kation**  $\text{Na}^+$  (Edelgaskonfiguration von Neon)
  - Cl nimmt ein Elektron auf
  - volle Außenschale bei dem **Anion**  $\text{Cl}^-$  (Edelgaskonfiguration von Argon)

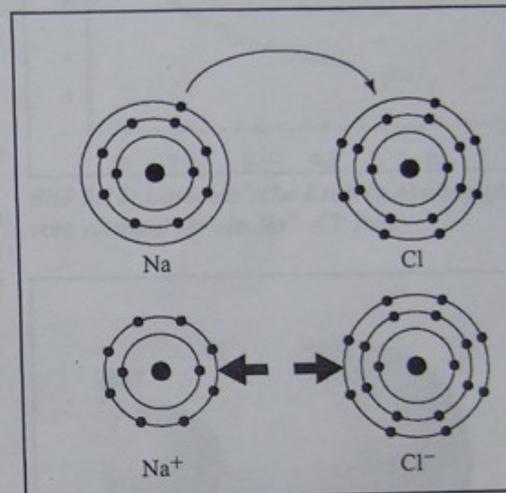


Bild 2.10: Ionenbindung zwischen Natrium und Chlor durch Bildung von Ionen und Anziehung durch Coulomb'sche Kräfte

- Modell:** Coulomb'sche Anziehungskräfte wirken zwischen den unterschiedlich geladenen Teilchen. Es handelt sich um eine **nicht gerichtete Bindung** (heteropolare Bindung), da jedes  $\text{Na}^+$  in jeder Richtung auf möglichst viele  $\text{Cl}^-$  bzw. auch jedes  $\text{Cl}^-$  auf viele  $\text{Na}^+$  wirken will
- Es entstehen charakteristische Ionen-gitter mit maximaler Packungsdichte (s. Bild 2.11).

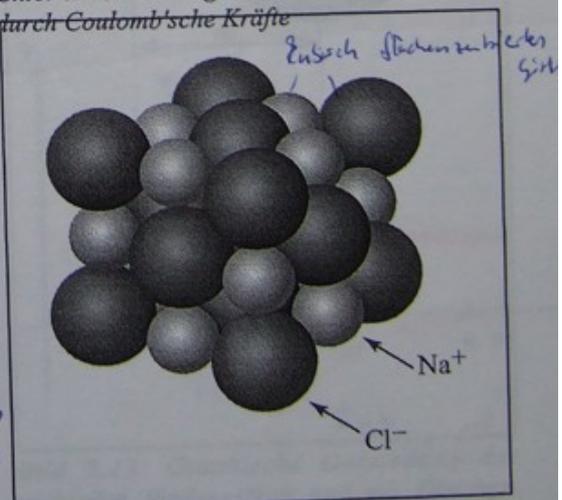


Bild 2.11: Kristallgitter von NaCl

b) Betrachtung der wirkenden Kräfte

In Abhängigkeit vom Kernabstand  $a$  der Ionen wirkt eine Anziehungskraft  $F_{an}$  (**Coulomb'sche Kraft**), die mit abnehmendem Abstand stark anwächst (s. Bild 2.12). Es gilt:

$$F_{an} = \frac{-K}{a^2} \quad \text{mit} \quad K = k_0(Z_1 q) \cdot (Z_2 q) \quad (2.8)$$

Der Ladungszustand der Ionen  $Z$  mit  $+1$  für  $\text{Na}^+$  und  $-1$  für  $\text{Cl}^-$  sowie der Ladung  $q$  für ein Elektron sind bekannt.  $k_0$  ist eine Proportionalitätskonstante ( $9 \cdot 10^9 \text{ Vm/C}$ ).

Es ist keine Annäherung auf den Abstand  $a = 0$  möglich

→ es wirkt eine **Abstoßungskraft**  $F_{ab}$ , da keine Überlappung von negativen Kraftfeldern durch die negativ geladenen Elektronenhüllen möglich ist. Es gilt

$$F_{ab} = \lambda e^{-a/\rho} \quad (2.9)$$

$\lambda$  und  $\rho$  sind experimentell ermittelte Konstanten.

Durch Addition von  $F_{an}$  und  $F_{ab}$  ergibt sich die wirkende Bindungskraft  $F$ .

$$F = F_{an} + F_{ab} \quad (2.10)$$

Im Schnittpunkt der wirkenden Kraft  $F$  mit der Abstandsachse  $a$  befindet sich der Gleichgewichtszustand, in dem Abstoßung und Anziehung sich aufheben

→ Gleichgewichtsabstand  $a_0$

Die Bindungsenergie  $U$  wird durch den differentiellen Ausdruck

$$F = \frac{dU}{da} \quad (2.11)$$

bestimmt.

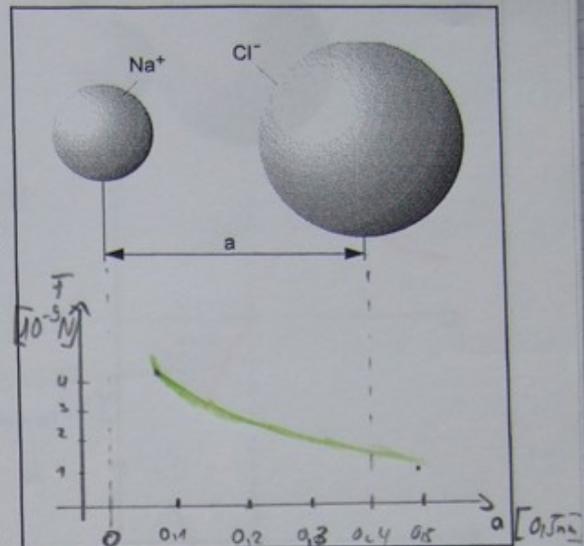


Bild 2.12: Coulomb'sche Kraft in Abhängigkeit vom Abstand für ein  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  Paar

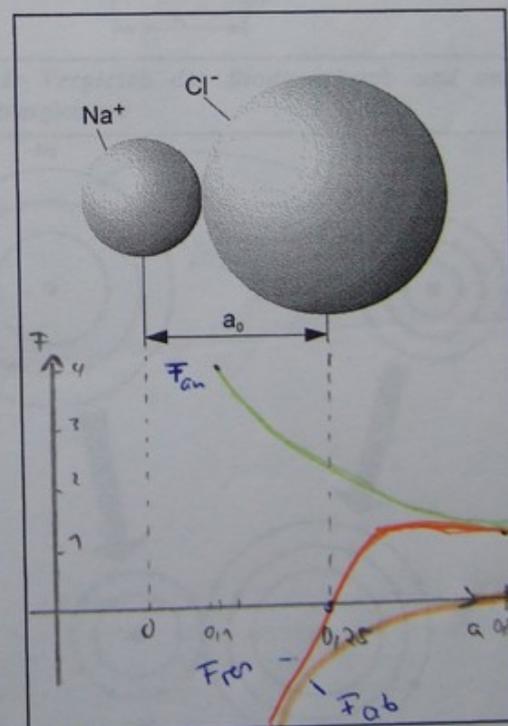


Bild 2.13: Graphische Darstellung der wirkenden Bindungskraft und des Gleichgewichtsabstandes der Atomschwerpunkte

Warum sind Metalle gut verformbar?

Was für Gruppe von Ionenpaaren können sie sein?  
 → 2 Gruppen →

Im Gleichgewichtszustand muß nach Gl. (2.11) die Bindungsenergie ein Minimum haben (s. Bild 2.14)

→ Voraussetzung für eine Bindung überhaupt!

Der Gleichgewichtsabstand  $a_0$  stellt die Addition der Ionenradien dar.

$$a_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-} \quad (2.12)$$

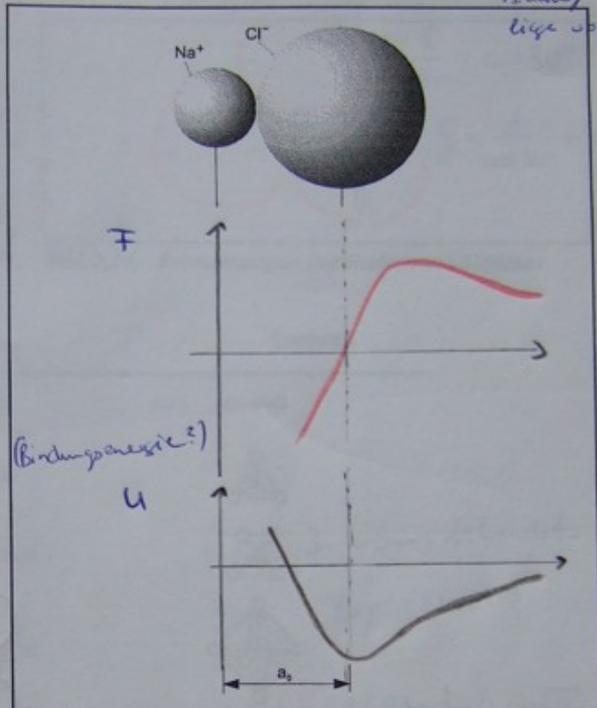


Bild 2.14: Vergleich der Bindungskraft- und der Bindungsenergiekurve

Die Ionenradien unterscheiden sich von den Atomradien.

Verlust eines Elektrons

→ gleichbleibende Kernladung zieht die verringerte Zahl von Elektronen stärker an

→ Radius schrumpft (und umgekehrt!) (s. Bild 2.15).

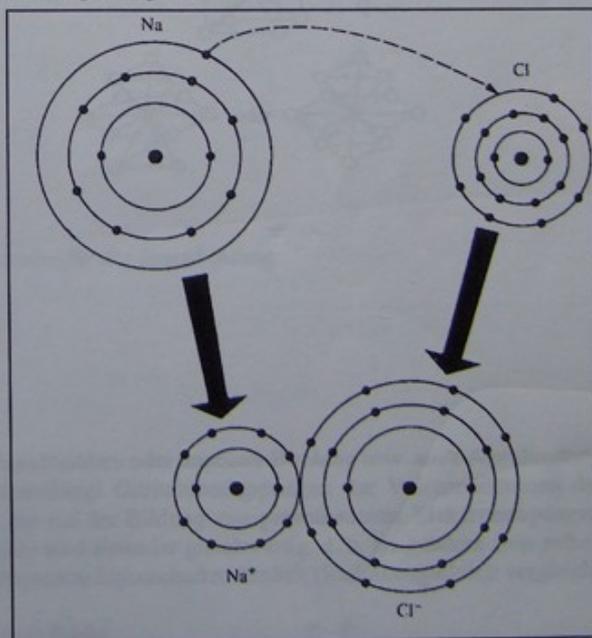


Bild 2.15: Veränderungen des Atomradius durch die Ionisation

c) Koordinationszahl KZ

KZ gibt an, wieviele Atome (bzw. Ionen) einem Atom (bzw. Ion) unmittelbar im gleichen Abstand benachbart sind. Mit Hilfe des Radienverhältnisses von  $r/R$  kann die Koordinationszahl bestimmt werden, da sich die Radien aufgrund der Abstoßungskräfte  $F_{ab}$  nicht überlappen dürfen. Berechnungsbeispiele s. Bild 2.16 und Bild 2.17.

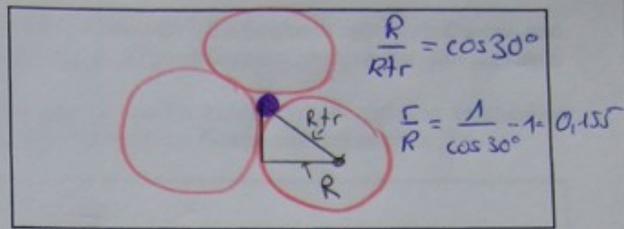


Bild 2.16: Berechnungen des Radienverhältnisses

KZ	$r/R$	Geometrie
2	$0 < \frac{r}{R} < 0,155$	
3	$0,155 \leq \frac{r}{R} < 0,225$	
4	$0,225 \leq \frac{r}{R} < 0,414$	<i>In Lösung behandelt Bsp. NaCl!</i>
6	$0,414 \leq \frac{r}{R} < 0,732$	$2(R+r) = 2R\sqrt{3}$ $\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$
8	$0,732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	oder

$4R = (R+r)\sqrt{2}$   
 $\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$

Bild 2.17: Koordinationszahlen für die Ionenbindung

## 2.4.2 Kovalente Bindung

### a) Prinzip

Kovalente Bindung ist gerichteter Natur (homöopolare oder unpolare Bindung bzw. auch Atombindung genannt). Beachte Unterschied zur Ionenbindung! Orbitalüberlappungen der Valenzelektronen der einzelnen Atome bewirken die Bindung, die auf der Bildung von **gemeinsamen Elektronenpaaren** beruht. Die beteiligten Atome (Nichtmetalle) sind einander gleichwertig, d. h. sie gehören zum selben Element (z.B.  $F_2$ ,  $N_2$ ) bzw. sind in ihren chemischen Eigenschaften ähnlich (Elektronegativität vergleichbar) (z.B.  $CS_2$ ).

Schreibweisen: jedes Elektron durch einen Punkt :F·F:  
 jedes Elektronenpaar durch einen Strich F - F  
 nur das bindende Elektronenpaar wird dargestellt F - F

Typische Vertreter sind die Kohlenwasserstoffe, bei denen neben Einfachbindungen auch Doppel- und Dreifachbindungen auftreten können, d. h. 2 bzw. 3 Valenzelektronen sind an der Bindung zum Nachbarkohlenstoffatom beteiligt.

Diese Fähigkeit ist von entscheidender Bedeutung für die Entstehung von komplexen verknäulten Strukturen, wie sie bei hochpolymeren Werkstoffen bzw. in der Biochemie vorkommen.

**Beispiele:**

Polymere: Feste kovalente Bindung zwischen C und H bzw. C-C durch Überlappung der Orbitale, aber geringe Anziehung zwischen den Ketten (s. Bild 2.18)

- ➔ geringe Festigkeit und niedrige Schmelzpunkte

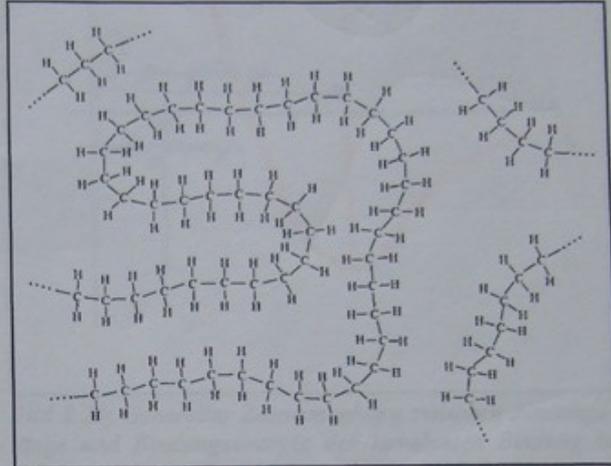


Bild 2.18: Struktur der Polyethylenkette

Diamant: Jedes C-Atom hat 4 Bindungen zu benachbarten C-Atomen;

- ➔ Ausbildung eines "Diamantgitters"
- ➔ hohe Härte und hoher Schmelzpunkt (s. Bild 2.19)

b) Koordinationszahlen

Beispiel Diamant:

$r/R = 1 \Rightarrow$  KZ = 12 würde für ungerichtete Bindung erwartet, aber KZ = 4 (s. Bild 2.19)

**Ursache:** C ist  $sp^3$  hybridisiert und geht mit seinen Valenzelektronen vier räumlich gerichtete Bindungen ein

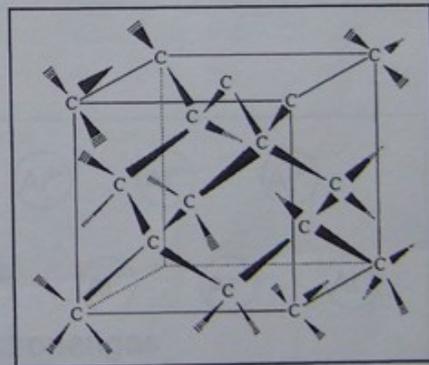


Bild 2.19: Dreidimensionales Diamantgitter

*keinsich*

Beispiel Silikate  $SiO_4^{4-}$ :

$$\frac{r_{Si^{4+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,039 \text{ nm}}{0,132 \text{ nm}} = 0,295 \Rightarrow \text{KZ} = 4 \quad (2.13)$$

Diese Koordinationszahl liegt tatsächlich in Silikaten vor. Sie besitzen sowohl kovalente Bindungsanteile (wie aufgrund der Stellung von Si unter C im Periodensystem zu erwarten) als auch ionische Bindungsanteile, die aus der unterschiedlichen Elektronegativität von Si und O resultieren.

Analog zur ionischen Bindung besteht eine Abhängigkeit von Energie zum Bindungsabstand. Je höher der Anteil der überlappten Orbitale ist, desto stärker ist die Bindungsenergie (s. Bild 2.20).

c) Bindungswinkel

Charakteristisch für die kovalente Bindung sind ferner Atomanordnungen in bestimmten Winkeln (Bindungswinkeln), die optimale Orbitalüberlappungen erlauben.

**Beispiel:**

Kohlenstofftetraeder von Methan

→ Bindungswinkel beträgt  $109,5^\circ$ .

Bei Mehrfachbindungen bzw. bei stark polaren Substituenten verkleinert sich der Winkel.

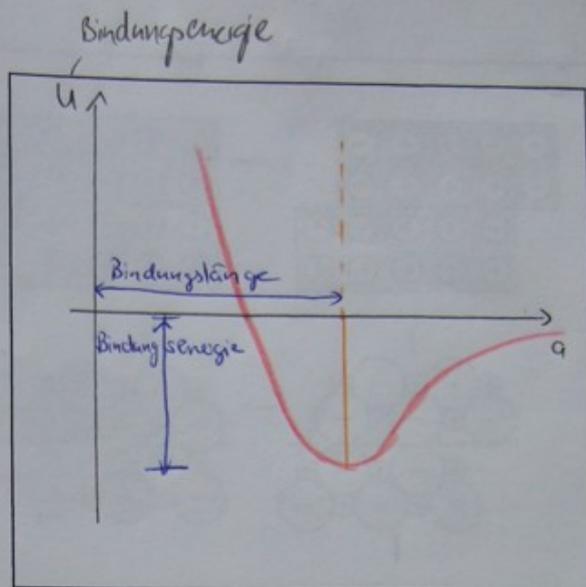


Bild 2.20: Genereller Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsenergie der kovalenten Bindung in Anlehnung an die Terminologie der Ionenbindung

### 2.4.3 Metallbindung

a) Prinzip

Dieser 3. Bindungstyp beruht auf der Aufteilung von Elektronen. Die Valenzelektronen sind delokalisiert an den Atomrümpfen, d. h. verteilen sich auf eine größere Anzahl von Nachbaratomen → ungerichteter Charakter der Bindung

**Modell:** Es existiert eine Elektronenwolke bzw. ein Elektronengas

- freie Beweglichkeit der Elektronen
- Grundlage der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit (s. Bild 2.21)

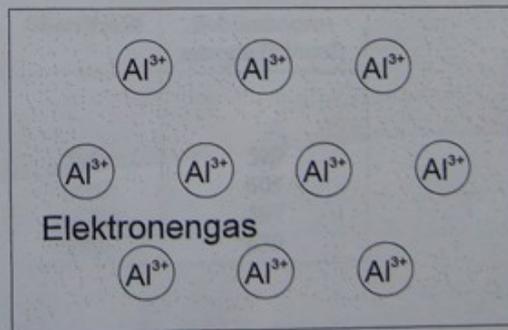


Bild 2.21: Schnitt durch einen Aluminiumkristall mit Atomrümpfen und Elektronengas

b) Koordinationszahl

KZ beträgt überwiegend 12 (kfz., hex. Metalle)

- hohe Packungsdichte aufgrund der ungerichteten Bindung möglich.

Jedoch KZ = 8 bei krz. Metallen.

c) Plastisches Verformungsvermögen

Bei Metallen bleiben beim Gleiten der Gitterebenen die Bindungskräfte erhalten  
 ⇒ hohes Verformungsvermögen.

Dagegen kommen bei Ionen-gittern gleichartig geladene Teilchen übereinander zu liegen  
 ⇒ Sprödebruch (s. Bild 2.22).

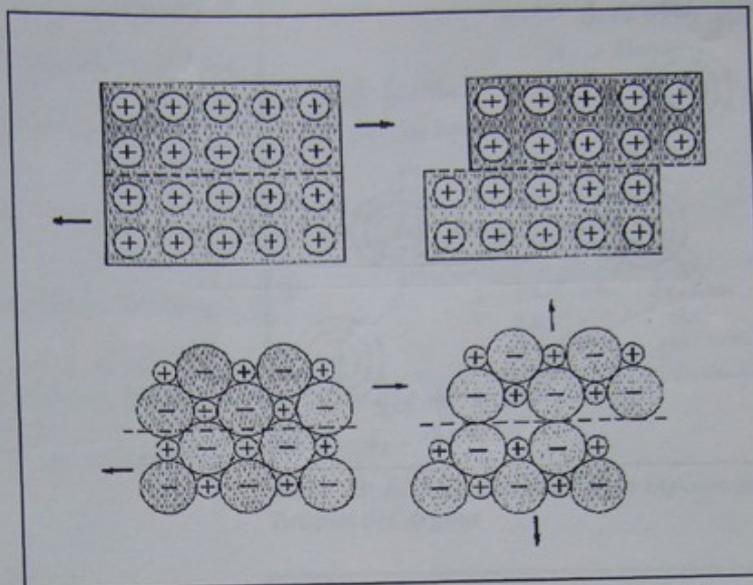


Bild 2.22: Vergleich der Gleitmechanismen von Metall- und Ionenbindungen

Die nicht direkt zugängliche Bindungsenergie kann aus der Sublimationsenergie (Übergang fest ⇒ gasförmig) abgeschätzt werden. Je höher die Sublimationsenergie, desto fester ist die Bindung.

Beispiel:

Metall	Sublimationsenergie [kJ/mol]	Metalloxid	Sublimationsenergie [kJ/mol]
Al	326		
Cu	338		
Fe	416	FeO	509
Mg	148	MgO	605
Ti	473	α-TiO	597
		TiO <sub>2</sub>	639

### 2.4.4 Sekundäre Bindungen

Die Bindungsenergie ist gering (wenige kJ/mol) gegenüber den Bindungsenergien, die durch ionische, kovalente oder metallische Bindung freigesetzt wird (200 - 700 kJ/mol)

**Mechanismus:** Anziehung von entgegengesetzten Ladungen, aber keine Übertragung von Elektronen wie bei der Ionenbindung bzw. Teilung von Elektronen wie bei der Atombindung  
 ⇒ physikalischer Bindungstyp

Es existieren 2 Hauptgruppen mit asymmetrischer Ladungsverteilung:

- **temporäre (induzierte) Dipole** (van der Waals'sche Bindung)
- **permanente Dipole** (Wasserstoffbrückenbindung)

a) Van der Waals'sche Bindung

Beispiel Argon:

Isoliertes Ar  $\Rightarrow$  perfekte sphärische Verteilung,

- bei Annäherung eines zweiten Ar-Atoms  $\Rightarrow$  induzierte Ladungsverteilung im Kern
- $\Rightarrow$  Größe der Dipole ist klein
- $\Rightarrow$  geringe Bindungsenergie, ca. 1 kJ/mol (s. Bild 2.23)

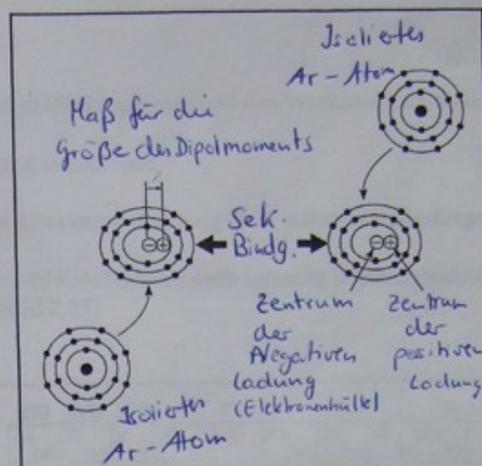


Bild 2.23: Bildung von induzierten Dipolen am Beispiel des Argons

b) Wasserstoffbrückenbindung

Beispiel Wasser:

Permanenter Dipol durch die Ladungsverschiebung vom Wasserstoff zum Sauerstoff vorhanden, da Wasserstoff aufgrund seiner kleineren Kernladung das gemeinsame Elektron weniger fest binden kann.

- $\Rightarrow$  H hat eine positive Partialladung, während O eine doppelt negative Partialladung trägt
- $\Rightarrow$  starker Dipol (s. Bild 2.24)

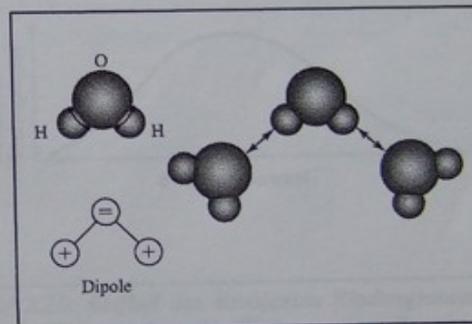


Bild 2.24: Permanenter Dipol des Wassers mit Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

Ausbildung von **Wasserstoffbrückenbindungen** mit Bindungsenergie von ca. 20 kJ/mol  $\Rightarrow$  Begründung für die Anomalie des Wassers

Aufgrund der Bindungstypen und -energien kann eine Aussage über die Eigenschaften eines Materials gemacht werden. Der Schmelzpunkt, der auf dem Aufbrechen von Bindungen beruht, ist ein guter Vergleichsparameter (s. untenstehende Tabelle)

Material	Bindungstyp	Schmelzpunkt ( $^{\circ}\text{C}$ )
NaCl	ionisch	801
C (Diamant)	kovalent	$\sim 3550$
$-(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ (Polyethylen)	kovalent und Wasserstoffbrückenbindung	$\sim 120$
Cu	metallisch	1083,4
Ar	induzierter Dipol	-189
$\text{H}_2\text{O}$	Wasserstoffbrückenbindung	0

Bei Polyethylen gibt es aufgrund der unterschiedlichen Kettenlängen keinen exakten Schmelzpunkt, sondern einen Schmelzbereich.

## 2.4.5 Bindungstetraeder

**Problem:** Welcher Zusammenhang besteht zwischen den Bindungstypen und den Werkstoffhauptkategorien?

- Antwort:**
- Metalle sind eindeutig der Metallbindung zugeordnet;
  - Halbleiter sind kovalent gebunden;
  - bei Kunststoffen finden sich neben der kovalenten Bindung auch sekundäre Bindungsanteile;
  - Keramiken und Glas besitzen meist sowohl kovalente als auch ionische Bindungsanteile
- ➔ Darstellung im Bindungstetraeder (s. Bild 2.25)

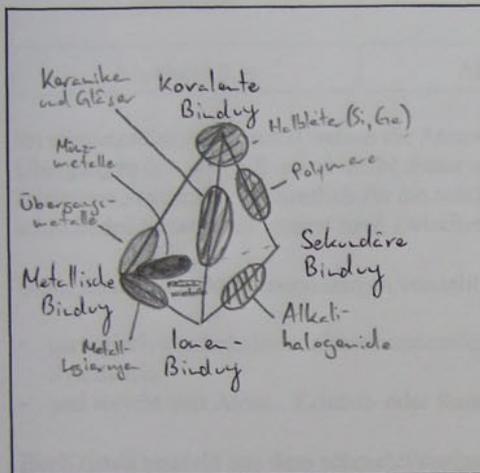


Bild 2.25: Vergleich der Bindungstypen mit den Werkstoffen im Bindungstetraeder

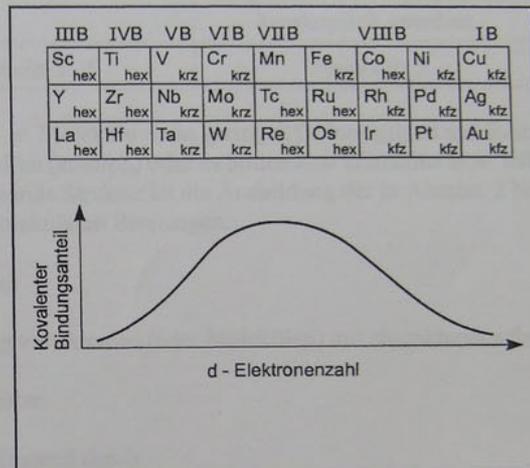


Bild 2.26: Einfluß des kovalenten Bindungsanteils auf die Gitterstruktur der Übergangsmetalle

Bei den Übergangsmetallen (Elemente der Gruppen IIIB bis VIII B im PSE) treten aufgrund nicht aufgefüllter d-Elektronenschalen zu den metallischen noch kovalente Bindungsanteile hinzu. Diese werden relativ groß bei den Vb- und VIB-Metallen (s. Bild 2.26).

Folgen sind

- hohe Schmelztemperaturen,
- große Elastizitätsmoduln,
- geringe Leitfähigkeit,
- sprödes Verhalten.

Ferner fördert wachsender kovalenter Bindungsanteil den Übergang vom kubisch-flächenzentrierten (kfg.) über das hexagonal-dichtest-gepackte (hex.) zum kubisch-raumzentrierten (krz.) Gitter (s. Bild 2.26).

### 3 Kristalline Festkörperstrukturen

#### 3.1 Grundsätzliches zum Aufbau von Festkörpern

Festkörper		
kristallin z. B. Metalle	teilkristallin z. B. bestimmte Thermoplaste	amorph z. B. Gläser
Geometrie regelmäßig in mikro- und makroskopischen Bereichen	teils - teils	geometrisch unregelmäßige Atomanordnungen im mikroskopischen Bereichen, submikroskopisch geordnet
Abschnitt 3, 4	Abschnitt 3, 5	Abschnitt 5

Im schmelzflüssigen Zustand weisen die Atome bzw. Moleküle einen geringen Ordnungsgrad auf. Beim Übergang in den festen Zustand bleibt dieser erhalten (amorph) oder es bilden sich kristalline bzw. teilkristalline Strukturen. Wesentlich für die resultierende Struktur ist die Ausbildung der in Abschn. 2 beschriebenen zwischenatomaren bzw. zwischenmolekularen Bindungen.

Unter kristallinen Atomanordnungen versteht man

- periodisch wiederkehrende Aneinanderreihung von Atomen (oder Molekülen) mit charakteristischer Symmetrie
- und spricht von Atom-, Kristall- oder Raumgitter.

Ein Kristall entsteht aus dem schmelzflüssigen Zustand durch

#### Keimbildung und Keimwachstum.

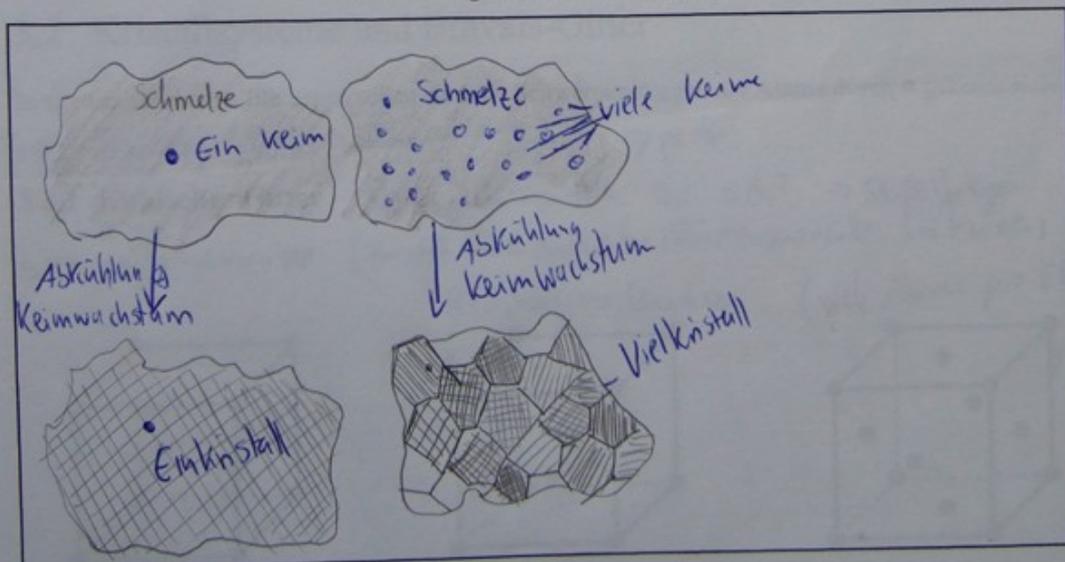


Bild 3.1: Entstehung von Ein- und Vielkristallen

Charakterisierung der Kristalle durch die kleinste Struktureinheit, die **Elementarzelle**.

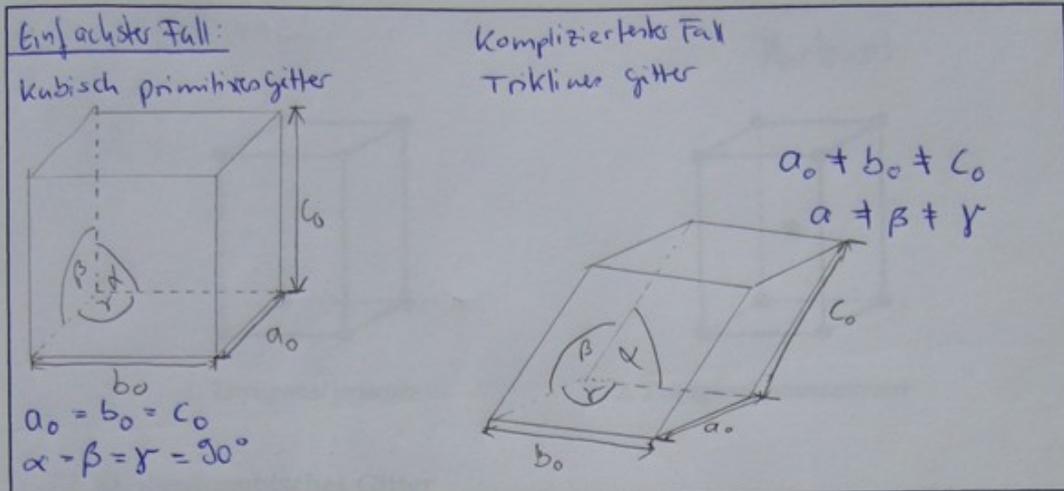


Bild 3.2: Beispiele für Elementarzellen

Gesamtheit aller denkbaren Atomanordnungen besteht aus

**7 Kristallsystemen** mit insgesamt **14 Gittertypen**  
→ auch **Bravais-Gitter** genannt

Zunächst Betrachtung idealer Kristallstrukturen, dann Diskussion wichtiger Gitterstörungen

**Merke:** Reale Kristalle sind stets störungsbehaftet, nie ideal.

### 3.2 Kristallsysteme und Bravais-Gitter

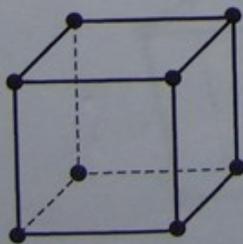
In allen angegebenen Elementarzellen sind die Schwerpunktlagen der Atome durch • gekennzeichnet.

Frage: 3 wichtige Gitter? Welche sind dichtest gepackt?

#### 3.2.1 Kubisches Gitter

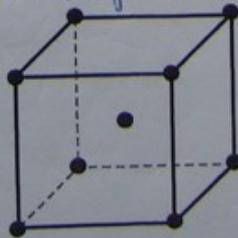
$a_0 = b_0 = c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Wohin untersuchen sie sich? → Stapelfolge  
(Kubisch raumzentriert / flächenzentriert skizzieren)



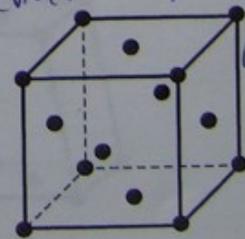
1. Kubisch primitiv

Feit, Wolfram, Vanadium



2. Kubisch raumzentriert (innenzentriert)

(Viele Atome pro Elementarzelle)?  
(4) Stück



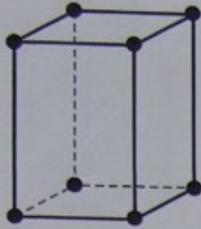
3. Kubisch flächenzentriert  
eine der beiden dicht gepacktesten

### 3.2.2 Tetragonales Gitter

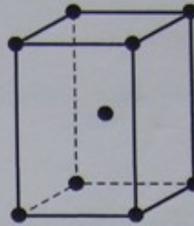
$$a_0 = b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

unwichtig

entsteht bei Härte  
wichtig <sup>von</sup> Stahl  
Martensit



1. Tetragonal primitiv

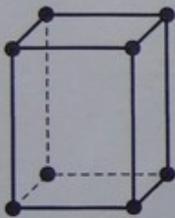


2. Tetragonal raumzentriert

### 3.2.3 Orthorhombisches Gitter

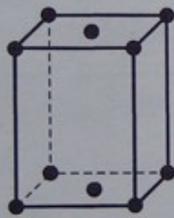
$$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

1. Orthorhombisch



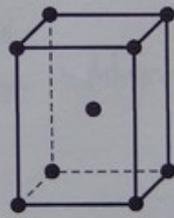
primitiv

2. Orthorhombisch



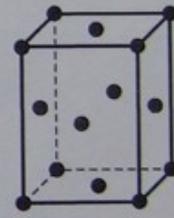
basiszentriert

3. Orthorhombisch



raumzentriert

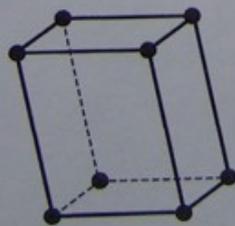
4. Orthorhombisch



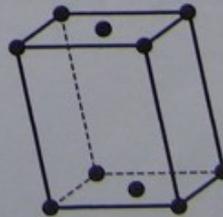
flächenzentriert

### 3.2.4 Monoklines Gitter

$$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$$



1. Monoklin primitiv



2. Monoklin basiszentriert

Klausurwissen:

- 3 wichtigste Gitter:
- Bsp. kompliziertes Gitter?

### 3.2.5 Triklines Gitter

$$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

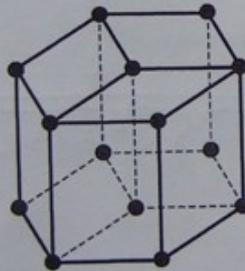
*kompliziertes*



### 3.2.6 Hexagonales Gitter

$$a_0 = b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Magnesium  
 $\alpha$ -Titan



← A-lage  
← B-lage nicht gegenüber  
← A-lage

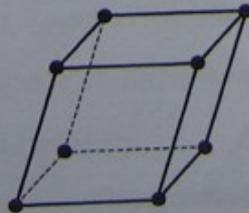
3 Elementarzellen

### 3.2.7 Rhomboedrisches Gitter

$$a_0 = b_0 = c_0, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Wichtig

damit kann man  
andere Gitter aufweise



3.2.8 Bezeichnung der 14 Bravais-Gitter nach Pearson ) nicht auswendig lernen:

kubisch	primitiv	cP	$\alpha$ -Polonium, $\beta$ -Mangan
	flächenzentriert	cF	Kupfer, Gold, Blei Aluminium, Kohlenstoff (Diamant), $\gamma$ -Eisen
	raumzentriert	cI	$\alpha$ -Eisen, Molybdän, Tantal, Vanadium, Wolfram
tetragonal	primitiv	tP	Bor, $\beta$ -Uran, $\beta$ -Neptunium
	basiszentriert	tI	$\beta$ -Zinn, Indium, Protactinium
orthorhombisch	primitiv	oP	$\alpha$ -Neptunium
	basiszentriert	oC	Gallium, Phosphor (schwarz)
	flächenzentriert	oF	$\gamma$ -Plutonium, Schwefel
	raumzentriert	oI	$S_2Si$ , $CeCu_2$ , $B_4Ta_3$ , $Al_4U$ , $Ga_2Mg_5$ , $Nb_6Sn_5$
monoklin	primitiv	mP	$\alpha$ -Selen, $\beta$ -Selen, Schwefel, $\alpha$ -Plutonium
	basiszentriert	mC	$\beta$ -Plutonium
triklin	primitiv	aP	HgK, $ReSe_2$ , $\delta-Al_{11}Mn_4$ , $Fe_7Se_8$ , $Al_4Re$
hexagonal	primitiv	hP	$\alpha$ -Lanthan
rhomboedrisch	primitiv	rP	Antimon, Arsen, Wismut, Quecksilber

### 3.3 Gitterrichtungen und Gitterebenen

#### 3.3.1 Bezeichnung von Gitterrichtungen

- Gitterrichtungen  $\Rightarrow$  mit Atomen belegte Gittergerade  
 Bezeichnung  $\Rightarrow$  international einheitlich durch sog. Richtungsindizes  
 Beschreibung  $\Rightarrow$  mit Hilfe von Gittervektoren, die vom Ursprung bis zum Schwerpunkt eines beliebigen Atoms reichen.

Erläuterung anhand eines orthorhombischen Gitters

- $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  Einheitsvektoren
- $a_0, b_0, c_0$  Elementarzellenabmessungen

$$\vec{r} = u' \cdot a_0 \cdot \vec{i} + v' \cdot b_0 \cdot \vec{j} + w' \cdot c_0 \cdot \vec{k}$$

$$= p [u \cdot a_0 \cdot \vec{i} + v \cdot b_0 \cdot \vec{j} + w \cdot c_0 \cdot \vec{k}]$$

wobei p so, daß u, v, w teilerfremd und ganzzahlig

- Gitterrichtung durch [uvw] eindeutig festgelegt

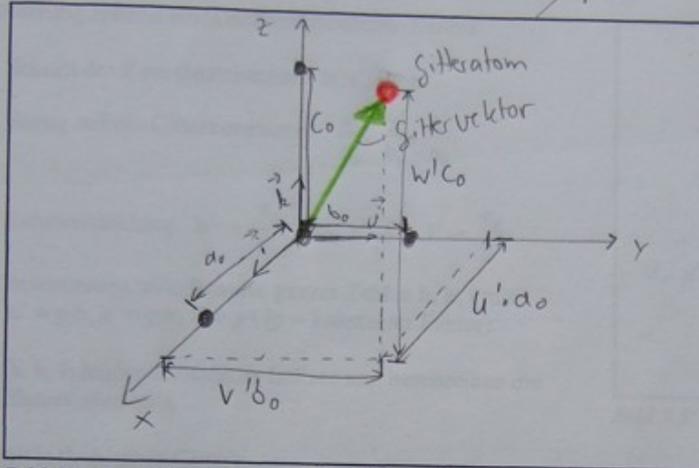
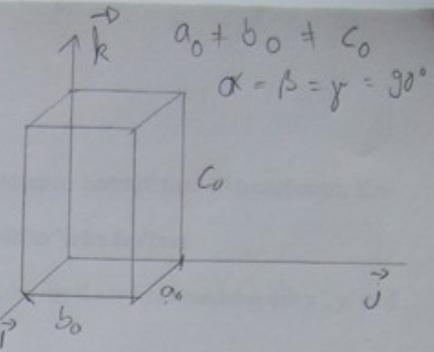


Bild 3.3: Bezeichnungen von Gitterrichtungen

Beispiele:

- |                                    |                        |                                   |                     |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 1) $u' = v' = w' = 1:$             | $\rightarrow p = 1$    | $\rightarrow u = v = w = 1$       | $\rightarrow [111]$ |
| 2) $u' = 2, v' = 1, w' = 0:$       | $\rightarrow p = 1$    | $\rightarrow u = 2, v = 1, w = 0$ | $\rightarrow [210]$ |
| 3) $u' = 1/3, v' = 3/4, w' = 1/2:$ | $\rightarrow p = 1/12$ | $\rightarrow u = 4, v = 9, w = 6$ | $\rightarrow [496]$ |

Merke:

- Negative Indizes werden durch Überstreichen gekennzeichnet, z. B.  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ .
- Richtungen gleichen Typs sind kristallographisch gleichwertig und werden in ihrer Gesamtheit durch spitze Klammern gekennzeichnet, z. B. Würfelkanten  $\{100\}, \{010\}, \{001\}$  etc. entspricht  $\langle 100 \rangle$ .
- Es gelten die Regeln der Vektorrechnung.

$$r = |\vec{r}| = p \cdot a_0 \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

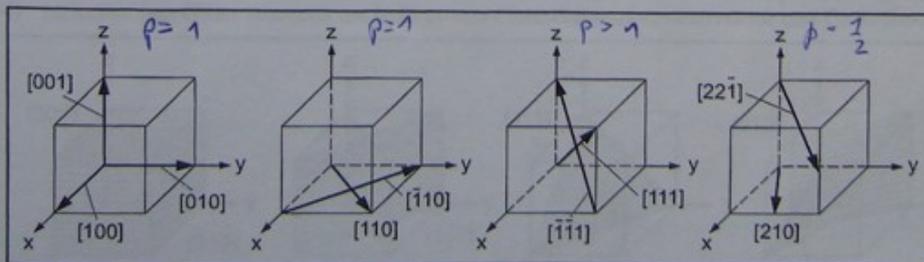


Bild 3.4: Wichtige Richtungen im kubischen Gitter

Addition zweier Vektoren:

$$\vec{r}_1 = p_1 a_0 [u_1 v_1 w_1]$$

$$\vec{r}_2 = p_2 a_0 [u_2 v_2 w_2]$$

$$\vec{r}_1 + \vec{r}_2 = a_0 [(p_1 u_1 + p_2 u_2) (p_1 v_1 + p_2 v_2) (p_1 w_1 + p_2 w_2)]$$

### 3.3.2 Bezeichnung von Gitterebenen

Gitterebenen  $\Rightarrow$  durch das Gitter legbare Ebenen, die mit Atomen besetzt sind (Atomebenen, Kristallebenen, Netzebenen)

Bezeichnung  $\Rightarrow$  international einheitlich durch sogenannte **Miller'sche Indizes**

Ziel  $\Rightarrow$  eindeutige Kennzeichnung einer Gitterebene, die die Koordinatenachsen mit  $x'$ ,  $y'$  und  $z'$  schneidet

Erläuterung anhand eines orthorhombischen Gitters

- Schnitt der Koordinatenachsen in  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$
- Bezug auf die Gitterkonstanten  $\frac{x'}{a_0}$ ,  $\frac{y'}{b_0}$ ,  $\frac{z'}{c_0}$
- Kehrwertbildung  $h' = \frac{a_0}{x'}$ ,  $k' = \frac{b_0}{y'}$ ,  $l' = \frac{c_0}{z'}$
- Bestimmung teilerfreier ganzer Zahlen  $h$ ,  $k$ ,  $l$  mit  $h' = p \cdot h$ ,  $k' = p \cdot k$ ,  $l' = p \cdot l$  ( $p = \text{konstanter Faktor}$ )
- $(h, k, l)$  heißen Millersche Indizes und beschreiben die Ebenen eindeutig

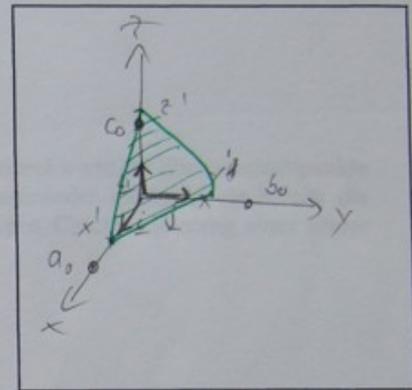


Bild 3.5: Bezeichnung von Gitterebenen

Beispiele (kubisches Gitter):

1)  $x' = 1/3 a_0$ ,  $y' = 1/2 b_0$ ,  $z' = 1/4 c_0$ :  $\rightarrow p = 12$   $\rightarrow h = 3, k = 2, l = 4$   $\rightarrow (324)$

2)  $x' = 1/2 a_0$ ,  $y' = 1 b_0$ ,  $z' = \infty$ :  $\rightarrow p = 2$   $\rightarrow h = 2, k = 1, l = 0$   $\rightarrow (210)$

3)  $x' = 1 a_0$ ,  $y' = 2 b_0$ ,  $z' = \infty$ :  $\rightarrow p = 2$   $\rightarrow h = 2, k = 1, l = 0$   $\rightarrow (210)$

$\Rightarrow$  parallele Ebenen besitzen gleiche Indizierung

$\Rightarrow$  Ebenen parallel zu einer der Achsen besitzen an deren Stelle einen Achsenabschnitt  $\infty$ , folglich den Index 0

Merke:

- 1) Negative Achsenabschnitte führen zu negativen Indizes, die durch Überstreichen der jeweiligen Zahlen angegeben werden, also  $(\bar{1}20)$ ,
- 2) Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Ebenen werden in geschweifte Klammern zusammengefasst z. B.  $\{100\}$  = alle Ebenen vom Typ (100) (Würfelflächen),
- 3) enthält die Ebene eine oder mehrere Koordinatenachsen, so wird eine zu ihr parallele Ebene indiziert,
- 4) im kubischen Gitter stimmen die Indizes von Gitterebennormalenvektor und Gitterebene überein.

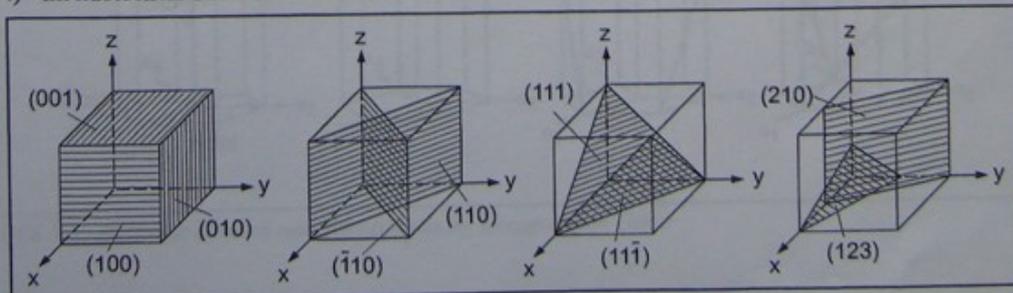


Bild 3.6: Wichtige Ebenen im kubischen Gitter

Hex-Gitter wird geprüft

### 3.3.3 Wichtige Richtungen und Ebenen im hexagonalen Gitter

Bei hexagonalen Kristallen wird üblicherweise für die Gitterrichtungen und Gitterebenen ein Bezeichnungssystem mit vier Indizierungen  $u^*$ ,  $v^*$ ,  $t^*$  und  $w^*$  bzw.  $h^*$ ,  $k^*$ ,  $i^*$  und  $l^*$  benutzt. Dadurch kommt die Symmetrie des Gitters besser zur Geltung.

Bei der Richtungsindizierung sind die Indizes die teilerfremden Vektorkomponenten längs der Achsen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und  $c$ . Mit vier Komponenten sind die Richtungen überbestimmt. Deshalb gilt für Richtungsindizes der koplanaren Komponenten

$$\begin{aligned} u^* &= (2u - v)/3, \\ v^* &= (2v - u)/3, \\ t^* &= -(u + v)/3, \\ w^* &= w \end{aligned}$$

Bei der Ebenenindizierung sind die Indizes die teilerfremden Reziprokwerte der Ebenenschnittpunkte mit den Achsen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und  $c$ . Die vier Indizes sind voneinander abhängig, da bereits die Schnittpunkte mit drei nicht koplanaren Achsen zur eindeutigen Charakterisierung einer Ebene ausreichen. Deshalb muß die Nebenbedingung

$$h^* + k^* = -i^*$$

erfüllt sein.

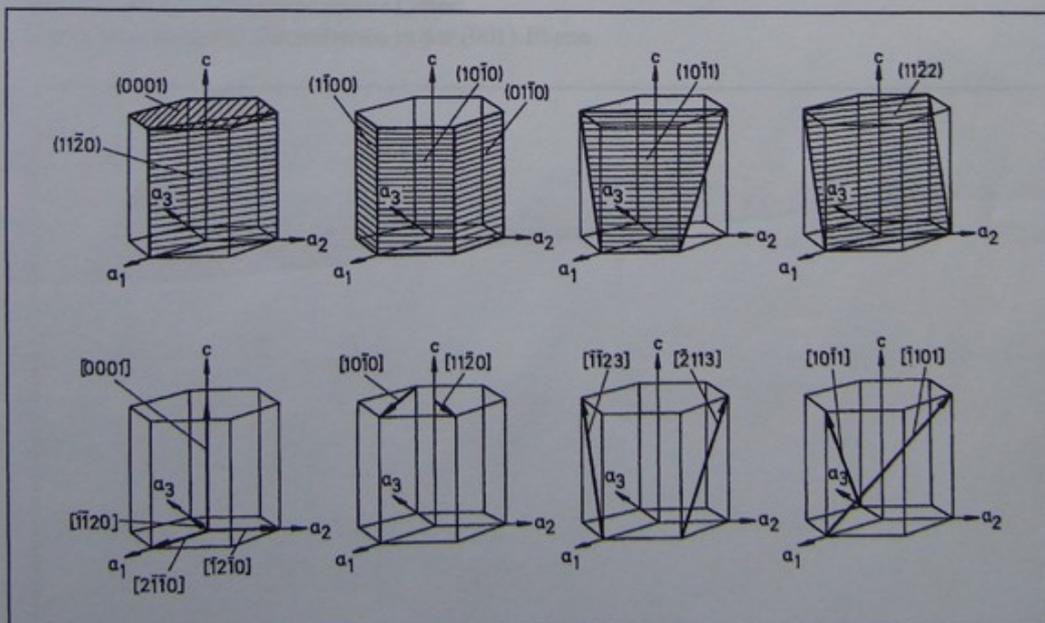


Bild 3.7: Wichtige Ebenen und Richtungen im hexagonalen Gitter

### 3.3.4 Zusammenhang zwischen Netzebenenabständen, Gitterkonstanten und Miller'schen Indizes

Netzebenenabstand = Abstand zweier benachbarter, paralleler Gitterebenen.

a) Orthorhombisches Gitter 
$$\frac{1}{D^2} = \left(\frac{h}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_0}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_0}\right)^2.$$

b) Tetragonales Gitter 
$$\frac{1}{D^2} = \left(\frac{h}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_0}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_0}\right)^2.$$

c) Kubisches Gitter 
$$\frac{1}{D^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}.$$

d) Hexagonales Gitter 
$$\frac{1}{D^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2} + \left(\frac{l}{c_0}\right)^2.$$

### 3.3.5 Netzebenenabstand und Belegungsdichte

Die Gitterebenen mit der niedrigsten Indizierung besitzen den größten Gitterabstand und die größte atomare Belegungsdichte!

Beispiele für das kubisch-primitive Gitter:

Spuren verschiedener Gitterebenen in der (001)-Ebene

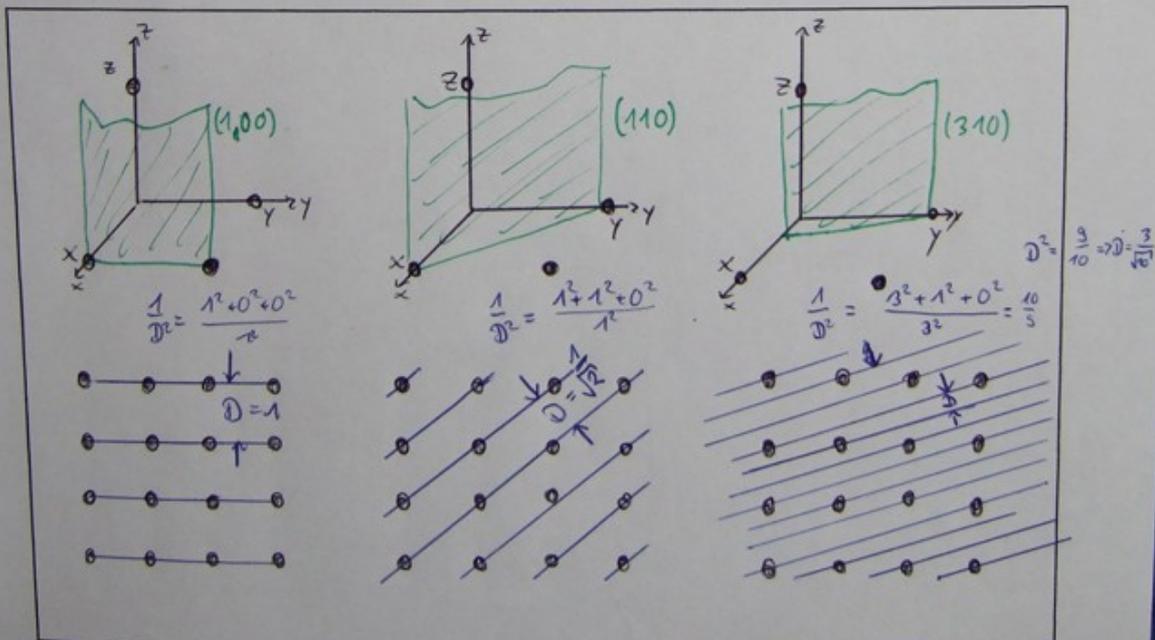


Bild 3.8: Spuren verschiedener Gitterebenen in der (001)-Ebene des kubisch-primitiven Gitters

## 3.4 Metallische Strukturen

### 3.4.1 Die häufigsten Gittertypen

Ca. 75 % aller Elemente sind Metalle,  
ca. 90 % der Metalle kristallisieren im kfz, krz oder hex Gitter. Einige Beispiele zeigt die nachstehende Tabelle.

kfz	krz	hex
$\gamma$ -Fe (> 911 °C)	$\alpha$ -Fe (< 911 °C)	Mg
Al	Cr	Ti
Cu	Mo	Co
Ni	W	Zn
Ag	Nb	Cd
Au	Ta	Zr

Im folgenden wird als Beispiel das **kfz Gitter** ausführlich behandelt.

### 3.4.2 Merkmale des kfz Gitters

#### a) Elementarzelle

Kleinste Struktureinheit des Gitters

Beispiele:

$$\text{Cu: } a_0 = 3,608 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Al: } a_0 = 4,041 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Ni: } a_0 = 3,562 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

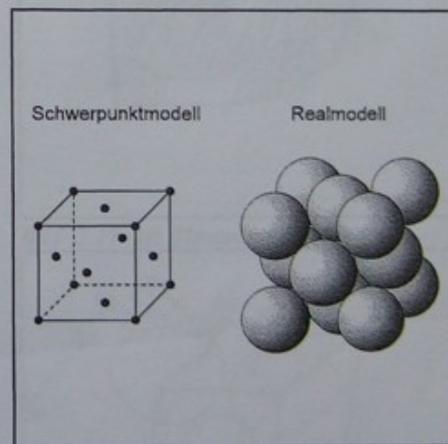


Bild 3.9: Real- und Schwerpunktmodell der kfz Elementarzelle

b) Koordinationszahl

- Zahl der nächsten, gleichweit entfernten Nachbaratome
- drei {100}-Ebenen mit je vier Atomen  
im Abstand  $\frac{\sqrt{2}}{2} a_0$
- somit  $KZ^{kfz} = 12$

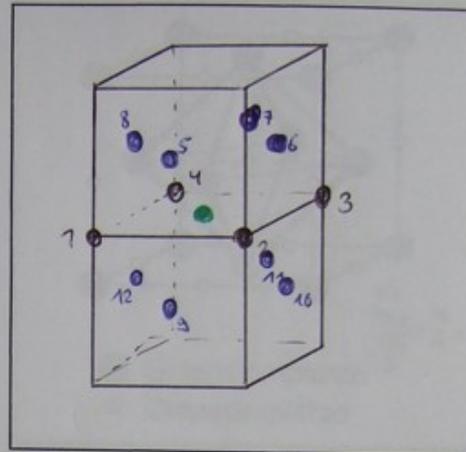


Bild 3.10: Koordinationszahl im kfz Gitter

c) Zahl der Atome je Elementarzelle

- 8 Eckatome gehören jeweils zu 8 Elementarzellen, d. h. ein Eckatom nur zu 1/8 zur betrachteten Elementarzelle
- 6 Flächenmittenatome gehören zu 2 Elementarzellen, d. h. ein Flächenmittenatom nur zu 1/2 zur betrachteten Elementarzelle
- somit  $n^{kfz} = 8/8 + 6/2 = 4$

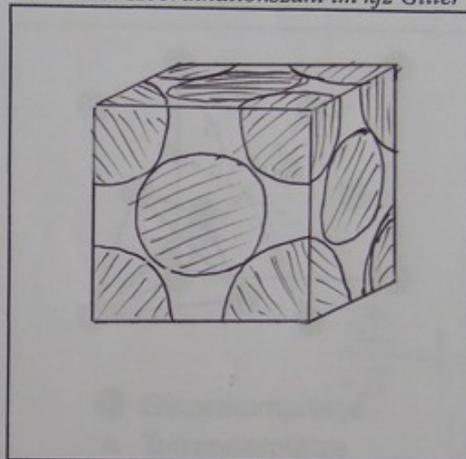


Bild 3.11: kfz Elementarzelle

d) Raumerfüllung

- Von als starre Kugeln gedachten Atomen eingenommenes Volumen im Verhältnis zum Elementarzellenvolumen

$$RE = \frac{n^{kfz} V^{kfz}}{V^{EZ}} \cdot 100 \%$$

mit

$$n^{kfz} = 4$$

$$V^{EZ} = a_0^3$$

$$V^{kfz} = \frac{4}{3} \pi \left( r_{Atom} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a_0}{4} \sqrt{2} \right)^3 = \frac{\pi \sqrt{2}}{24} a_0^3$$

- $RE = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \hat{=} 74 \%$
- dichteste Anordnung starrer gleichgroßer Kugeln  
⇒ dichteste Kugelpackung

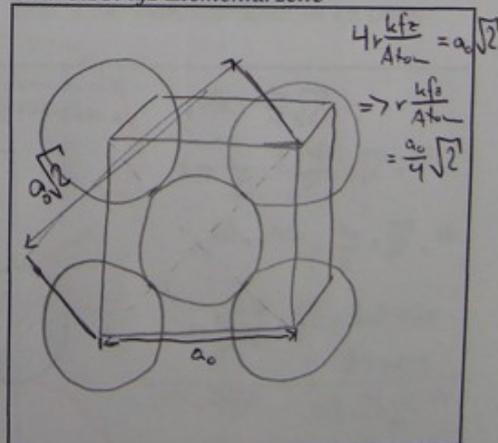


Bild 3.12: Zusammenhang zwischen {100}-Ebene, Atomradius und Gitterkonstante

e) Gitterlücken

- kfz Gitter lässt sich aus regulären Oktaedern und Tetraedern aufbauen. In deren Zentrum befindet sich jeweils eine Gitterlücke, die als Oktaeder-, bzw. Tetraederlücke bezeichnet wird.

**Oktaederlücke**

- im Würfelzentrum und auf den Würfelkantenmitten gelegen
- letztere gehören zu vier Elementarzellen

$$n_{\text{Okt}}^{\text{kfz}} = 1 + \frac{12}{4} = 4$$

*n<sub>Okt</sub><sup>kfz</sup> = 4*

$$\frac{n_{\text{Okt}}^{\text{kfz}}}{n_{\text{kfz}}^{\text{kfz}}} = \frac{4}{4} = 1$$

- Platzangebot  $a_0 = 2r_{\text{Okt}}^{\text{kfz}} + 2r_{\text{Atom}}^{\text{kfz}}$

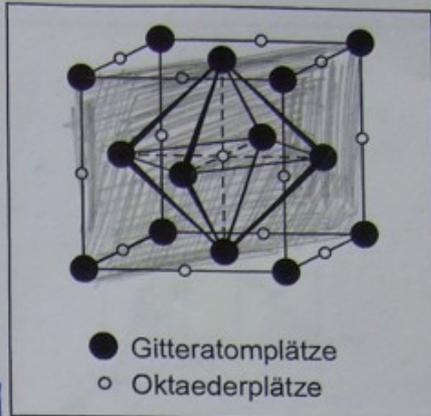


Bild 3.13: Oktaederlücke im kfz Gitter

(Aus Betrachtung einer Würfelkante im {110}-Ebenenschnitt der Elementarzelle im Realmodell, vgl. Bild 3.15)

**Tetraederlücke**

- auf Raumdiagonalen mittig zwischen Eckatom und innenzentrierter Oktaederlücke gelegen

$$n_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}} = 8$$

*n<sub>Tetra</sub><sup>kfz</sup> = 8*

$$\frac{n_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}}}{n_{\text{kfz}}^{\text{kfz}}} = \frac{8}{4} = 2$$

*Tetraederlücke 4 Hüllkanten*

- Platzangebot  $\frac{\sqrt{3}}{4} a_0 = r_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}} + r_{\text{Atom}}^{\text{kfz}}$

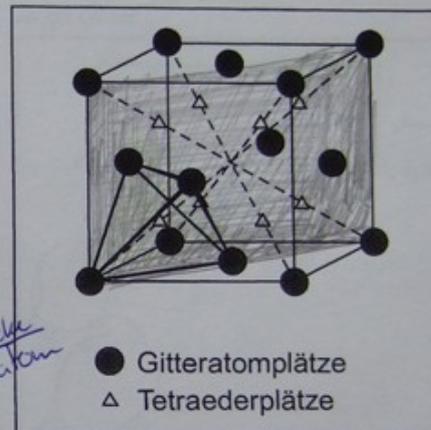


Bild 3.14: Tetraederlücke im kfz Gitter

(aus Betrachtung einer Raumdiagonalen im {110}-Ebenenschnitt der Elementarzelle im Realmodell, vgl. Bild 3.15)

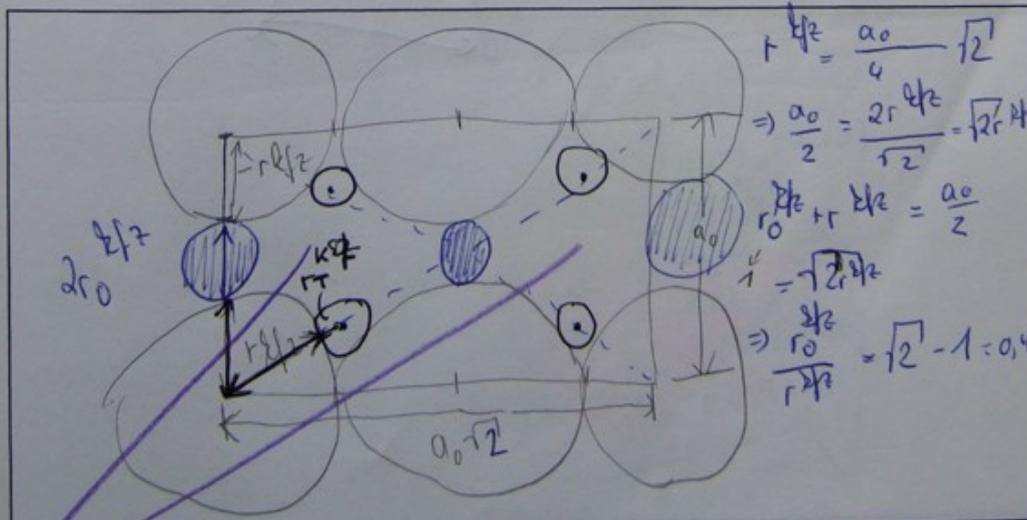


Bild 3.15: Zum Platzangebot in der Oktaeder- und Tetraederlücke des kfz Gitters

Hier berühren sich Atome aus der vorderen und der hinteren liegenden Ebene

○ Tetraederlücke

$$r_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}} = \frac{a_0}{4} \sqrt{2}$$

$$\Rightarrow \frac{a_0}{4} \sqrt{3} = \sqrt{\frac{3}{2}} r_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}}$$

$$\frac{r_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}}}{r_{\text{Atom}}^{\text{kfz}}} + \frac{r_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}}}{r_{\text{Atom}}^{\text{kfz}}} = \frac{a_0}{4} \sqrt{3} = \sqrt{\frac{3}{2}} r_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}}$$

$$\frac{r_{\text{Tetra}}^{\text{kfz}}}{r_{\text{Atom}}^{\text{kfz}}} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$$

f) Stapelfolge

Gleichwertig zur Betrachtung der Elementarzellen ist die Betrachtung der Stapelfolge bestimmter Gitterebenen, z. B. der dichtest gepackten Ebenen

Beispiel:  $\{111\}$ -Ebenen, sog. Oktaederebenen des kfz Gitters

- Stapelfolge der  $\{111\}$ -Ebenen ist ABCABCABC... (Dreischichtfolge)
- d. h. in jeder vierten Ebene liegen die Atome exakt übereinander

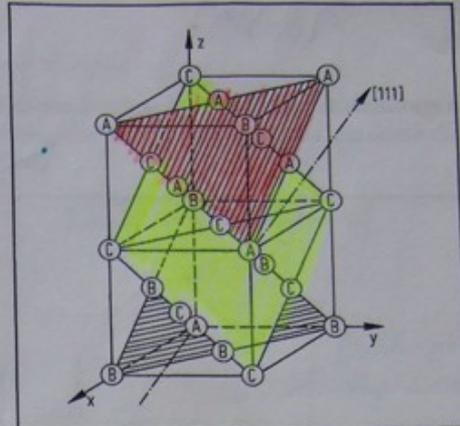
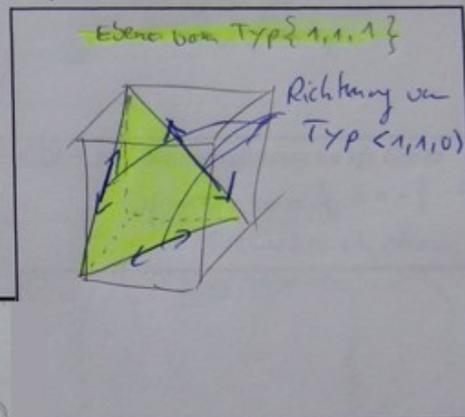


Bild 3.16: Stapelfolge der  $\{111\}$ -Ebenen im kfz Gitter

g) Dichtest gepackte Ebenen und Richtungen

- $\{111\}$ -Ebenen besitzen die größte Belegungsdichte mit Atomen, sind also dichtest gepackt. Sie werden wegen der geringen atomaren Rauigkeit bei plastischer Verformung zur **Gleitebene**
- $\langle 110 \rangle$ -Richtungen besitzen größte Belegungsdichte mit Atomen, sind also ebenfalls dichtest gepackt. Bei plastischer Verformung werden sie zu **Gleitrichtungen**



Zu 3.17

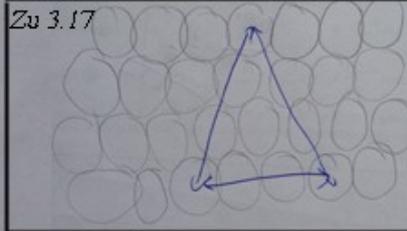


Bild 3.17:  $\{111\}$ -Ebenen und  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen im kfz Gitter

h) Gleitsysteme

- Kombination von  
→ Gleitebene und  
→ Gleitrichtung  
wird **Gleitsystem** genannt. Das kfz Gitter besitzt also Gleitsysteme vom Typ  $\{111\}\langle 110 \rangle$
- Anzahl der Gleitsysteme:  
4 Gleitebenen mit 3 Gleitrichtungen  
→ 12 Gleitsysteme

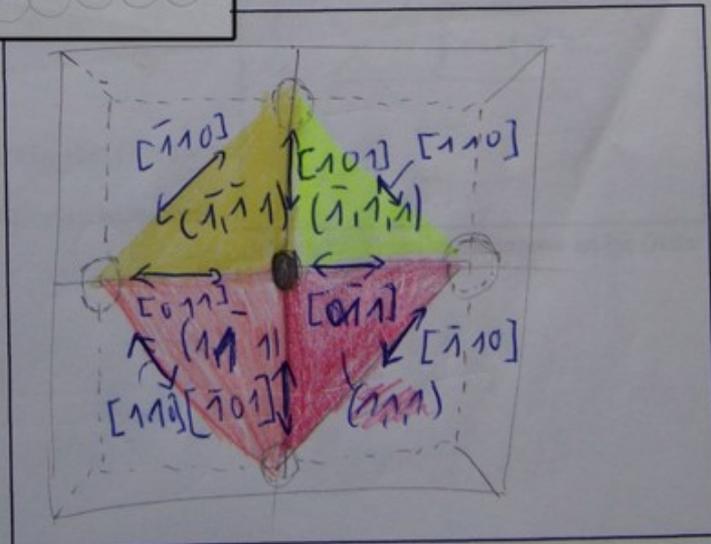


Bild 3.18: Gleitsysteme im kfz Gitter

i) Zwillingsysteme

In Zwillingsgleitebenen (ZGE) können Atome um definierte Beträge in Zwillingsgleitrichtungen (ZGR) verschoben werden, so daß zueinander spiegelsymmetrische Kristallteile entstehen, die durch die Zwillings Ebenen (ZGE) als Symmetrieebenen getrennt sind.

- ZGE:  $\{111\}$ , ZGR:  $\langle 112 \rangle$ , ZE:  $\{110\}$
- Kombination von
  - ZGE
  - ZGR
 wird Zwillingsystem genannt. Im kfz Gitter treten also Zwillingsysteme vom Typ  $\{111\}\langle 112 \rangle$  auf
- Anzahl der Zwillingsysteme:
  - 4 ZGE und 3 ZGR
  - 12 Zwillingsysteme

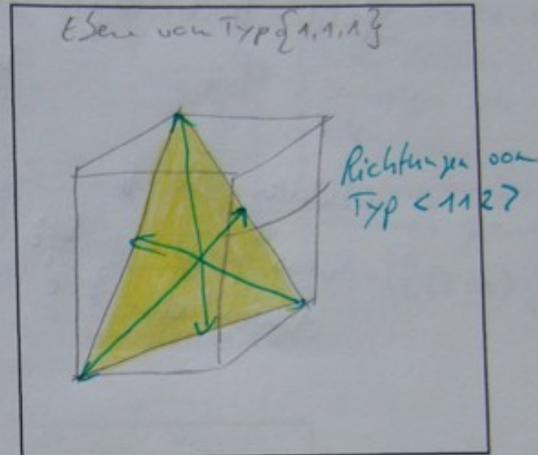


Bild 3.19: Zwillingsysteme im kfz Gitter

j) Trennbruchsysteme

Bestehen aus Gitterebenen, die unter der Wirkung von Normalkräften am leichtesten aufreißen.

- Trennbruchebenen (Spaltebenen) sind  $\{111\}$ -Ebenen
- Trennbruchrichtungen sind senkrecht dazu stehende  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen
- Somit Trennbruchsysteme vom Typ  $\{111\}\langle 111 \rangle$
- Aber: Wird sehr selten bei kfz Metallen beobachtet.

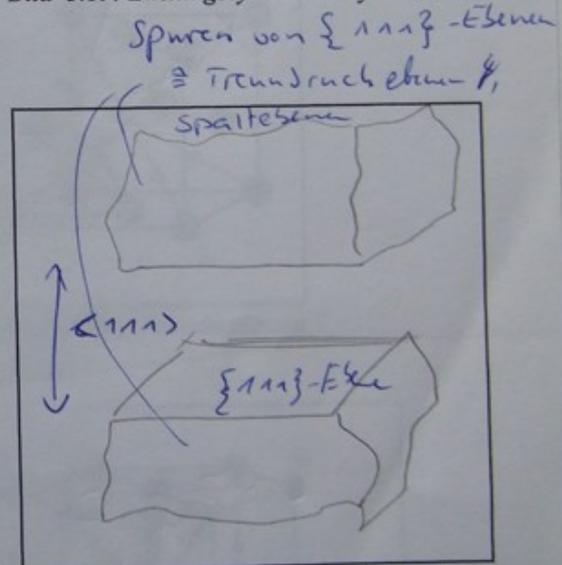
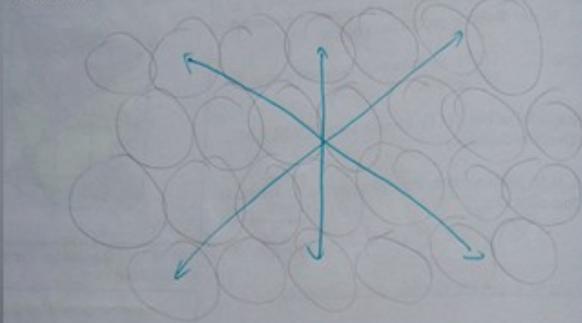


Bild 3.20: Trennbruchsysteme im kfz Gitter

Zu 3.19

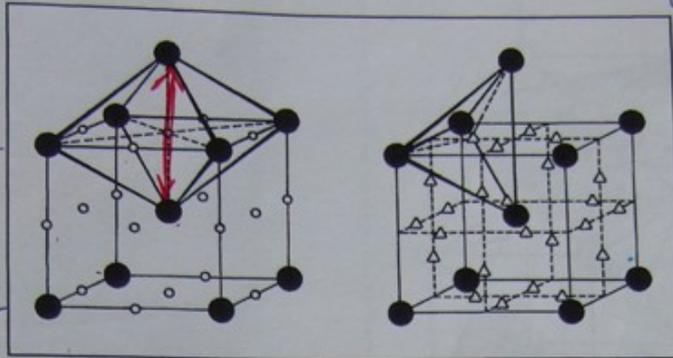


### 3.4.3 Vergleich der wichtigsten Gittertypen

#### a) Gitteratom- und Gitterlückenplätze

Kein regulärer  
Oktaeder!  
Abstand von der  
Lücke zu Atomschwer-  
punkten entlang  
 $\langle 110 \rangle$ -Richtung um  
40% größer als  
entlang  $\langle 100 \rangle$ -Richtung  
→ Dipol!

Oktaedrlücken  
pro  $\text{Ez}$ :  
 $= 6 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} = 6$



Kein regulärer  
Tetraeder!  
Aber: Abstand  
von Lücke-  
zentren zu  
den Atom-  
schwerpunkten  
immer gleich!  
 $|\vec{r}| = \frac{a}{4} \langle 210 \rangle = \frac{a\sqrt{5}}{4}$

Bild 3.21: Krz Gitter mit Gitteratomplätzen (●), Oktaederplätzen (○) und Tetraederplätzen (△)

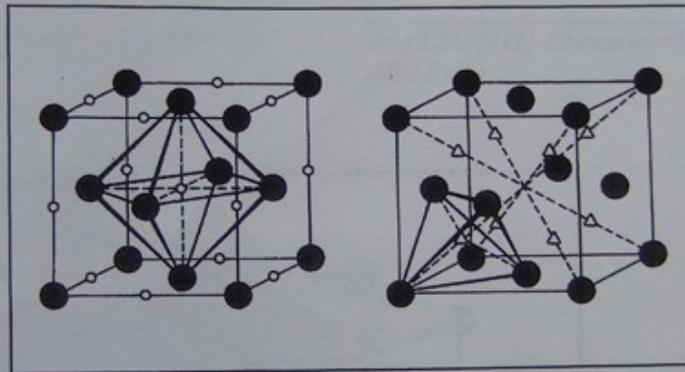


Bild 3.22: Kfz Gitter mit Gitteratomplätzen (●), Oktaederplätzen (○) und Tetraederplätzen (△)

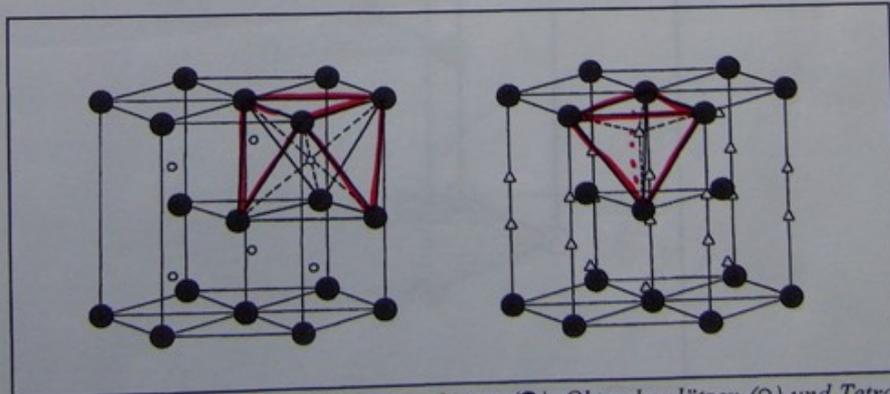


Bild 3.23: Hex Gitter mit Gitteratomplätzen (●), Oktaederplätzen (○) und Tetraederplätzen (△)

b) Stapelfolgen

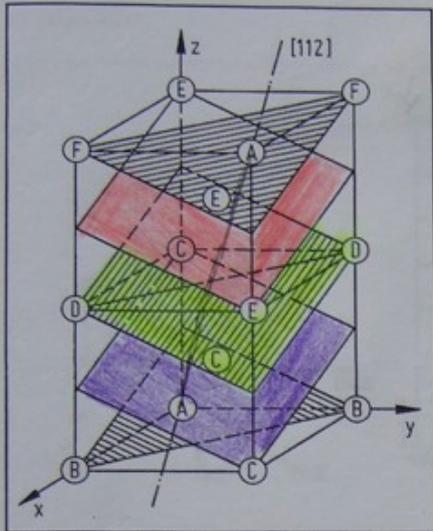


Bild 3.24:  $\{112\}$ -Ebenen im kfz Gitter mit ABCDEF-Folge

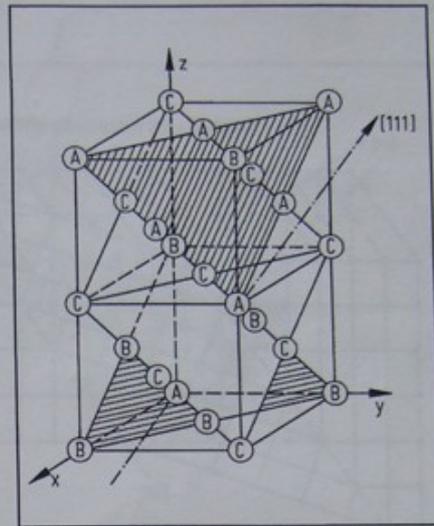


Bild 3.25:  $\{111\}$ -Ebenen im kfz Gitter mit ABC-Folge

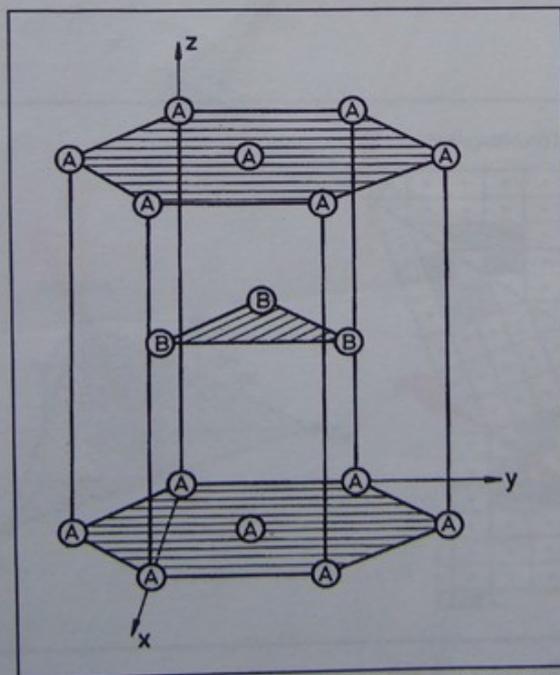


Bild 3.26:  $\{0001\}$ -Ebenen im hex Gitter mit AB-Folge

Zwillingsabwärtsschnitt in Richtung  $[111] \Rightarrow$  in einer  $[111]$  Ebene



c) Zwillingsysteme

α) kfz Gitter

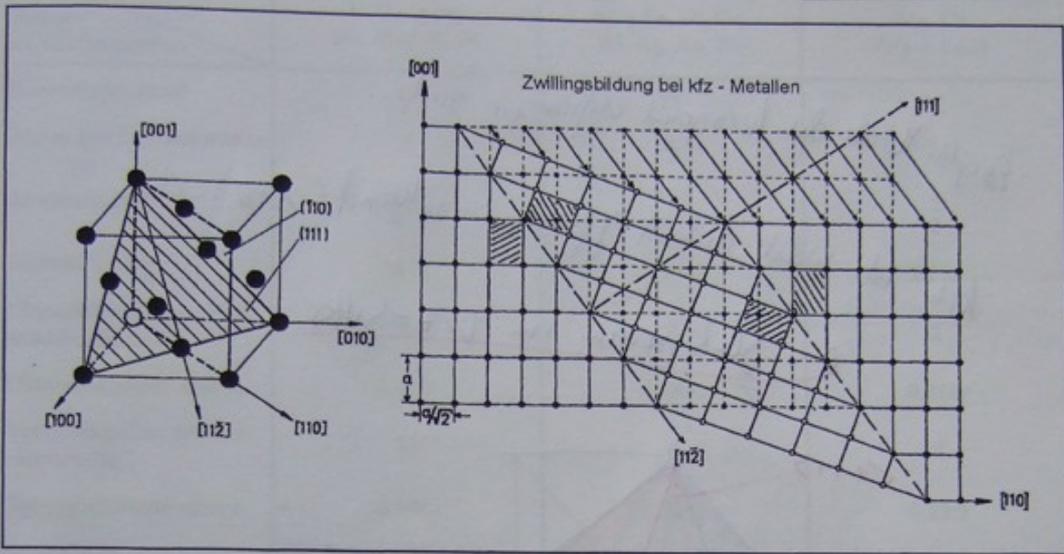


Bild 3.27: Zur Zwillingsbildung im kfz Gitter

$$\frac{a_0}{6} [112]$$

β) krz Gitter

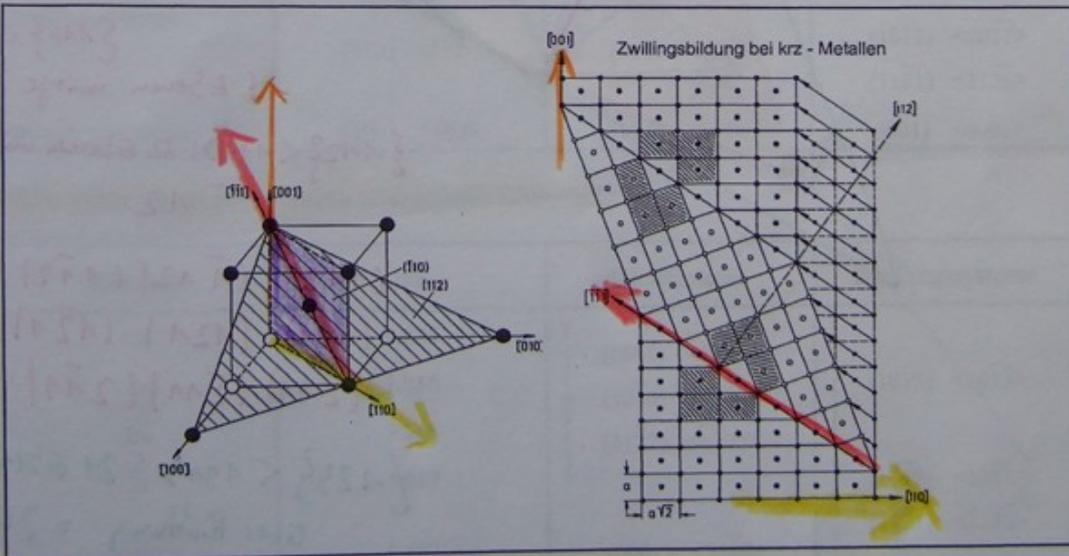


Bild 3.28: Zur Zwillingsbildung im krz Gitter

$$\frac{a_0}{6} [111]$$

Vorsicht in dieser Ansicht nur die Spuren jeder zweiten  $\{112\}$ -Ebene zu sehen! 44

d) Charakteristische Gitterkenngrößen von krz, kfz und hex Metallen

Gittertyp	krz.	kfz.	hex.
Vertreter			
charakteristische Größen	V, Cr, $\alpha$ -Fe, Nb, Mo, Ta, W	Al, $\gamma$ -Fe, Ni, Cu, Pd, Ag, Au, Pb	Mg, Co (c/a = 1.63)
Koordinationszahl	8	12	12
Atome pro Elementarzelle	2	4	2
Atomradius r	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	$\frac{a}{2}$
Raumerfüllung	68 %	74 %	74 %
Oktaederlücken pro Elementarzelle	6	4	2
Oktaederlückenradius $r_o$	0.155r	0.414r	0.414r
Tetraederlücken pro Elementarzelle	12	8	4
Tetraederlückenradius $r_T$	0.291r	0.225r	0.225r
Stapelfolge	{112}: ...ABCDEF...}	{111}: ...ABCA...}	{0001}: ...ABABA...}
Gleitsysteme	{110} <111> {112} <111> {123} <111>	{111} <110>	{0001} <1120> {1010} <1120> {1011} <1120>
Zwillingssysteme	{112} <111>	{111} <112>	{1012} <1011> {1121} <1126>
Trennbruchsysteme	{100} <100>	{111} <111>	{0001} <0001>

Nicht dichtest gepackte Vertreter hexagonaler Werkstoffe:

Element	c/a	Gleitsysteme	Zwillingssysteme
Cd	1.886	{0001} <1120> {1010} <1120> {1122} <1123>	{1012} <1011>
Zn	1.856		
Be	1.568		
Zr	1.589		
Ti	1.587	{0001} <1120> {1010} <1120> {1011} <1120>	{1121} <1126> {1122} <1123>

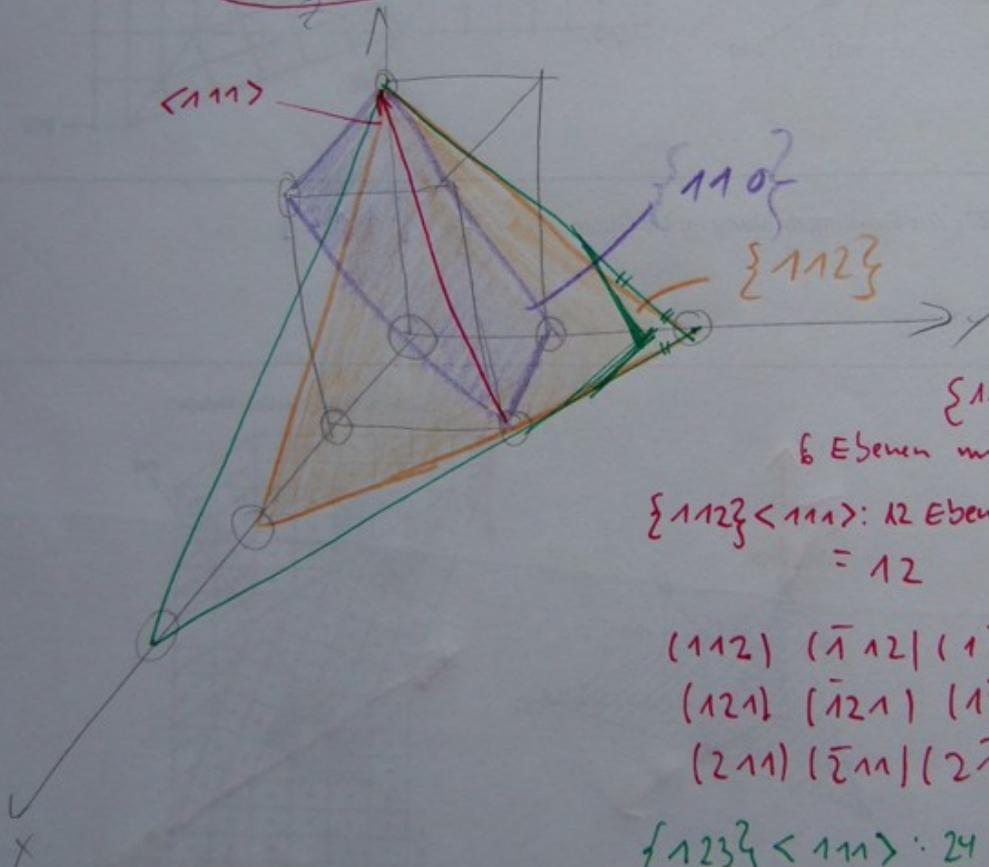
Tab. 3.1: Charakteristische Gitterkenngrößen metallischer Werkstoffe

Frage: Unterschied im Gleiten?

Es gibt Metalle die hexagonal verformbar sind...

Krz ist nicht dichtest gepackt, annähernd (110)-Ebene

zu Gleitsystemen im Krz-Gitter



$\{110\} \langle 111 \rangle$ :  
6 Ebenen mit je 2 Richtungen =

$\{112\} \langle 111 \rangle$ : 12 Ebenen mit je einer Richtung  
= 12

$(112) (\bar{1}12) (1\bar{1}2) (11\bar{2})$   
 $(121) (\bar{1}21) (1\bar{2}1) (12\bar{1})$   
 $(211) (\bar{2}11) (2\bar{1}1) (21\bar{1})$

$\{123\} \langle 111 \rangle$ : 24 Ebenen mit je  
einer Richtung = 24

Insgesamt als 48 Gleitsysteme!

### 3.4.4 Allotrope Elementmodifikationen

Manche Elemente weisen je nach Temperatur (und Druck) verschiedene Raumgitter auf! Man spricht von "Polymorphie" oder "allotropen Elementmodifikationen" mit im allgemeinen unterschiedlichen Eigenschaften.

Metall	Phasenbezeichnung	Temperaturbereich [°C] bei 1 bar	Gittertyp
Eisen	$\alpha$ <i>Feit</i>	< 911	krz
	$\gamma$ <i>Ausklit</i>	911 ... 1392	kfz
	$\delta$	1392 ... 1536	krz
Kobalt	$\alpha$	< 450	hex
	$\beta$	450 ... 1495	kfz
Titan	$\alpha$	< 882	hex
	$\beta$	882 ... 1668	krz

Tab. 3.2: Beispiele allotroper Elementmodifikationen

Die angegebenen Temperaturbereiche gelten nur für die reinen Elemente. Legierungszusätze können bestimmte Modifikationen stabilisieren oder verschwinden lassen.

Technisch wichtigstes Beispiel: Austenitische Stähle (Fe +  $\geq 8$  Ma.-% Ni +  $\geq 18$  Ma.-% Cr) liegen bei Raumtemperatur in kfz Struktur ( $\gamma$ ) vor.

### 3.4.5 Überstrukturen geordneter Mischkristalle

- Die überwiegende Mehrzahl der technisch eingesetzten Metalle sind keine Reinststoffe sondern Legierungen aus dem Basismetall (A) und gewollt oder ungewollt zulegierten Fremdatomen (B,C,D,...).
- Man unterscheidet unterschiedliche Arten von Mischkristallen (vgl. Kap. 5.2):
  - ➔ Substitutionsmischkristalle: Fremdatome werden durch Austausch von Basisatomen in das Gitter aufgenommen (Austausch).  
Bedingung: Atomradius von B darf sich nicht zu stark von dem der A-Atome unterscheiden.
  - ➔ Interstitutionsmischkristalle: Fremdatome werden in Gitterlücken des aus Basisatomen aufgebauten Gitters eingelagert (Einlagerung).  
Bedingung: Atomradius von B muß klein gegenüber dem von A sein.
- Bei den Substitutionsmischkristallen ergeben sich je nach Atomtyp und Atomzahl der beteiligten Elemente unterschiedliche Nachbarschaftsverhältnisse, wie aus Bild 3.29 hervorgeht.

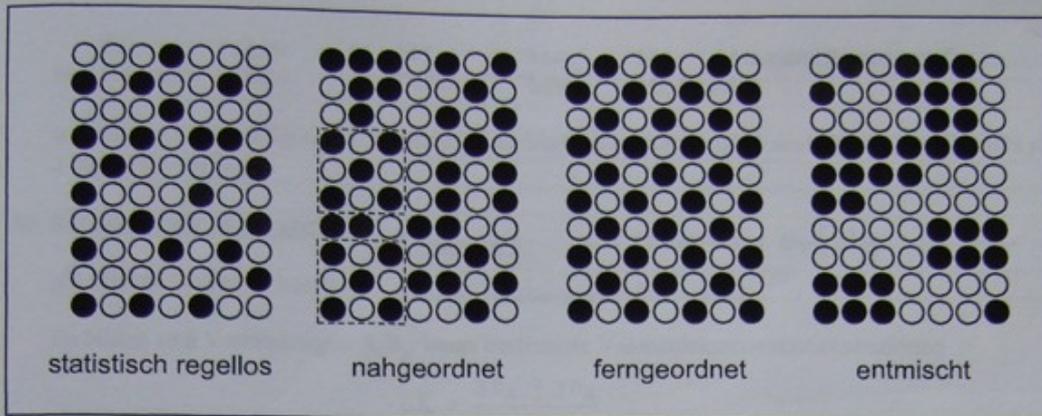


Bild 3.29: Nachbarschaftsverhältnisse in Substitutionsmischkristallen

Maßgeblich hierfür sind die Wechselwirkungsenergien  $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$  und  $U_{AB}$ .

- Ferngeordnete Mischkristalle treten häufig bei Verhältnissen der Atomanzahlen von 1:1, 1:3 bzw. 3:1 auf. Man spricht von AB- und  $AB_3$ - bzw.  $A_3B$ -Überstrukturen

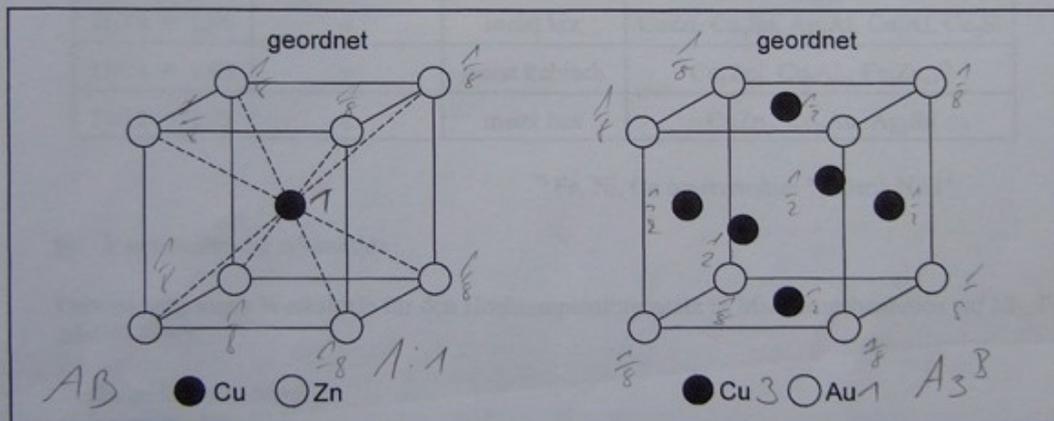


Bild 3.30: Beispiele für Überstrukturen

### 3.4.6 Intermetallische Verbindungen

#### a) Der grundsätzliche Aspekt

- Intermetallische Verbindungen, auch intermetallische Phasen genannt, treten zwischen metallischen Basiselementen und metallischen, halbmolekularen sowie nichtmetallischen Atomen auf. Sie haben metallischen Charakter und können sowohl stöchiometrische (z. B.  $MgZn_2$ ) als auch nicht stöchiometrische (z. B.  $NaZn_{13}$ ) Zusammensetzungen besitzen.
- Es gibt mehrere 1000 intermetallische Verbindungen mit den verschiedensten Gitterstrukturen, die sowohl relativ einfache kubische Gitter mit wenigen Atomen/Elementarzelle (z. B. 18 bei AlAs) als auch extrem komplizierte Gitter mit z. B.

52 bzw. 112 bzw. 184 Atomen/Elementarzelle  
 bei  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  bzw.  $\text{CuZn}_{13}$  bzw.  $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Al}_{18}$

umfassen. Gegenwärtig sind 106 verschiedene binäre Strukturtypen bekannt, für die jeweils mehr als 5 Beispiele vorliegen.

b) Charakteristische Beispiele:

*(historisch ikonant, Erfolg in der Elektronentheorie)*

α) Hume-Rothery Phasen

Es bilden sich Verbindungen  $\text{A}_x\text{B}_y$ , wenn bestimmte Valenzelektronenkonzentrationen

$$\text{VEK} = \frac{x n_A + y n_B}{x + y}$$

vorliegen. Dabei ist  $n_A$  bzw.  $n_B$  die Zahl der Valenzelektronen der x bzw. y Atome vom Element A bzw. B, die sich zu  $\text{A}_x\text{B}_y$  zusammenschließen.

Hume-Rothery Phasen treten auf bei folgenden Valenzelektronenkonzentrationen:

VEK	Phasentyp	Gitterstruktur	Beispiele
$21/14 = 1,50$	$\alpha$	meist krz	$\text{CuZn}$ , $\text{Cu}_5\text{Sn}$ , $\text{Ag}_3\text{Al}$ , $\text{Cu}_3\text{Al}$ , $\text{Cu}_5\text{Si}$
$21/13 = 1,62$	$\gamma$	meist kubisch	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ <sup>*)</sup>
$21/12 = 1,75$	$\epsilon$	meist hex	$\text{CuZn}_3$ , $\text{Cd}_3\text{Au}$ , $\text{Ag}_3\text{Sn}$

<sup>\*)</sup> Fe, Ni, Co besitzen hier "Valenz Null"

β) Intermetallische Aluminide

Entwicklung neuer Werkstoffe für den Hochtemperatureinsatz in Maschinenbauteilen auf Ni-, Fe- oder Ti-Basis.

Zeichnen sich aus durch

- geringes Gewicht
- gute mechanische Eigenschaften
- gute Oxidationsbeständigkeit

Beispiele:

- $\text{Ni}_3\text{Al}$  (kfz.)
- $\text{NiAl}$ ,  $\text{FeAl}$  (krz.)
- $\gamma\text{-TiAl}$  (tfz.)

*relativ spröde!*

## 3.5 Keramische Strukturen

kovalente und metallische Bindungskräfte sind dominant

### 3.5.1 Einlagerungsverbindungen

- Bei binären Legierungssystemen eines Metalls A mit sehr kleinen Fremdatomen B treten neben den in Kap. 3.4.5 angesprochenen Interstitutionsmischkristallen bei stöchiometrischen Fremdatomkonzentrationen Einlagerungsverbindungen auf, wenn

$$0,43 \leq r_B / r_A \leq 0,59$$

erfüllt ist.

- Einfache Gitterstrukturen werden für Zusammensetzungen  $A_2B$ ,  $AB$  und  $AB_2$  beobachtet.
- Wichtige Gruppen von Einlagerungsverbindungen mit keramischem Charakter sind

Hartphasen in  
Werkzeugstählen.  
Verschleißwiderstand

Nitride  
Karbide  
Boride

(z. B.  $W_2N$ ,  $TiN$ )  
(z. B.  $Co_3C$ ,  $V_2C$ ) und  
(z. B.  $Fe_2B$ ,  $Ni_2B$ )

$Si_3N_4 \Rightarrow$  Schaufelräder  
Abgas-turbolader  
 $SiC, TiC$

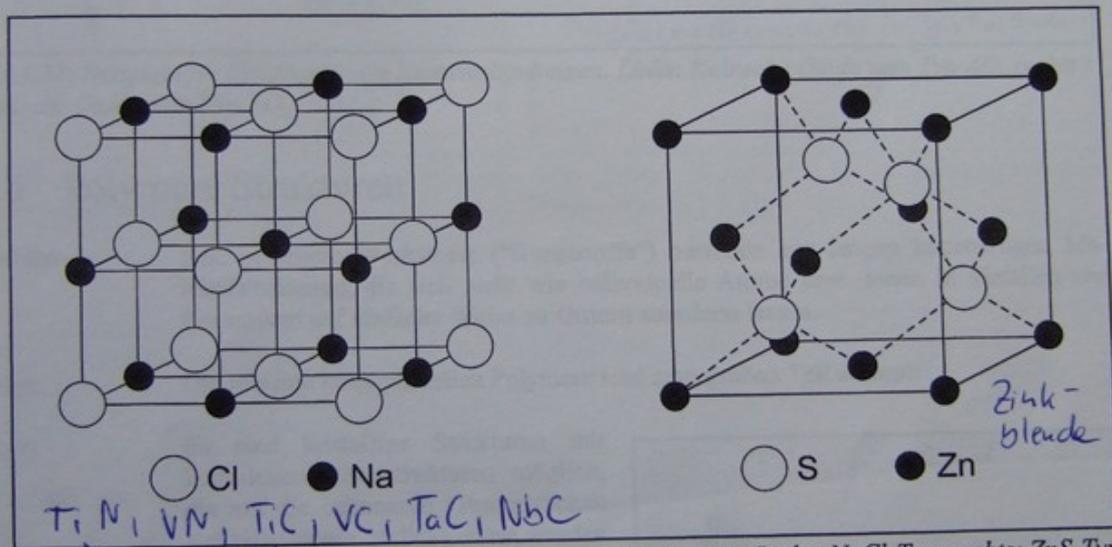


Bild 3.31: Beispiele für Strukturen von Einlagerungsverbindungen. Links: NaCl-Typ, rechts: ZnS-Typ

Beschichtung!

hexagonal:  $WC, MoC$ : Hartphasen  
in Werkzeugstählen

### 3.5.2 Ionenverbindungen

- treten zwischen positiv geladenen Metallionen (Kationen) und negativ geladenen Nichtmetallionen (Anionen) auf.
- Wichtige Gruppen sind Halogenide, Oxide, Sulfide.
- Einfache Strukturen der Form  $AB$  und  $AB_2$  können als "Einlagerungsionenverbindungen" angesprochen werden.

- **Beachte:** Eine Elementarzelle muß stets elektrisch neutral sein, d. h. die Anzahl der einzelnen Ionen ergibt sich aus den Ladungsverhältnissen

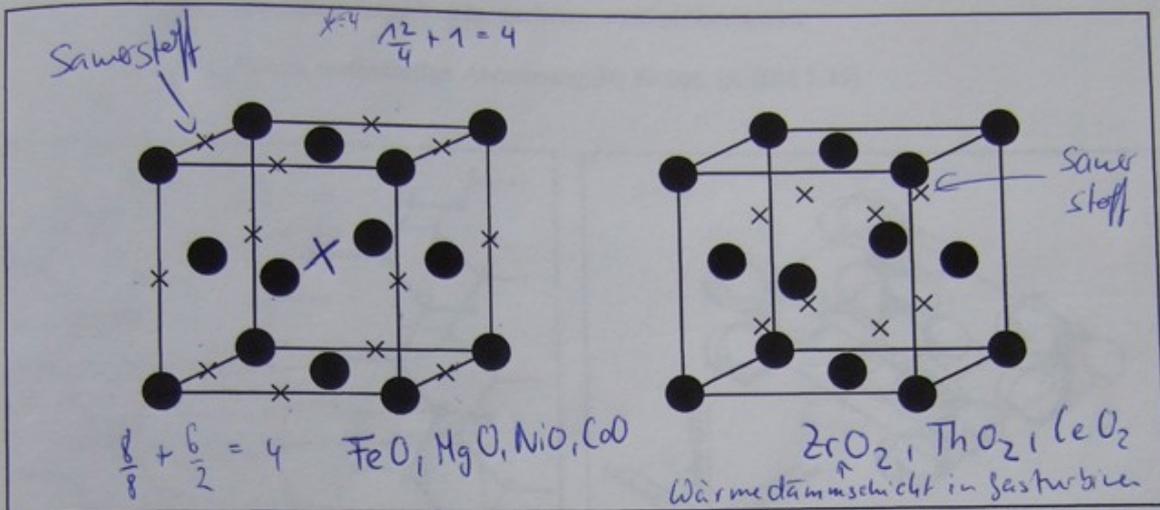


Bild 3.32: Beispiele für Strukturen von Ionenverbindungen. Links: Kubische Oxide vom Typ AO, rechts: Kubische Oxide vom Typ AO<sub>2</sub>

### 3.6 Polymere Strukturen

**Problem:** Hochpolymere Werkstoffe ("Kunststoffe") bestehen aus langen kettenartigen Molekülstrukturen, die sich nicht wie individuelle Atome bzw. Ionen in Metallen und Keramiken auf einfache Weise zu Gittern anordnen lassen.

**Folge:** Die meisten kommerziellen Polymere sind zum großen Teil amorph

**Aber:** Es sind kristalline Strukturen mit komplexen Gitterstrukturen möglich, die auf die bekannten Bravais'schen Kristallsysteme zurückgeführt werden können (vgl. Kap. 3.2).

**Voraussetzung:** In Kettenrichtung muß eine regelmäßige Anordnung (Konstitution, Konfiguration und Konformation) vorliegen (s. Kap. 5.3)

#### 3.6.1 Kristalline Bereiche in Polyethylen

**Polyethylen (PE):** Ketten mit dem Monomer  $-(C_2H_4)_n-$

**Anordnung:** Erfolgt in einer orthorhombischen Zelle  
 ➔ bekanntes Kristallsystem, kann auf kri-

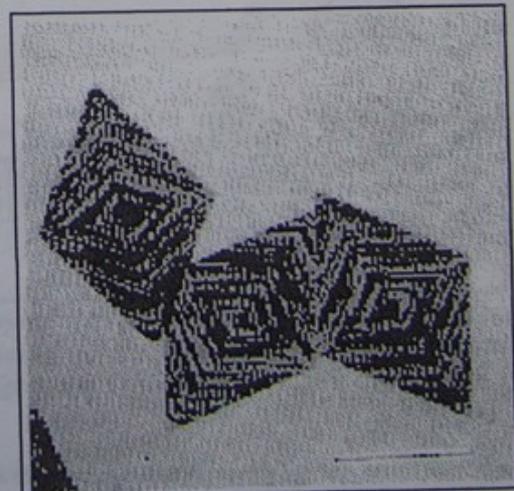


Bild 3.33: Kristallisation einzelner Polyethylenkristalle

stalline Polymere übertragen werden (s. Bild 3.33 und Bild 3.34a und b)

aber:

Struktur ist auf Mikrobereich beschränkt, da sich dünne Plättchen von 10 nm Dicke bilden. Die Kettenlänge beträgt mehrere hundert Nanometer

→ gefaltete, wellenartige Anordnung der Ketten (s. Bild 3.35)

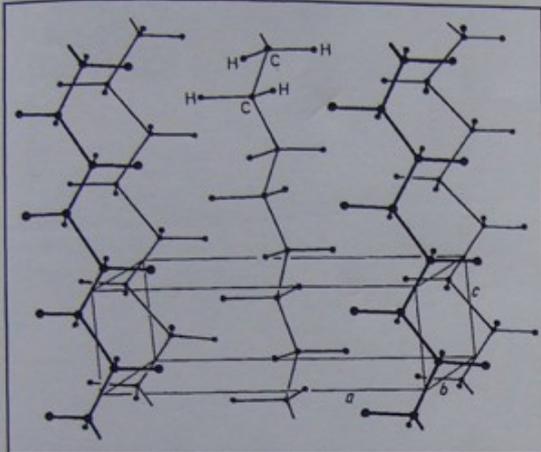


Bild 3.34a: Seitenansicht eines orthorhombischen Raumgitters des Polyethylens

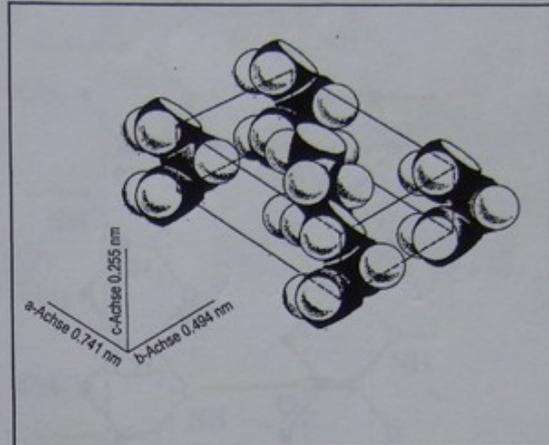


Bild 3.34b: Draufsicht eines orthorhombischen Raumgitters des Polyethylens

Kristalline Polymerbereiche wie z.B. Faltkristalle können sich zu Sphärolithen anordnen, die aber auch stärker gestörte Bereiche wie z.B. verknäulte Molekülketten enthalten (vgl. Bild 3.35)

Durch Drehung der Molekülketten um sich selbst entsteht eine Helix (Schraubenform) (s. Bild 3.36).

Die Bildung von Sphärolithen läßt sich beim Abkühlen von ruhenden Polymerschmelzen durch geeignete Temperatur-Zeit-Verläufe fördern. Mit wachsendem Kristallinitätsgrad nimmt die Steifigkeit und die Festigkeit von polymeren Werkstoffen zu. Die plastische Verformbarkeit nimmt dagegen meist ab, weil sich die Verformung in den amorphen Bereichen konzentriert.

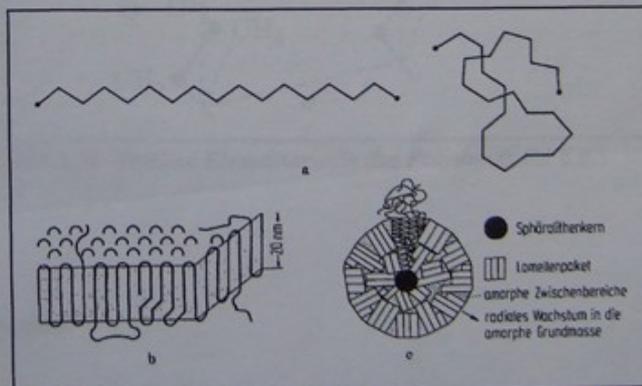


Bild 3.35: Morphologie der Kunststoffe. a) Gestrecktes, verknäultes Molekül; b) Faltkristall mit Defekten; c) aus Faltlamellen aufgebauter Sphärolith

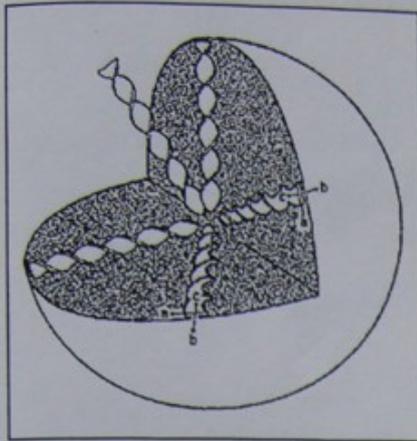


Bild 3.36: Schematische Darstellung eines PE - Sphärolithen mit helixförmiger Orientierung

Wasserstoffbrückenbindung

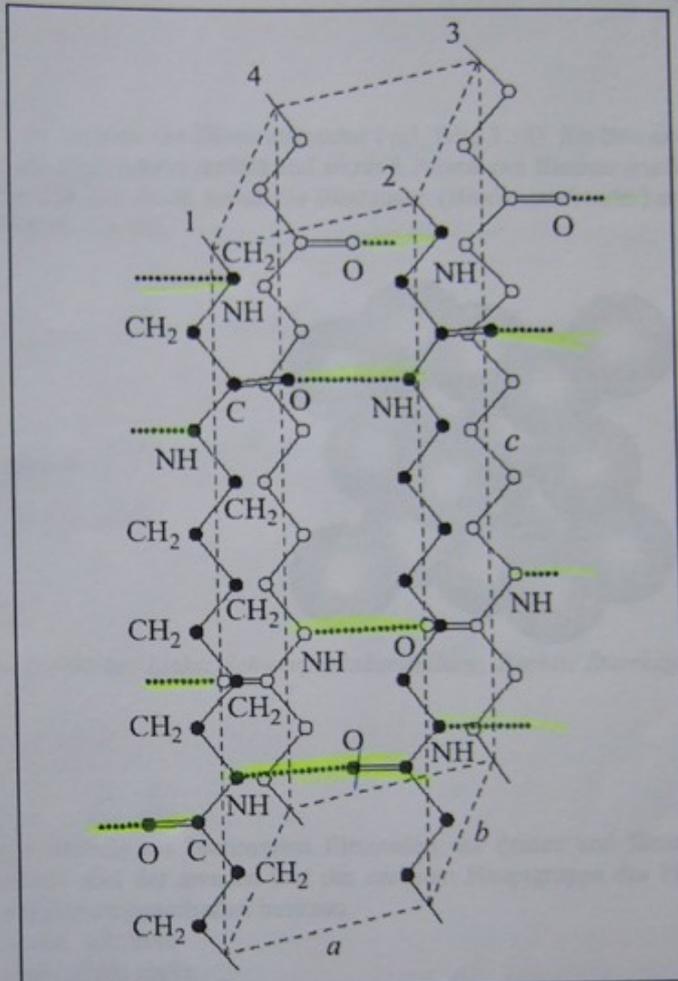
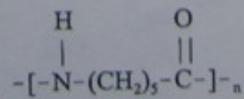


Bild 3.37: Trigone Elementarzelle des Polyamids PA 6.6

### 3.6.2 Kristalline Bereiche in Polyamid

Polyamid (PA)  $\Delta$  Ketten aus:



Die Kettenanordnung erfolgt in einer trigonalen "Elementarzelle" (s. Bild 3.37).

## 3.7 Halbleiterstrukturen

### 3.7.1 Elementhalbleiter

Die Elementhalbleiter Si, Ge und graues Sn besitzen die Diamantstruktur (vgl. Bild 3.38). Sie lässt sich als kfz Gitter auffassen, das pro Gitterpunkt zwei Atome enthält und somit 8 Atome pro Elementarzelle umfaßt. Diese Gitterstruktur läßt vier räumlich gerichtete, kovalente Bindungen (Bindungstetraeder) mit der Koordinationszahl KZ = 4 zu (vgl. Abschn. 2.4.2b).

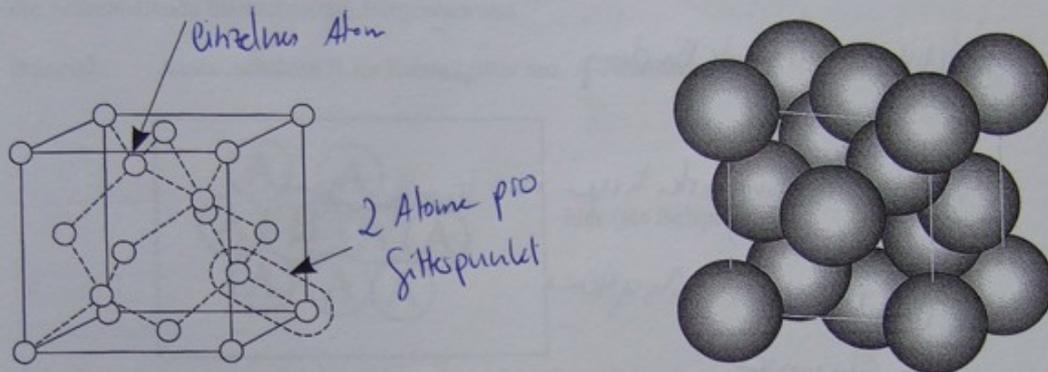


Bild 3.38: Diamantstruktur der Elementhalbleiter. Links: Schwerpunktdarstellung. Rechts: Starrkugel-Modell

### 3.7.2 Verbindungshalbleiter

Es bilden sich Verbindungen MX (M = Metall) aus bestimmten Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des PSE (III/V-Verbindungen) oder der zweiten und der sechsten Hauptgruppe des PSE (II/VI-Verbindungen), die interessante Halbleitereigenschaften besitzen.

Beispiele: III/V-Verbindungen: GaAs, AlP, InSb  
II/VI-Verbindungen: ZnSe, CdS, HgTe

Viele dieser einfachen MX - Verbindungen kristallisieren im Zinkblende (ZnS)-Gittertyp (vgl. Bild 3.39), beispielsweise die oben genannten Verbindungen. Diese Struktur ähnelt stark dem Diamantgitter, besitzt aber pro Gitterpunkt ein Kation und ein Anion (vgl. Bild 3.39 mit Bild 3.38).

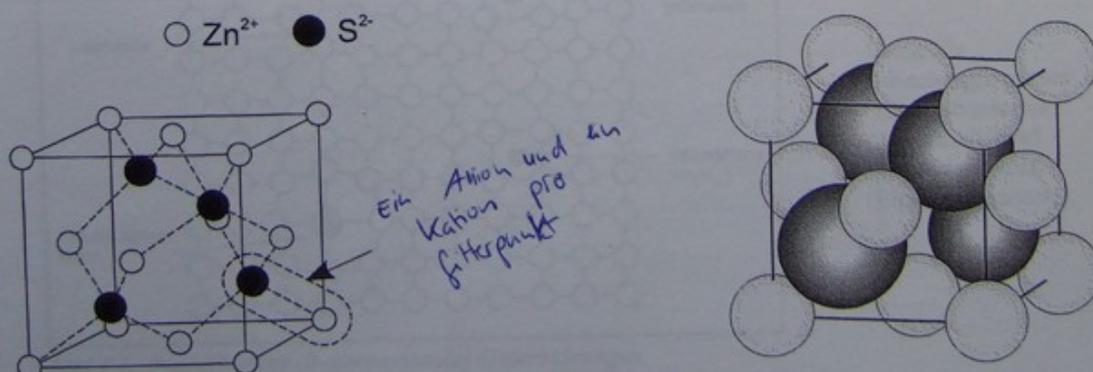


Bild 3.39: Zinkblende-Struktur der Verbindungshalbleiter. Links: Schwerpunktdarstellung. Rechts: Starrkugel-Modell

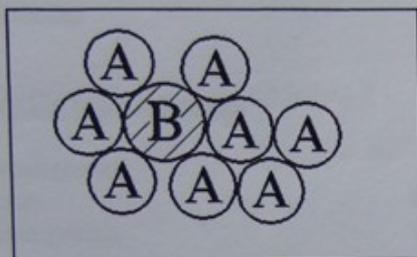
# 4 Störungen in kristallinen Festkörperstrukturen

## 4.1 Systematik der Gitterstörungen

Erfahrung: Es gibt nur wenige Arten von **Gitterstörungen**

Im folgenden wird eine Systematisierung der Gitterstörungen nach der Anzahl ihrer Abmessungen, die Atomabstände überschreiten, vorgenommen.

Beispiel: Austauschatom B im Kristallgitter aus A-Atomen



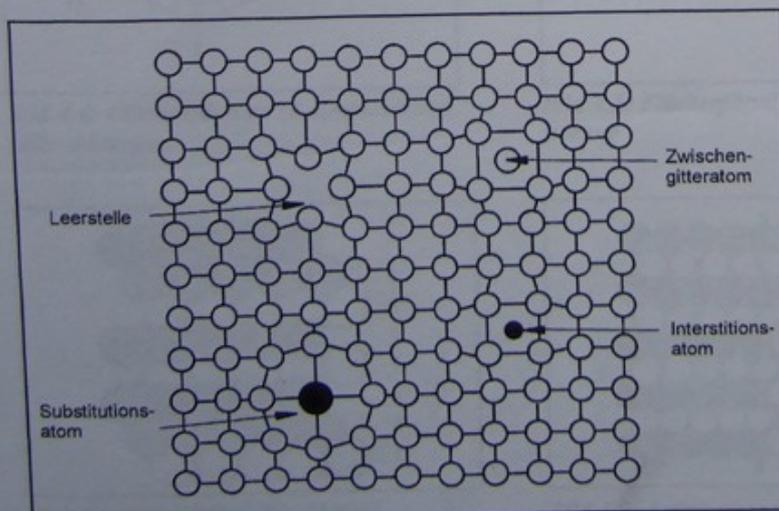
hier (als Beispiel)

$$r_B > r_A$$

Störung hat atomare Abmessung

Also: punktförmige Gitterstörung (0-dimensionale Gitterstörung)

Analog: linienförmige (1-dimensionale) Gitterstörung  
flächenförmige (2-dimensionale) Gitterstörung  
räumliche (3-dimensionale) Gitterstörung



a) Punktförmige (0-dimensionale) Gitterstörungen

Leerstelle  
Zwischengitteratom  
Substitutionsatom  
(Austauschatom)  
Interstitutionsatom  
(Einlagerungsatom)

Bild 4.1: Punktförmige (0-dimensionale) Gitterstörungen

b) Linienförmige Gitterstörungen

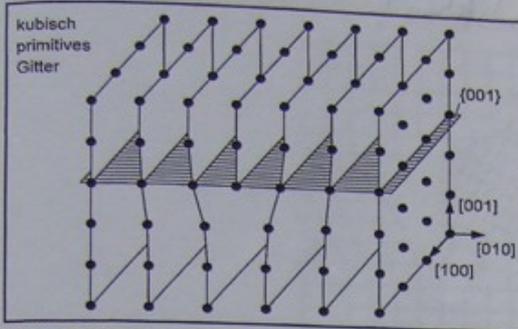


Bild 4.2: Versetzung

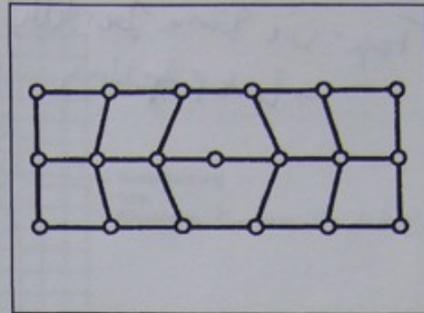


Bild 4.3: Crowdion

c) Flächenförmige Gitterstörungen

Kleinwinkelkorngrenze  
Zwillingsgrenze  
Großwinkelkorngrenze

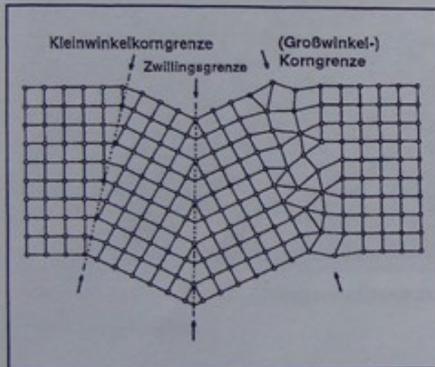


Bild 4.4: Flächenförmige (2-dimensionale) Gitterstörungen

Phasengrenze (kohärent, inkohärent)  
Zone

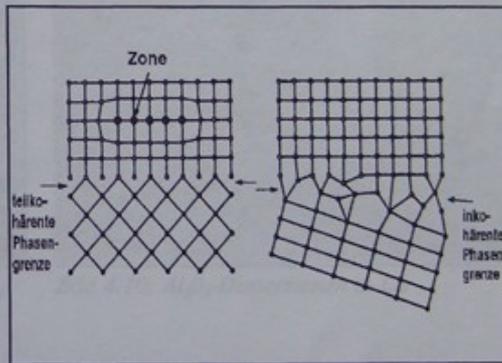


Bild 4.5: Flächenförmige (2-dimensionale) Gitterstörung

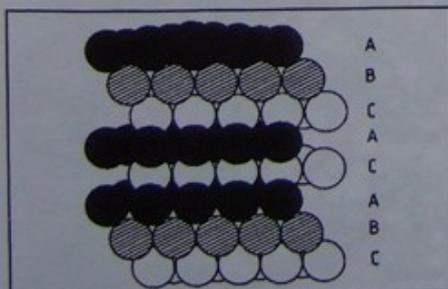


Bild 4.6: Stapelfehler (kfz. Metall)

$$\sigma = H \cdot \bar{c} \cdot s$$

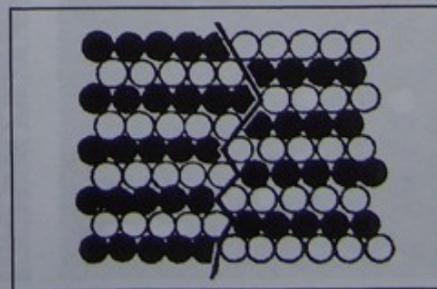


Bild 4.7: Antiphasengrenze (geordnete Legierung)

d) Räumliche Gitterstörungen

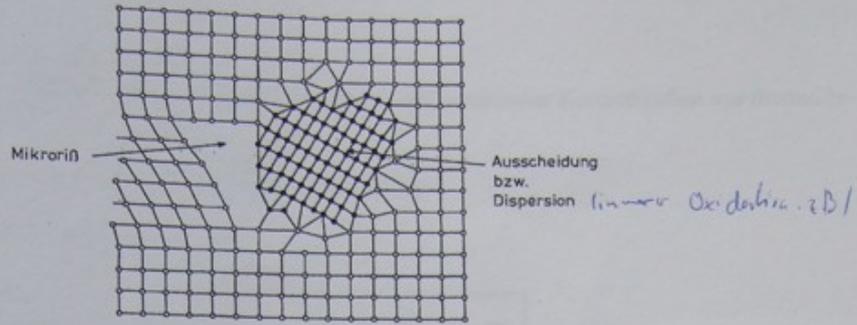


Bild 4.8: Mikroriß, Teilchen (Ausscheidungen bzw. Dispersionen)

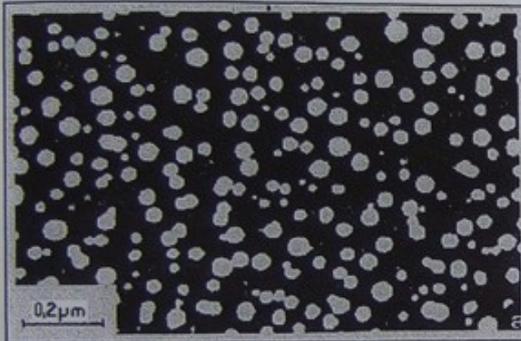


Bild 4.9: kohärente Ni<sub>3</sub>Al-Ausscheidungen in einer NiCrAl-Legierung



Bild 4.10: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dispersionen in Cu

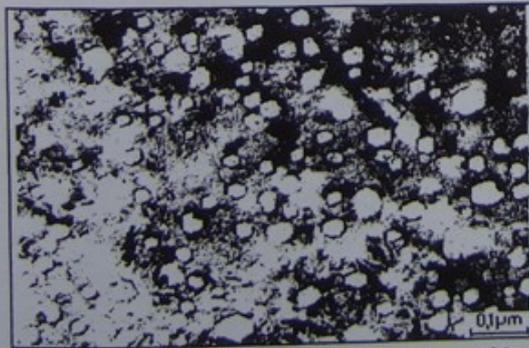


Bild 4.11: Poren in einem neutronenbestrahlten austenitischen Stahl

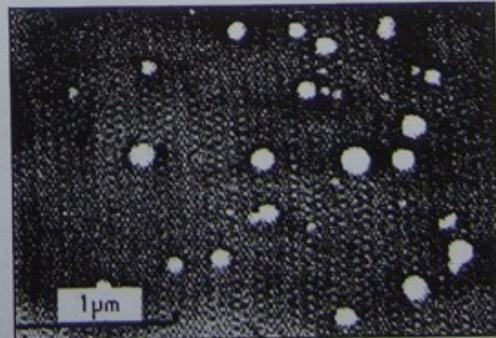
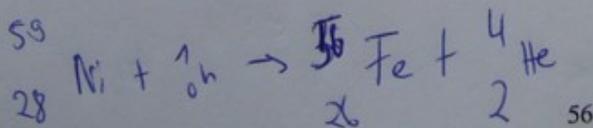


Bild 4.12: Heliumblasen in Cu



He  
Beim Bestrahlung von Nickel...

## 4.2 Punktförmige Gitterstörungen

### 4.2.1 Leerstellen

- ⇒ unbesetzte reguläre Gitterplätze
- ⇒ bilden sich bei gegebener Temperatur und Druck mit bestimmter Konzentration aus thermodynamischen Gründen!

a) Leerstellenkonzentration bei gegebener Temperatur

Leerstellenbildung (schematisch):

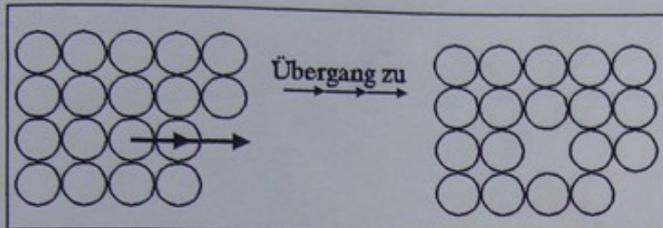


Bild 4.13: Bildung einer Leerstelle

Skizzierter Vorgang ist mit der Bildung einer Leerstelle verbunden!

Oberfläche wirkt als "Senke" (Falle) für Gitteratome.

Leerstellenbildung erfolgt mit bestimmter Wahrscheinlichkeit

Es gilt mit

$n$  = Zahl der Leerstellen

$N$  = Zahl der Gitteratome

für die Leerstellenkonzentration

$$c_L = \frac{n}{N} = c_o \exp \left[ - \frac{\Delta H_B}{kT} \right]$$

Wahrscheinlichkeitsterm

(wird von statistischer Thermodynamik geliefert)

Dabei ist

- $c_o$  = Konstante
- $\Delta H_B$  = Bildungsenthalpie einer Leerstelle
- $T$  = absolute Temperatur
- $k$  = Boltzmannkonstante

Erweiterung der Exponenten mit Avogadro'scher Zahl  $N_A$  (vgl. Kap. 2.1) liefert

$$\frac{\Delta H_B}{kT} = \frac{\Delta H_B \cdot N_A}{k \cdot N_A \cdot T} = \frac{\Delta H_B^*}{RT}$$

mit  $\Delta H_B^*$  = Bildungsenthalpie eines Mols Leerstellen,  
 $R$  = Gaskonstante.

Es gilt also auch 
$$c_L = c_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_B^*}{RT} \right]$$

bzw. 
$$\ln c_L = \ln c_0 - \frac{\Delta H_B^*}{RT}$$

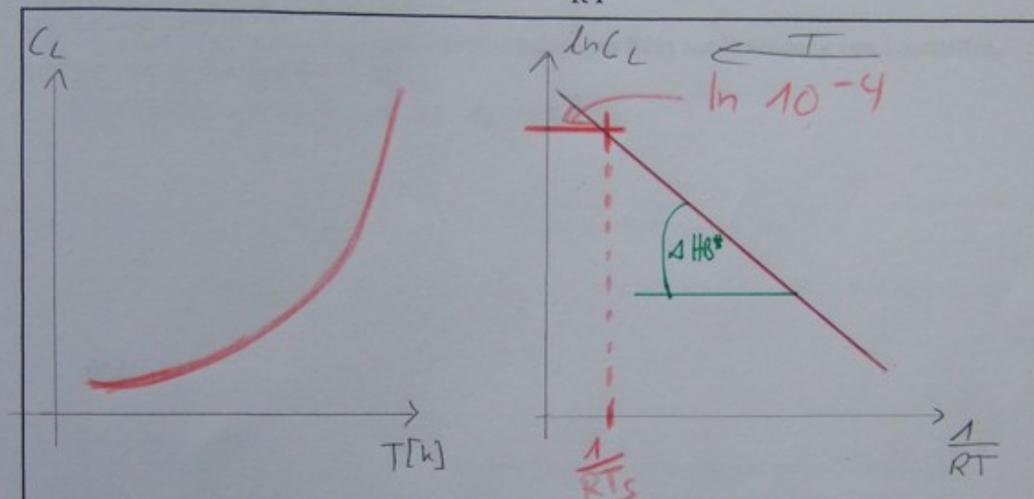


Bild 4.14: Leerstellenkonzentration als Funktion der Temperatur (links) und als Funktion von  $1/RT$  (rechts)

Somit  $c_L \uparrow$ , wenn  $T \uparrow$ .

Bei allen Metallen gilt bei der Schmelztemp.  $T_s$ :  $c_L \approx 10^{-4}$

Bei 293 K (20° C) ist z. B. bei

- Al  $\rightarrow c_L \approx 10^{-11}$
- Cu  $\rightarrow c_L \approx 10^{-18}$

Charakteristische Daten für Leerstellenbildungsenthalpie  $\Delta H_B^*$ :

Metall	$\Delta H_B^*$ [kJ/mol]
Al	63
Cu	100
$\alpha$ -Fe	140
W	300

$\Rightarrow$  in grober Näherung:

$$\Delta H_B^* [\text{kJ/mol}] \approx 0,075 \cdot T_s [\text{K}]$$

b) Leerstellen im Nichtgleichgewicht

Nichtgleichgewichtsleerstellen lassen sich erzeugen durch:

1. Abschrecken von hohen Temperaturen auf Raumtemperatur  
⇒ "Einfrieren" der Hochtemperaturleerstellen,  
sog. **Abschreckleerstellen**.  
Sind wichtig für bestimmte technische Wärmebehandlungen, z.B. beim Aushärten von Al-Legierungen
2. Bestrahlen mit energiereichen Teilchen (z.B. Neutronen)  
⇒ Entstehung "verdünnter Zonen" (leerstellenreiche Werkstoffbereiche),  
sog. **Bestrahlungsleerstellen**.
3. Plastische Verformung  
⇒ Bewegung sprungbehafteter Schraubenversetzungen führt zur Erzeugung von Leerstellen,  
sog. **Verformungsleerstellen**.  
Dabei gilt mit  $\varepsilon_p$  = plast. Dehnung  $c_L \sim \varepsilon_p^2$

## 4.2.2 Substitutionsatome

- Fremdatome (B, C, ...) werden durch Austausch (Substitution) von A-Atomen in das A-Gitter aufgenommen (vgl. Kap. 3.4.5)
- Man spricht von Substitutionsmischkristallen

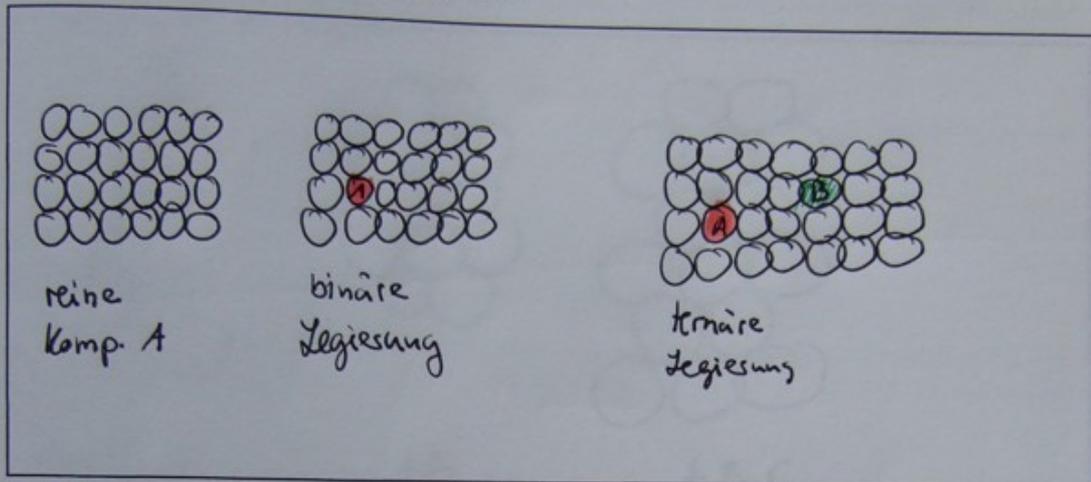


Bild 4.15: Bildung von binären bzw. ternären Substitutionsmischkristallen

- Atomradien der B- bzw. C-Atome dürfen nicht zu stark von denen der A-Atome abweichen

$$\frac{|\Delta r|}{r_A} \lesssim 15 \%$$

- Folgen: 1) Verspannungen und integrale Volumenänderung (Gitterkonstantenänderung, **Größeneffekt**)
- 2) Lokale Änderung der Bindungsverhältnisse (Änderung der elastischen Moduln, **Moduleffekt**)

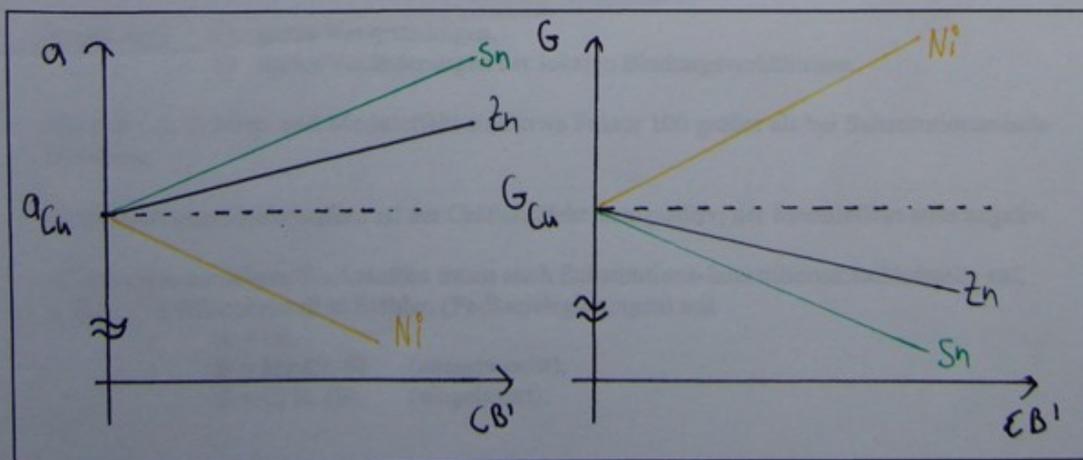


Bild 4.16: Beispiele für Größeneffekt und Moduleffekt

### 4.2.3 Interstitutionsatome

- Fremdatome (B, C, ...) werden auf Gitterlückenplätzen (Oktaederlücken, Tetraederlücken) des A-Gitters eingelagert (vgl. Kap. 3.4.5)
- Man spricht von Interstitutionsmischkristallen

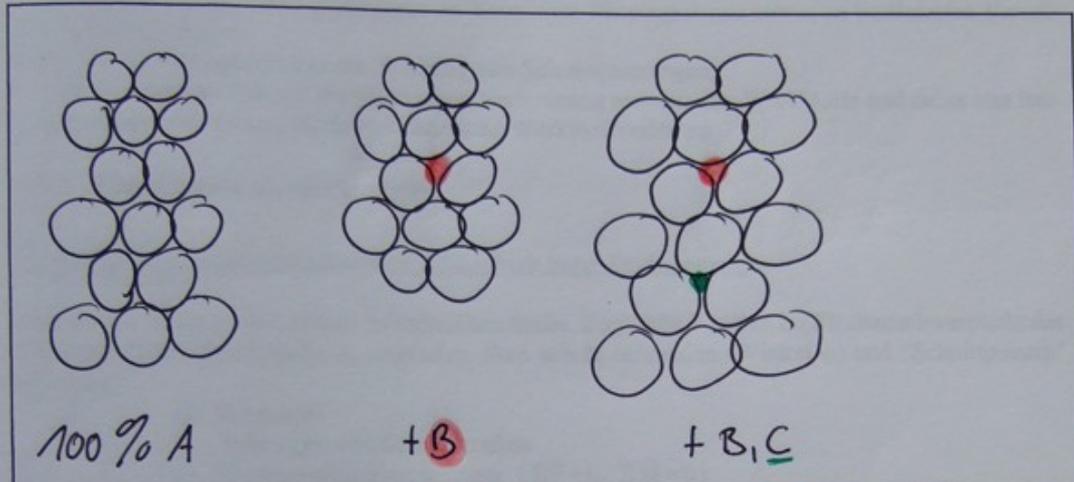


Bild 4.17: Bildung von binären bzw. ternären Interstitutionsmischkristallen

- Stets gilt  $r_B \ll r_A$  und  $r_{\text{Lücke}} < r_B$

Einlagerung ist nur bei

Element	H	O	N	C	B
Atomradius in $10^{-8}$ cm	0,46	0,60	0,70	0,77	0,97

möglich.

- Folgen sind
  - 1) große Verspannungen,
  - 2) starke Veränderungen der lokalen Bindungsverhältnisse.
- Beträge von Größen- und Moduleffekt sind etwa Faktor 100 größer als bei Substitutionsmischkristallen.
- In Interstitutionsmischkristallen ist der Größeneffekt stets positiv, der Moduleffekt stets negativ.
- In technisch wichtigen Werkstoffen treten auch Substitutions-Interstitutionsmischkristalle auf, z. B.:  $\alpha$ -Mischkristall in Stählen (Fe-Basislegierungen) mit
  - A = Fe,
  - B = Mn, Cr, Si (ausgetauscht),
  - C = C, N, (B) (eingelagert).

## 4.3 Linienförmige Gitterstörungen (Versetzungen)

### Versetzungen

- sind linienförmige (eindimensionale) Gitterstörungen,
- entstehen entweder direkt beim Kristallisationsprozeß oder bei mechanischer Beanspruchung unter der Wirkung von Schubspannungen an Korn- und Phasengrenzen sowie an bestimmten Versetzungsanordnungen,
- sind leicht beweglich unter der Wirkung von Schubspannungen,
- sind wichtigster "Träger" der plastischen Verformung metallischer Werkstoffe und daher von fundamentaler Bedeutung für das mechanische Werkstoffverhalten

### 4.3.1 Einleitende Bemerkungen

#### a) Normal- und Schubspannungen bei einem Stab unter Zugbelastung

Betrachtung eines zugbelasteten zylindrischen Stabs. Zugkräfte  $F$  sollen im Flächenschwerpunkt des Stabs mit Querschnittsfläche  $A_0$  angreifen. Stab schräg schneiden (Winkel  $\varphi$ ) und "Schnittprinzip" anwenden:

- Schneiden
- Anbringen von Schnittkräften
- Gleichgewichtsbetrachtung ( $\Sigma \vec{F} = 0, \Sigma \vec{M} = 0$ )

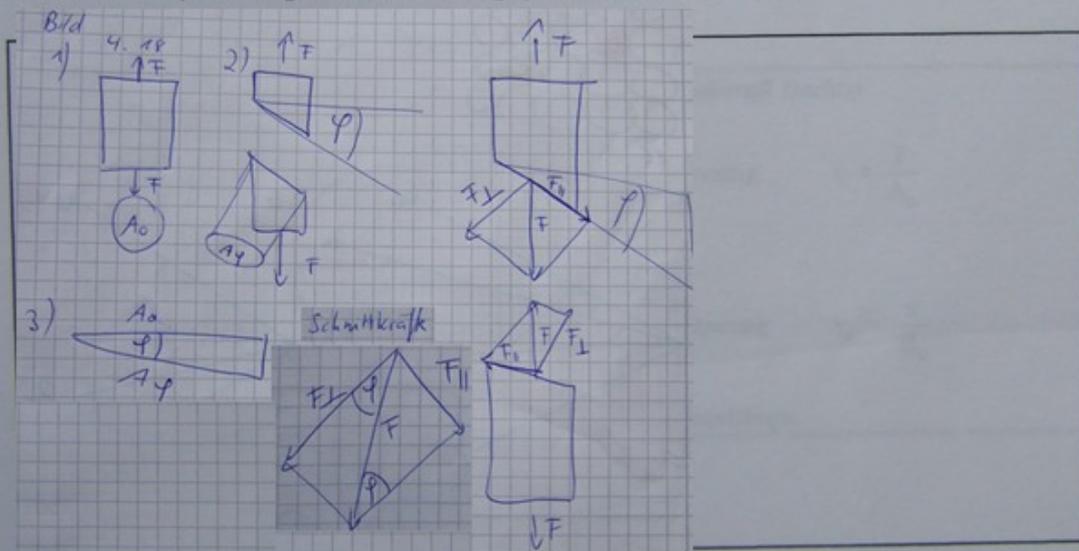


Bild 4.18: Anwendung des Schnittprinzips zur Einführung von Normal- und Schubspannungen

Schnittfläche: 
$$A_{\varphi} = \frac{A_0}{\cos \varphi}$$

Schnittkräfte: 
$$F_{\perp} = F \cos \varphi$$

$$F_{\parallel} = F \sin \varphi$$

↳ **Normalspannung:**

$$\sigma_\varphi = \frac{F_\perp}{A_\varphi} = \frac{F}{A_0} \cos^2 \varphi = \sigma \cos^2 \varphi$$

mit  $\sigma =$  Nennspannung

↳ **Schubspannung:**

$$\tau_\varphi = \frac{F_\parallel}{A_\varphi} = \frac{F}{A_0} \sin \varphi \cos \varphi = \frac{F}{2A_0} \sin 2\varphi$$

bzw.  $\tau_\varphi = \frac{\sigma}{2} \sin 2\varphi$

Für  $\varphi = 45^\circ$  wird

$$\tau_{45^\circ} = \frac{\sigma}{2} = \tau_{\max}!$$

b) Hooke'sches Gesetz bei Normal- bzw. Schubbeanspruchung

Linear-elastische Beanspruchung durch

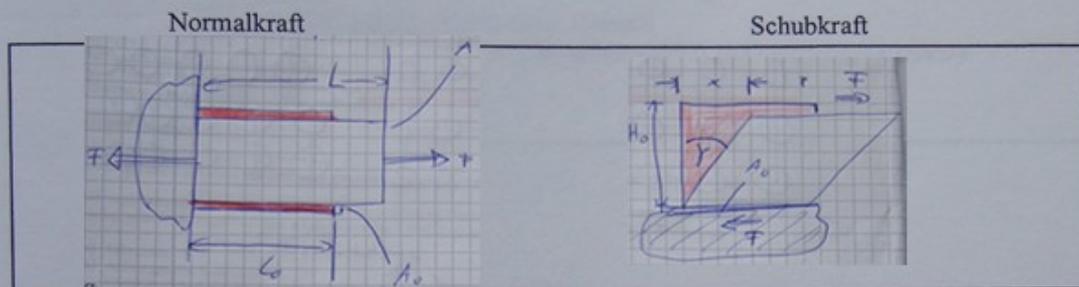


Bild 4.19: Beanspruchung durch Normalkraft (links) und Schubkraft (rechts)

Normalspannung  
(Nennspannung)

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Schubspannung

$$\tau = \frac{F}{A_0}$$

bewirken

elastische Dehnung

$$\epsilon_e = \frac{L - L_0}{L_0}$$

elastische Scherung

$$\gamma_e = \frac{x}{H_0}$$

Daraus ergeben sich folgende, in Bild 4.20 skizzierte Zusammenhänge:

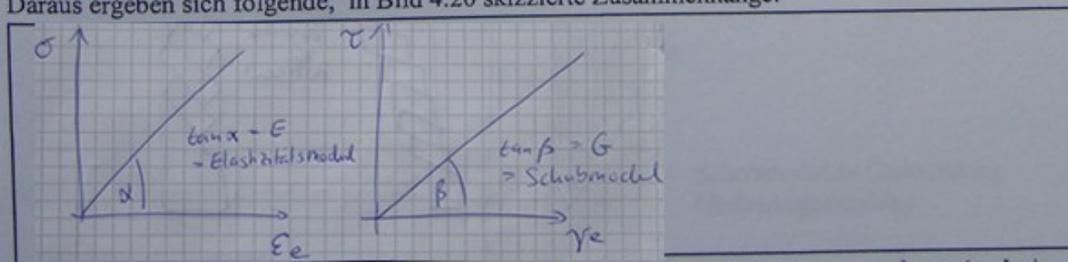


Bild 4.20: Linear-elastisches Verhalten bei Normal- (links) bzw. Schubbeanspruchung (rechts)

Somit gilt:

$$\sigma = E \epsilon_e$$

bzw.

$$\tau = G \gamma_e$$

Unter der Voraussetzung linear-elastischen Verhaltens gültig bis zu Beanspruchungen bei denen Bruch einsetzt (vgl. Bild 4.21).

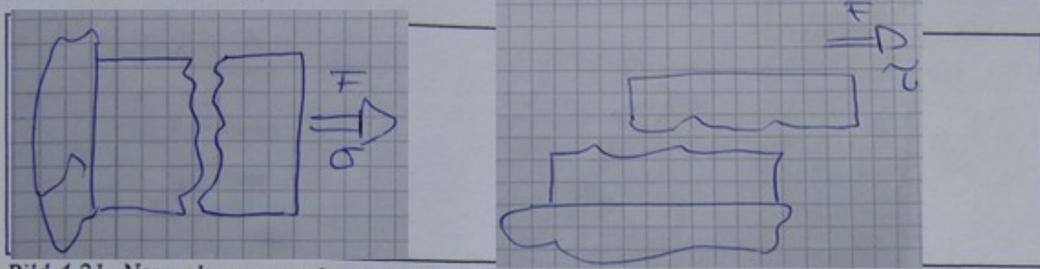


Bild 4.21: Normalspannungsbruch (Trennbruch) bzw. Schubspannungsbruch (Scherbruch)

### c) Schubfestigkeit idealer Kristalle

- Annahmen:
- Störungsfreier kubisch primitiver Kristall
  - F wirke als Schubkraft in der Gleitebene  $\{hkl\}$  in Gleitrichtung  $\langle uvw \rangle$
  - F steigern bis zum Bruch

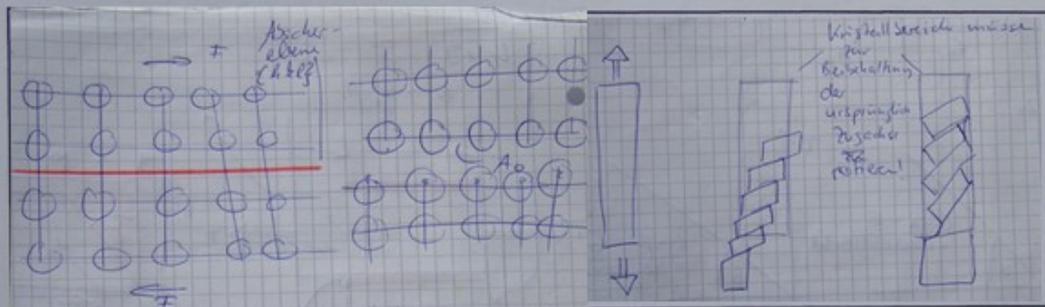


Bild 4.22: Trennung durch Abscherung eines Idealkristalls

Vorgang: Trennung durch Abscherung erfolgt unter **gleichzeitiger Überwindung** der Bindungen zwischen allen, längs der Gleitebene benachbarten Atomen.

Bedingung:  $F = F_{\text{krit}}$   
 bzw.  $\frac{F_{\text{krit}}}{A_0} = \tau_{\text{krit}}^{\text{ideal}} = \text{ideale Schubfestigkeit}$

Rechnung liefert:  $\tau_{\text{krit}}^{\text{ideal}} = \frac{G_{\langle uvw \rangle}}{30}$  mit  $G_{\langle uvw \rangle} =$  Schubmodul in Gleitrichtung  $\parallel$  Belastungsrichtung

Beispiel: Aluminium (kfz !)  
 Gleitebene  $\{111\}$ , Gleitrichtung  $\langle 110 \rangle$ ,  $G_{\langle 110 \rangle} = 27\,000 \text{ N/mm}^2$

$\Rightarrow \tau_{\text{krit}}^{\text{ideal}} \approx 900 \text{ N/mm}^2$

Realkristalle (Einkristalle) ergeben jedoch im Experiment

$$\tau_{krit}^{exp} \approx 1 \text{ N/mm}^2.$$

Also:

$$\tau_{krit}^{ideal} / \tau_{krit}^{exp} \approx 900$$

Ursache für Diskrepanz: **Versetzungen!**

d) Plastische Verformung realer Kristalle

Plastische Verformung erfolgt mikroskopisch durch

kristallographisch unbegrenzte  
plastische Abscherung (Abgleitung)  
dichtest gepackter Gleitebenen in  
dichtest gepackten Gleitrichtungen

"Gleitverformung"

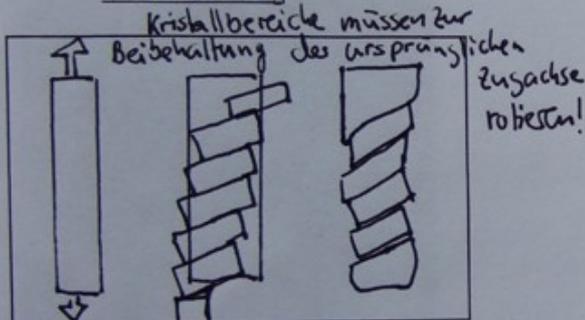


Bild 4.23: Gleitverformung (schematisch)

kristallographisch begrenzte  
plastische Abscherung (Abgleitung)  
definierter Zwillingsgleitebenen  
in definierten Zwillingsgleitrichtungen

"Zwillingsverformung"

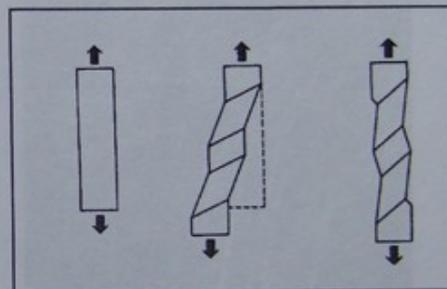


Bild 4.24: Zwillingsverformung (schematisch)

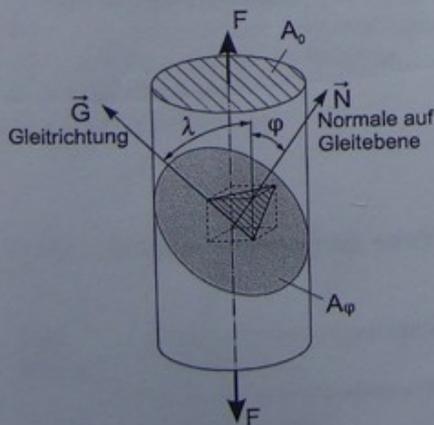


Bild 4.25: Mit der Zugkraft  $F$  belasteter zylindrischer Einkristall

Wirkt auf einen zylindrischen Einkristall der Querschnittsfläche  $A_0$  momentenfrei die Kraft  $F$ , so wirkt in der Gleitebene in Gleitrichtung die Schubspannung

$$\tau = \frac{F}{A_0} \cos \varphi \cos \lambda = \sigma \cos \varphi \cos \lambda$$

Das Produkt  $\cos \varphi \cos \lambda$  wird als Schmidfaktor  $m$  bezeichnet.

Zwischen der Normalspannung  $\sigma$  und der Schubspannung  $\tau$  besteht also der Zusammenhang

$$\sigma = M_T \cdot \tau \quad \text{mit} \quad M_T = \frac{1}{m} = \frac{1}{\cos \varphi \cos \lambda}$$

$M_T$  heißt Orientierungsfaktor und nimmt folgende Werte an

$$2.00 < M_T < 3.67$$

Über alle Kristallorientierungen gemittelt ergibt sich

$$\bar{M}_T = 2.24$$

Erreicht  $\tau$  bzw.  $\sigma$  einen kritischen Wert, so setzt

Gleitverformung

oder

Zwillingsverformung

ein. Als Folge davon bilden sich an der Kristalloberfläche typische Gleitmerkmale aus, und zwar

Gleitbänder

und

Zwillingsbänder

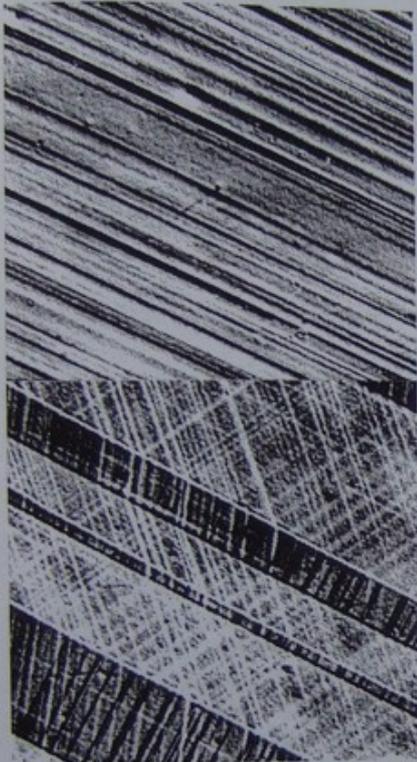


Bild 4.26: Gleitbänder bei vielkristallinem CuZn10 nach plastischer Verformung.  
Oben: Einfachgleitung,  
unten: Mehrfachgleitung

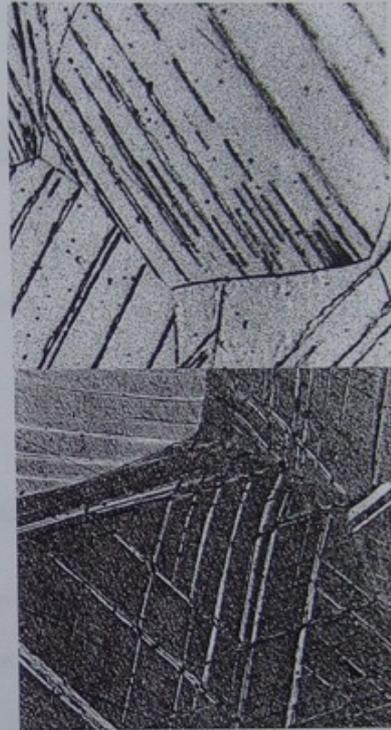


Bild 4.27: Zwillingsbänder bei Vielkristallen nach plastischer Verformung.  
Oben: Einfachzwillingsbildung bei FeSi2,5,  
unten: Mehrfachzwillingsbildung bei CuZn15

### 4.3.2 Formale Einführung von Versetzungsgrundtypen

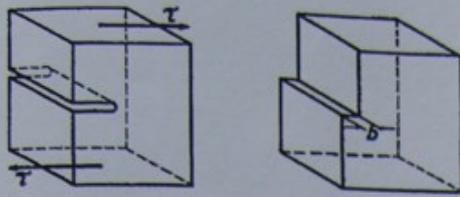
Dazu: Gedankenexperimente mit quaderförmigen Bereichen eines kubisch primitiven Gitters

Schritte:

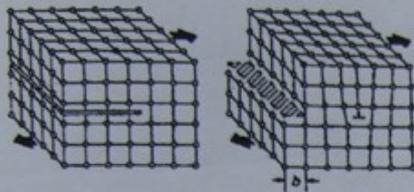
- Aufschneiden,
- Verschieben des oberen Schnitufers gegenüber dem unteren,
- "Verschweißen"
- Charakterisierung des Endzustandes.

Ergebnis: Je nach Schnittlage verschiedenartige Versetzungen

a) Erzeugung und Merkmale einer Stufenversetzung



Formale Erzeugung in einem Kontinuum



Erzeugung in einem kubisch primitiven Gitter

Bild 4.28: Erzeugung und Merkmale einer Stufenversetzung

- Formale Erzeugung
  - Gerade Schnittkante senkrecht zu  $\tau$
  - Verschieben um Burgersvektor  $\vec{b}$
  - Zusammenschweißen
  - Festlegung der "Versetzungslinie" als schlauchartigen Werkstoffbereich um das verschweißte Schnittende
- Auftreten einer eingeschobenen Gitterhalbene
- Charakterisierung der Versetzungslinie durch Linienvektor  $\vec{s}$
- $\vec{b}$  steht überall senkrecht zu  $\vec{s}$
- Bewegungsrichtung der Versetzungslinie bei Überschreiten einer kritischen Schubspannung  $\tau$  parallel zu  $\vec{b}$  und zu  $\tau$  sowie senkrecht zu  $\vec{s}$
- Abkürzungssymbole für Stufenversetzungen:  $\perp$ ,  $\tau$

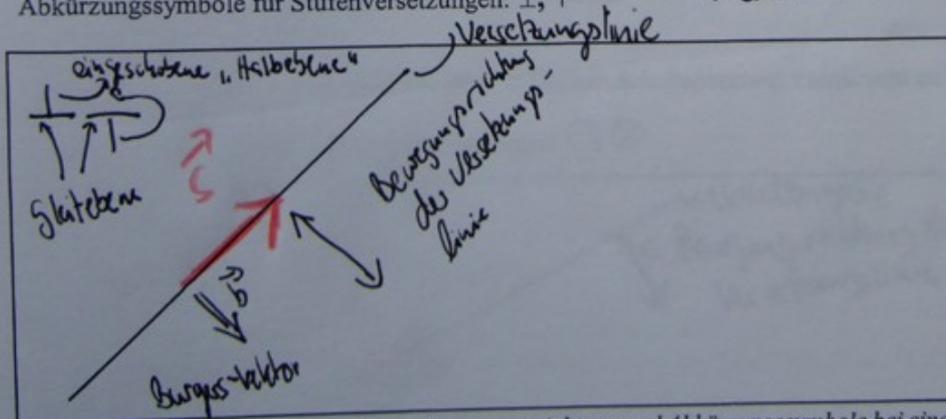


Bild 4.29: Linienvektor, Burgersvektor, Bewegungsrichtung und Abkürzungssymbole bei einer Stufenversetzung

b) Erzeugung und Merkmale einer Schraubenversetzung

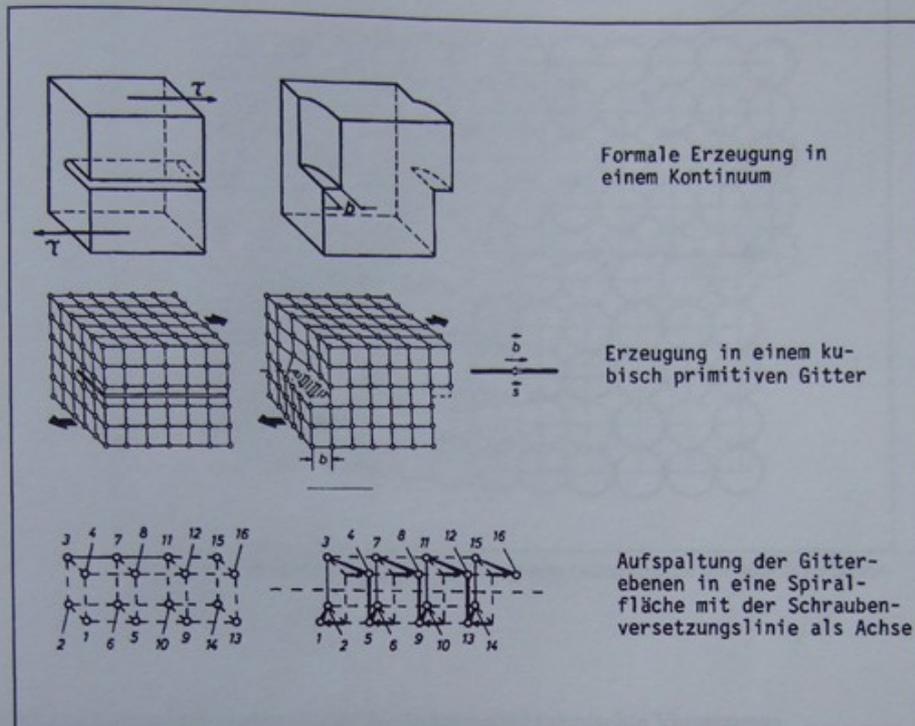


Bild 4.30: Erzeugung und Merkmale einer Schraubenversetzung

Unterschiede zur Stufenversetzung:

- Formale Erzeugung:  
→ Gerade Schnittkante parallel zu  $\tau$
- Auftreten einer schraubenförmigen Aufspaltung der Gitterebenen (analog zu einer zylinderförmigen Hochgarage!)
- $\vec{b}$  ist überall parallel zu  $\vec{s}$
- Bewegungsrichtung bei Überschreiten einer kritischen Schubspannung  $\tau$  senkrecht zu  $\vec{b}$ , zu  $\vec{s}$  und zu  $\tau$
- Abkürzungssymbole für Schraubenversetzungen:  $\odot$ ,  $\otimes$

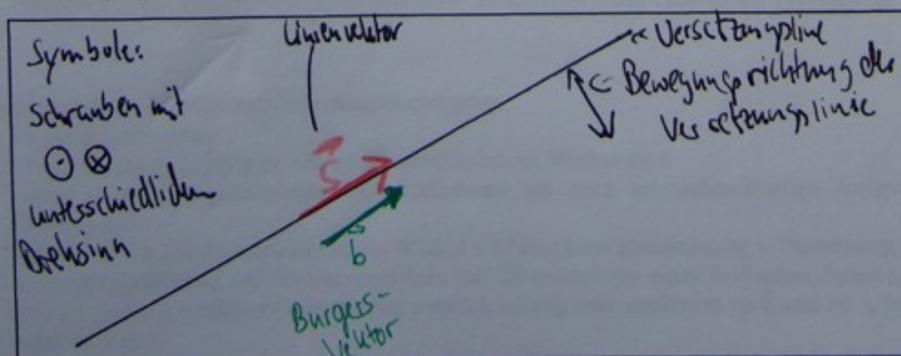


Bild 4.31: Linienvektor, Burgersvektor, Bewegungsrichtung und Abkürzungssymbole bei einer Schraubenversetzung

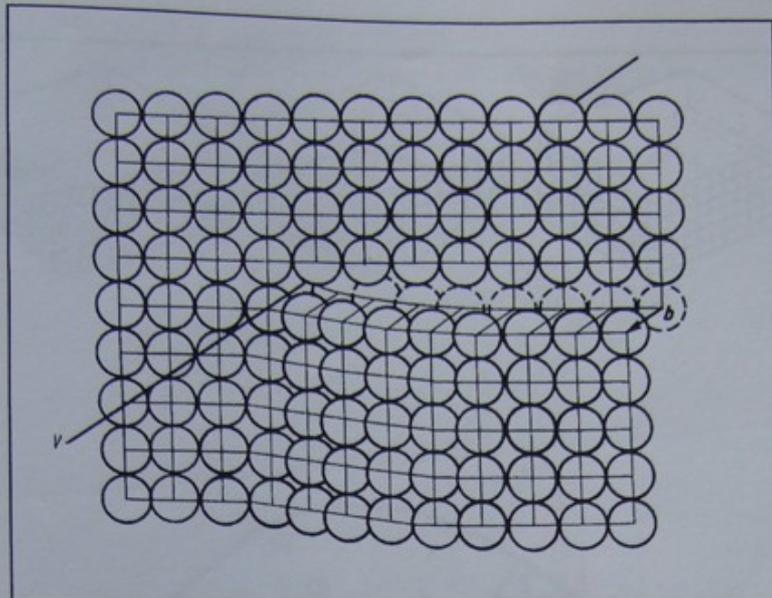


Bild 4.32: Schraubenförmige Aufspaltung von Gitterebenen um eine Schraubenversetzung

c) Erzeugung und Merkmale einer Mischversetzung (gemischte Versetzung)

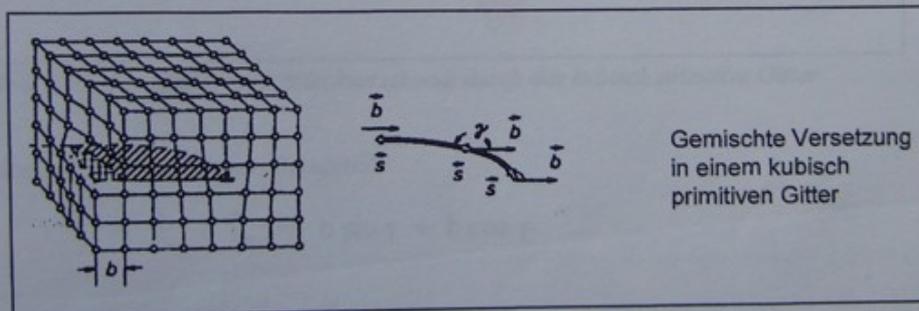


Bild 4.33: Erzeugung und Merkmale einer Mischversetzung (gemischte Versetzung)

Unterschiede zu Stufen- und Schraubenversetzung:

- Formale Erzeugung:  
→ Gebogene Schnittkante mit lokal verschiedenem Winkel zu  $\tau$
- Lokal sowohl eingeschobene Gitterhalbene als auch schraubenförmige Aufspaltung von Gitterebenen
- $\vec{b}$  bildet mit  $\vec{s}$  lokal unterschiedliche Winkel  $\gamma$  (daher auch Bezeichnung  $\gamma$ -Versetzung)
- Bewegungsrichtung der Versetzungslinie bei Überschreiten einer kritischen Schubspannung  $\tau$  erfolgt je nach örtlicher Orientierung parallel, schräg oder senkrecht zu  $\vec{b}$  und zu  $\tau$ , jedoch stets senkrecht zu  $\vec{s}$

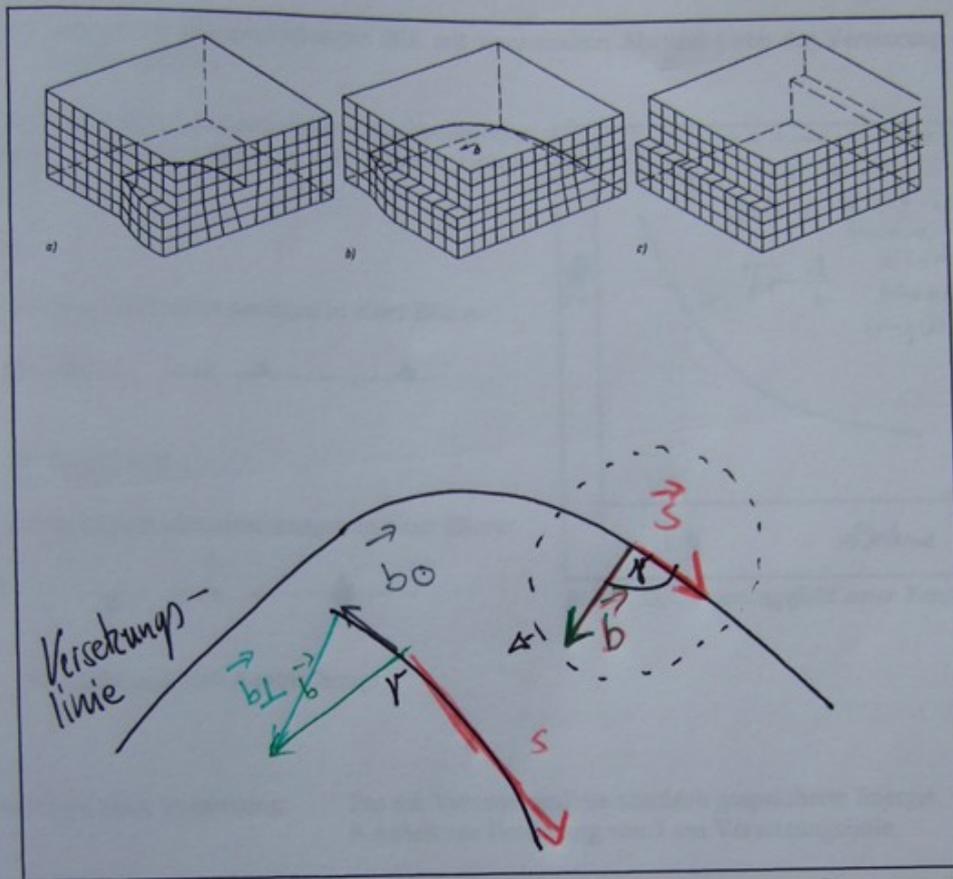


Bild 4.34: Bewegung einer Mischversetzung durch das kubisch primitive Gitter

- Aufspaltung der lokalen Versetzungsanteile

$$\vec{b} = \vec{b}_\perp + \vec{b}_\parallel = b \sin \gamma + b \cos \gamma$$

### 4.3.3 Eigenspannungsfelder und Linienenergie

Durch Versetzungen wird der regelmäßige Gitteraufbau gestört

- ⇒ Gitterverzerrungen
- ⇒ Eigenspannungsfelder!

Stufenversetzungen: Normalspannungsfeld und Schubspannungsfeld

Schraubenversetzungen: Nur Schubspannungsfeld

Wichtig: Betrag der Eigenspannungen fällt mit wachsendem Abstand  $r$  von der Versetzung proportional zu  $1/r$  ab.

Aufgrund der Eigenspannungsfelder wechselwirken Versetzungen untereinander und mit anderen Gitterstörungen!

Beispiele:

- Gleichsinnige Stufenversetzungen in einer Ebene:



⇒ Abstoßung!

- Ungleichsinnige Stufenversetzungen in einer Ebene:



⇒ Anziehung und Auslöschung!

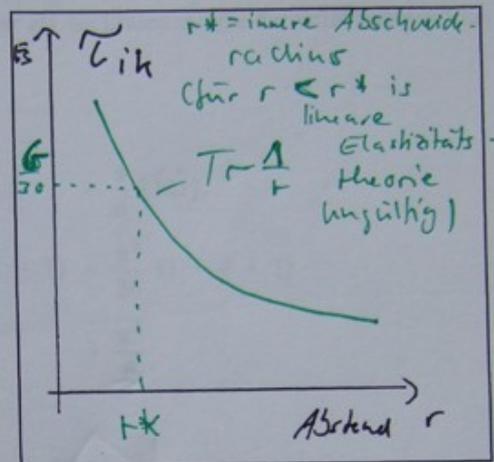


Bild 4.35: Spannungsfeld einer Versetzung

Linienenergie einer Versetzung: Pro cm Versetzungslinie elastisch gespeicherte Energie  
 $\triangleq$  Arbeit zur Erzeugung von 1 cm Versetzungslinie

Quantitative Abschätzung durch Integration über das Eigenspannungsfeld unter Vernachlässigung des Versetzungskerns liefert

$$U_L \approx Gb^2$$

mit  $G$  = Schubmodul;  $b$  = Betrag des Burgersvektors.

Da die Linienenergie proportional zu  $b^2$  ist, werden nur die kürzesten Burgersvektoren als kleinste Abstände der Atomschwerpunkte im jeweiligen Gitter realisiert:

$$\text{kfz: } \vec{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$$

$$\text{krz: } \vec{b} = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$$

Diese sind gleichzeitig Translationsvektoren der jeweiligen Kristallgitter. Man spricht von **vollständigen Versetzungen**.

Da diese Burgersvektoren in dichtest gepackten Gitterrichtungen liegen, bestimmen sie auch die Auswahl der kristallographisch festgelegten Gleitrichtungen, d. h.  $\vec{b} \parallel$  Gleitrichtung!

### 4.3.4 Teilversetzungen

Da die Linienenergie proportional zu  $b^2$  ist, können vollständige Versetzungen in Teilversetzungen aufspalten, wenn die Summe aus deren Linienenergien kleiner als die Linienenergie der vollständigen Versetzung ist.

Beispiel im kfz-Gitter:

$$\frac{a}{2} [\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6} [\bar{2}11] + \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}],$$

$$\text{da } \frac{a^2}{4} (1 + 1 + 0) > \frac{a^2}{36} (4 + 1 + 1) + \frac{a^2}{36} (1 + 4 + 1)$$

$$\frac{a^2}{2} > \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{6}$$

Die entstandenen Teilversetzungen des Typs

$$\frac{a}{6} \langle 112 \rangle$$

werden auch als **Shockley- oder unvollständige Versetzungen** bezeichnet, da ihr Burgersvektor kein Vektor des Kristallgitters ist.

Zwischen den Teilversetzungen wird die Stapelfolge der Gitterebenen verändert

⇒ Stapelfehler!

Beispiel im kfz-Gitter:

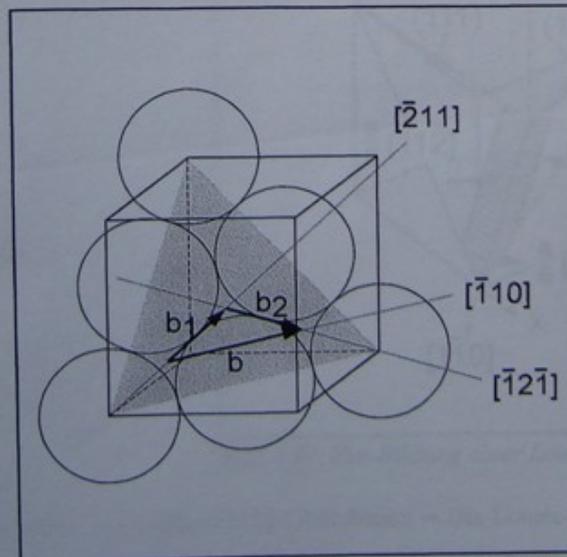


Bild 4.36: Richtungen vom Typ  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$

Die Teilversetzung mit dem Burgersvektor

$$\frac{a}{6} [\bar{2}11]$$

verschiebt die C-Atome auf Plätze der Ebene A. Die Stapelfolge der (111)-Ebenen wird dabei gestört:

...ABCABABC...

Die Teilversetzung mit dem Burgersvektor

$$\frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$$

verschiebt die Atome wieder in C-Lagen.

Der Stapelfehler existiert also nur zwischen den Teilversetzungen.

Teilversetzungen können miteinander reagieren.

Beispiel: Bildung einer Lomer-Cottrell-Versetzung aus 2 Teilversetzungen in verschiedenen {111}-Ebenen:

$\vec{s}$  bei beiden Versetzungen  $[1\bar{1}0]$

$$\text{In } (111) : \vec{b} = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$$

$$\text{In } (1\bar{1}\bar{1}) : \vec{b} = \frac{a}{2} [011]$$

Aufspaltungen:

$$\frac{a}{2} [10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6} [11\bar{2}] + \frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}]$$

$$\frac{a}{2} [011] \rightarrow \frac{a}{6} [112] + \frac{a}{6} [\bar{1}21]$$

Reaktion von zwei Teilversetzungen:

$$\frac{a}{6} [\bar{1}21] + \frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}] = \frac{a}{6} [110]$$

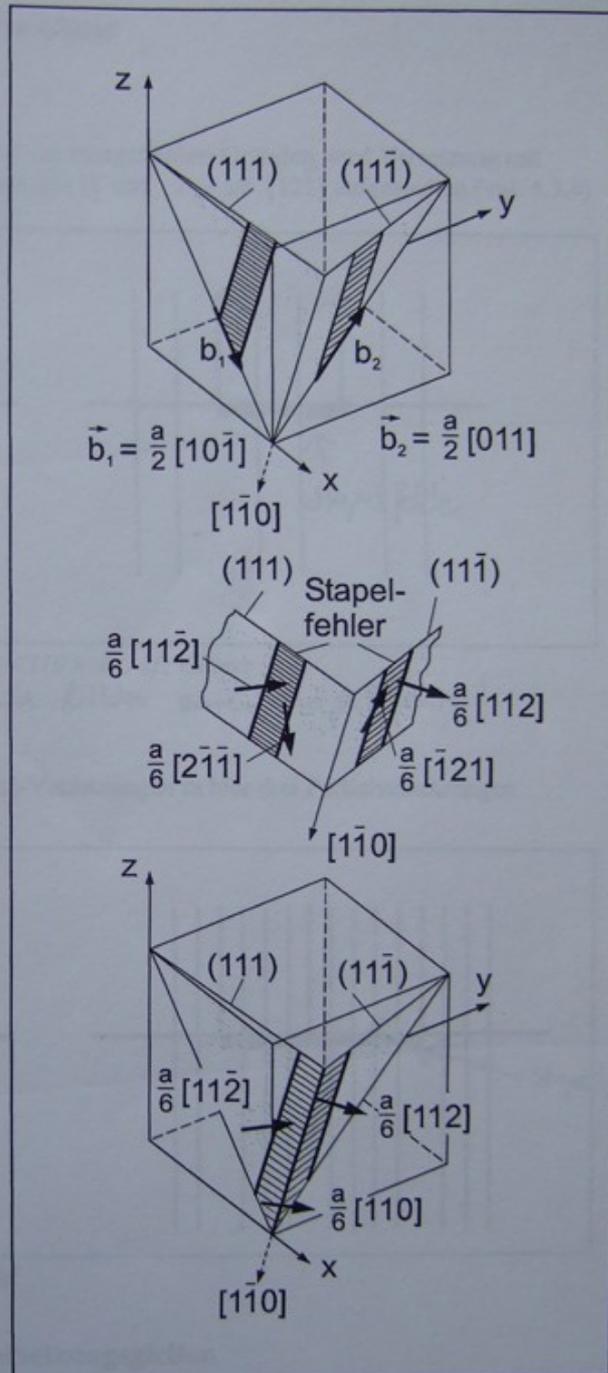


Bild 4.37: Zur Bildung einer Lomer-Cottrell-Versetzung

Der Vektor  $\frac{a}{6} [110]$  liegt in keiner der beiden {111}-Gleitebenen  $\rightarrow$  Die Lomer-Cottrell-Versetzung

ist sesshaft und stellt ein wirksames Hindernis gegen die Bewegung weiterer Versetzungen dar.

### 4.3.5 Stufenversetzungen im kfz und krz Gitter

kfz: Gleitsystem  $\{111\} \langle 110 \rangle$

Wegen Stapelfolge der  $\{110\}$ -Ebenen (abab) und aus energetischen Gründen wird Versetzung mit  $\vec{b}_{\text{ges}} = a/2 [101]$  in 2 Partialversetzungen  $b_1 = a/6 [211]$  und  $b_2 = a/6 [121]$  aufgespalten (vgl. 4.3.4)

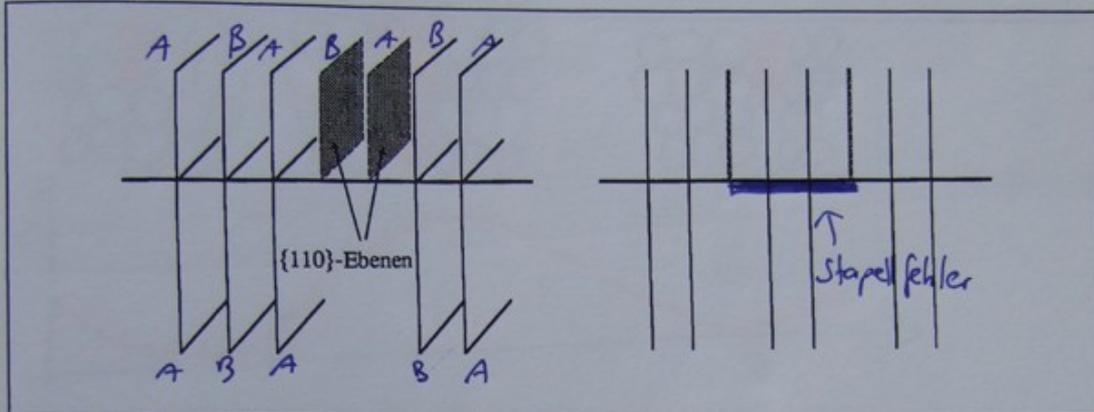


Bild 4.38: Stufenversetzung im Gleitsystem  $\{111\} \langle 110 \rangle$  des kfz Gitters

Versetzungen stoßen sich ab und bilden einen Stapelfehler!

krz: Gleitsystem  $\{110\} \langle 111 \rangle$

Analog zum kfz-Gitter Aufspaltung der  $a/2 [111]$ -Versetzung in hier drei Partialversetzungen

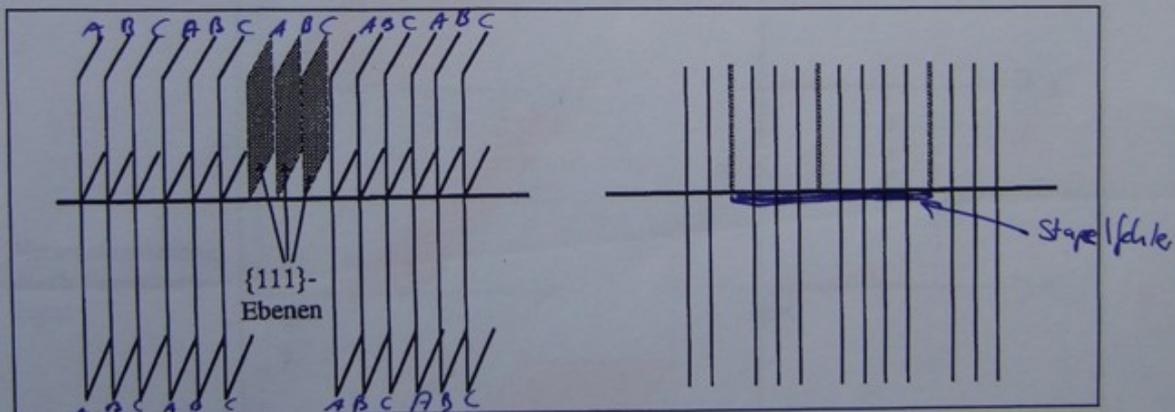


Bild 4.39: krz: Gleitsystem  $\{110\} \langle 111 \rangle$  *gese*

### 4.3.6 Plastische Verformung durch Versetzungsgleiten

**Gleiten:** Abgleitung benachbarter Kristallteile relativ zueinander auf Gleitebenen in Gleitrichtungen durch fortgesetztes Aufbrechen und Wiederherstellen von atomaren Bindungen längs der Versetzungslinie

⇒ Wichtigster Prozeß der plastischen Verformung metallischer Werkstoffe!

Entscheidender Punkt: Bei der Abgleitung benachbarter Kristallteile müssen **nicht alle** die Gleitebene durchsetzenden Atombindungen aufgebrochen werden, sondern nur die entlang der Versetzungslinie.  
 → relativ geringer Kraftbedarf erforderlich!

Bei ihrer Bewegung durchläuft die Versetzung stabile und labile Positionen.

Schematisches Beispiel im kubisch primitiven Gitter:

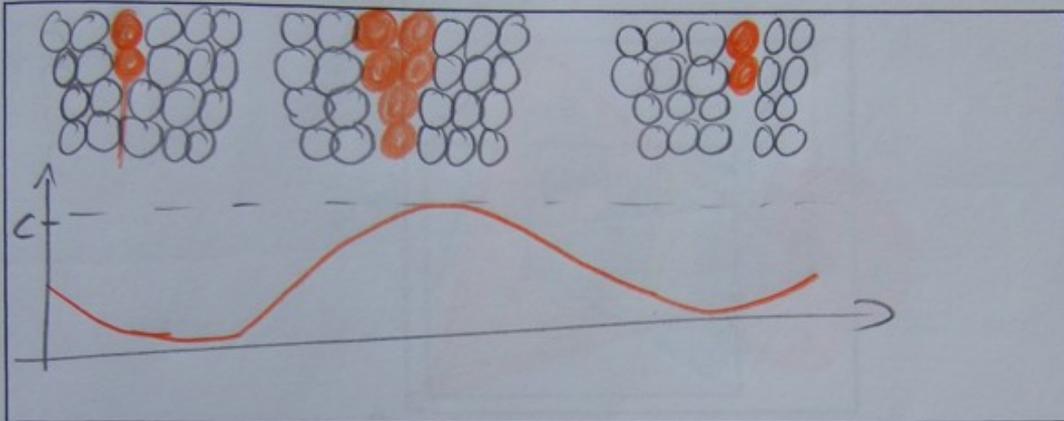


Bild 4.40: Durchlaufen stabiler und labiler Positionen bei der Bewegung einer Versetzung durch das kubisch primitive Gitter (Schema)

Veranschaulichung durch Teppichanalogon:

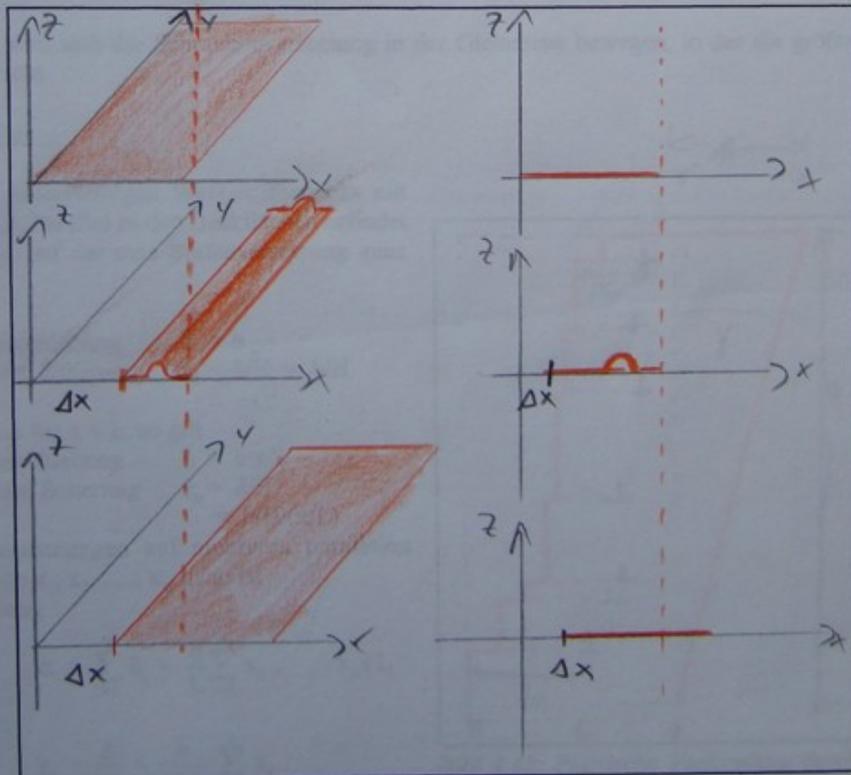


Bild 4.41: Bewegung einer Teppichfalte

Die Versetzung entspricht dem gestörten Bereich (Teppichfalte), die die Ableitung des gesamten Teppichs um  $\Delta x$  erleichtert. Beim Gleiten erfolgt Versetzungsbewegung in einer Gleitebene, die Linienvektor und Burgersvektor enthält. Bei **Stufen- und gemischten Versetzungen** spannen Burgersvektor und Linienvektor eine eindeutige Gleitebene auf. Bei (nicht aufgespaltenen) **Schraubenversetzungen** liegen Burgersvektor und Linienvektor in einer Linie, die mehreren Gleitebenen angehören kann.

Beispiel im kfz-Gitter:

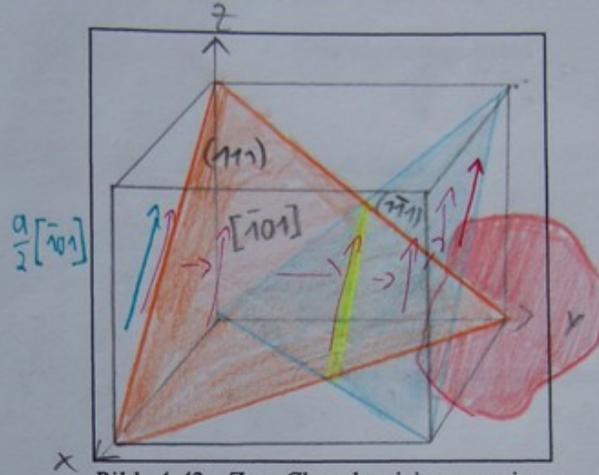


Bild 4.42: Zur Charakterisierung einer Schraubenversetzung im kfz Gitter

Bei Beanspruchung wird sich die Schraubenversetzung in der Gleitebene bewegen, in der die größte Schubspannung herrscht.

Quantitative Behandlung:

Betrachtung eines quaderförmigen Werkstoffbereichs mit Abmessungen  $H, L, B$ . Parallel zu den Deckflächen befindet sich eine Gleitebene, auf der eine Stufenversetzung ganz durchgelaufen ist.

Dabei ist  $\Rightarrow$  Verschiebung  $\delta = b$   
 $\Rightarrow$  plast. Scherung  $\gamma_p = \delta/H = b/H$

Erfolgt Bewegung nur bis  $x < L$ , so gilt  
 $\Rightarrow$  Verschiebung  $\delta = b \cdot x/L$   
 $\Rightarrow$  plast. Scherung  $\gamma_p = \delta/H = b/H \cdot (x/L)$

Laufen  $n$  Stufenversetzungen auf mehreren parallelen Gleitebenen die Wege  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , dann ist

$\Rightarrow$  Gesamtverschiebung

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \delta_i = \frac{b}{L} \sum_{i=1}^n x_i, \quad x_i \leq L$$

$\Rightarrow$  plast. Scherung

$$\gamma_p = \frac{\Delta}{H} = \frac{b}{HL} \sum_{i=1}^n x_i$$

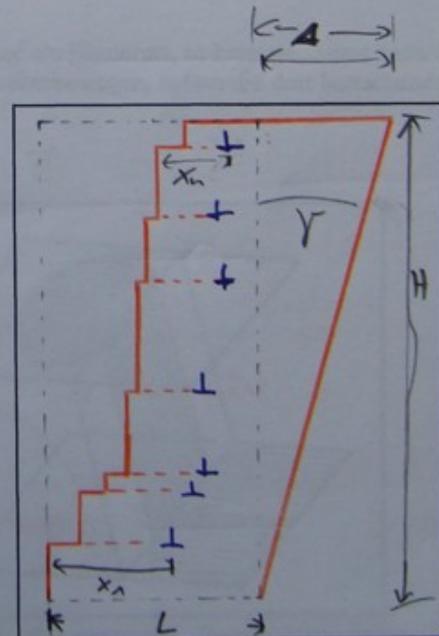


Bild 4.43: Plastische Verformung durch Versetzungsbewegung

Ersatz von  $\sum_{i=1}^n x_i = n\bar{x}$  mit  $\bar{x}$  = mittlerem Versetzungslaufweg

ergibt  $\gamma_p = \frac{n}{HL} b\bar{x}$  mit  $\frac{n}{HL} = \rho_{gl}$  = Zahl der gleitfähigen Versetzungen pro  $cm^2$   
= Gleitversetzungsdichte

Es gilt also  $\gamma_p = \rho_{gl} b\bar{x}$ .

Mit  $\epsilon_p = \gamma_p/m$  und  $m$  = Orientierungsfaktor (vgl. Kap. 4.3.1) gilt ferner

$$\epsilon_p = \rho_{gl} b\bar{x}/m$$

Nimmt man an, daß  $\rho_{gl} = \text{konst.}(t)$ , so folgt daraus für die Dehngeschwindigkeit

$$\frac{d\epsilon_p}{dt} = \frac{\rho_{gl} b}{m} \cdot \frac{d\bar{x}}{dt} \quad \text{mit} \quad \frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{v} = \text{mittlere Versetzungsgeschwindigkeit}$$

oder  $\dot{\epsilon}_p = \frac{1}{m} \rho_{gl} b \cdot \bar{v}$

### 4.3.7 Quergleiten und Klettern von Versetzungen

#### a) Quergleiten von Schraubenversetzungen

Trifft eine Schraubenversetzung in ihrer (Haupt-) Gleitebene auf ein Hindernis, so kann sie in eine andere Gleitebene (= Quergleitebene) überwechseln und sich dort weiterbewegen, sofern die dort herrschende Schubspannung groß genug ist.

Beispiel (vgl. Bild 4.42):

Schraubenversetzung mit  $\vec{b} = \frac{a}{2} [\bar{1}01]$

wechselt aus der (111)-Ebene in die (1 $\bar{1}$ 1)-Ebene

Voraussetzung: Burgersvektor, Linienvektor und Schnittlinie der beiden Gleitebenen müssen parallel sein.

Bild 4.44 zeigt eine schematische Darstellung des Quergleitvorgangs.

Hindernis

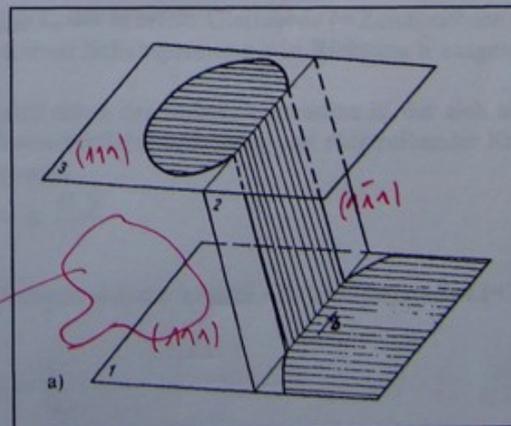


Bild 4.44: Schematische Darstellung des Quergleitvorgangs

## b) Klettern von Stufenversetzungen

Über das Anlagern von Leerstellen kann eine Stufenversetzung ihre Gleitebene verlassen. Da der Kletterprozeß die Versetzungslinie nicht gleichmäßig erfaßt, entstehen in ihr "Sprünge".

Wichtig: Da der Kletterprozeß auf Platzwechselfvorgängen (Diffusion) von Leerstellen beruht, ist er stark temperaturabhängig und tritt erst bei hohen Temperaturen ( $T \gtrsim 0,4 T_s$ , [K]) signifikant auf. Er ist eine der wichtigsten Ursachen für das "Kriechen" von Werkstoffen bei Hochtemperaturbeanspruchung.

Schematische Darstellung des Klettervorgangs und der Sprungbildung im kubisch-primitiven Gitter:

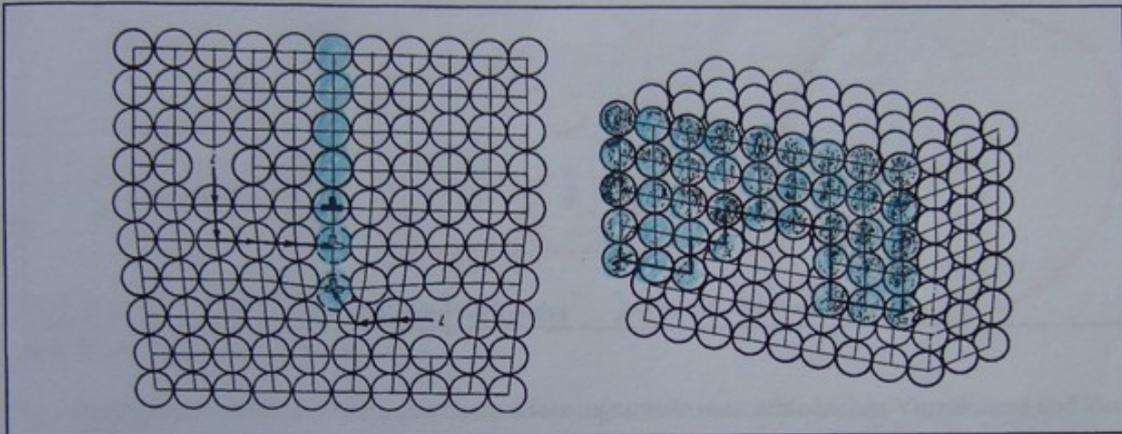


Bild 4.45: Schematische Darstellung des Klettervorgangs und der Sprungbildung im kubisch primitiven Gitter

## 4.3.8 Repetive Erzeugung von Versetzungen

### a) Frank-Read-Quelle

- Wird ein Stufenversetzungssegment der Länge  $L$ , das in seiner Gleitebene (= Zeichenebene) in den Punkten A und B verankert ist, der Wirkung einer Schubspannung  $\tau$  in Richtung  $\vec{b}$  ausgesetzt, so wölbt sie sich in Richtung  $\vec{b}$  aus.
- Mit steigender Schubspannung verkleinert sich dabei der Krümmungsradius  $R$ , der sich aus dem Gleichgewicht von vorwärtstreibender Kraft aus der Schubspannung und rücktreibender Kraft aus der Vergrößerung der Linienenergie ergibt, gemäß

$$R = \alpha \frac{G b}{\tau}$$

Als Bedingung für die Betätigung der Quelle ergibt sich der kritische Krümmungsradius (= Halbkreis)

$$R_{\text{krit}} = \frac{L}{2}$$

und damit

$$\tau_{\text{krit}} = 2 \alpha \frac{G b}{L}$$

Nach Überschreiten von  $\tau_{krit}$  kommt es zur Ausbreitung des Versetzungssegmentes.

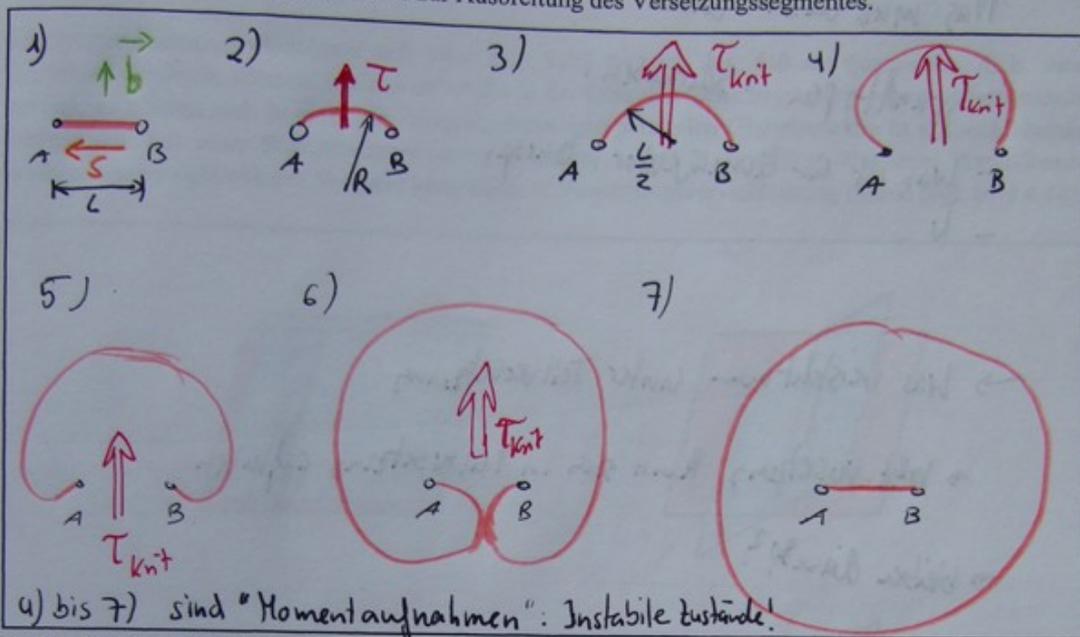


Bild 4.46: Frank-Read-Quelle

- Im Endstadium nähern sich Schraubenversetzungsanteile unterschiedlichen Vorzeichens und löschen sich aus.
- Zurück bleiben das ursprüngliche Versetzungssegment und ein umgebender, ausbreitungsfähiger Versetzungsring.
- Der gleiche Prozeß kann erneut ablaufen, so daß das Versetzungssegment A-B als Versetzungsquelle angesehen werden kann.
- In einem sonst ungestörten Kristall können die Versetzungsringe bis zu den Korngrenzen gleiten, wo sie sich unter gegenseitiger Abstoßung aufstauen (vgl. Bild 4.47)

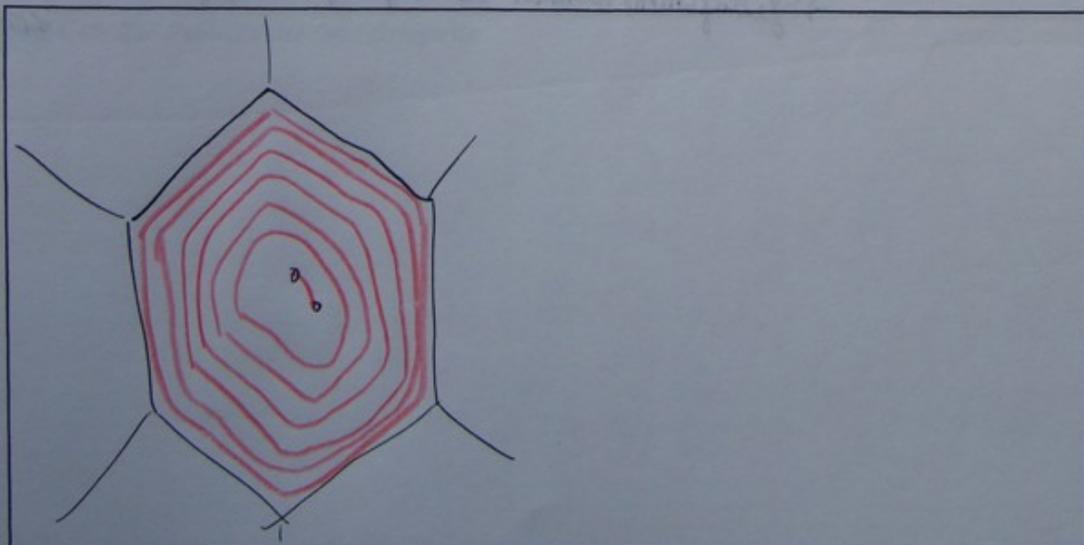


Bild 4.47: Aufstau repetitiv gebildeter Versetzungen an Korngrenzen

b) Quergleitquelle

Schraubenversetzungen zeichnen sich nach Kap 4.3.2 dadurch aus, daß sie quergleiten, d. h. ihre Gleitebene wechseln können. Bleiben dabei die in der Quergleitebene liegenden Versetzungssegmente ortsfest, so können sich in einer zur Ausgangsgleitebene parallelen Gleitebene die in a) geschilderten Verhältnisse mit einer Schraubenversetzung zwischen A und B einstellen. Ein dem Frank-Read-Mechanismus vergleichbarer Vorgang kann dann zu Versetzungsvervielfachung führen (vgl. Bild 4.48).

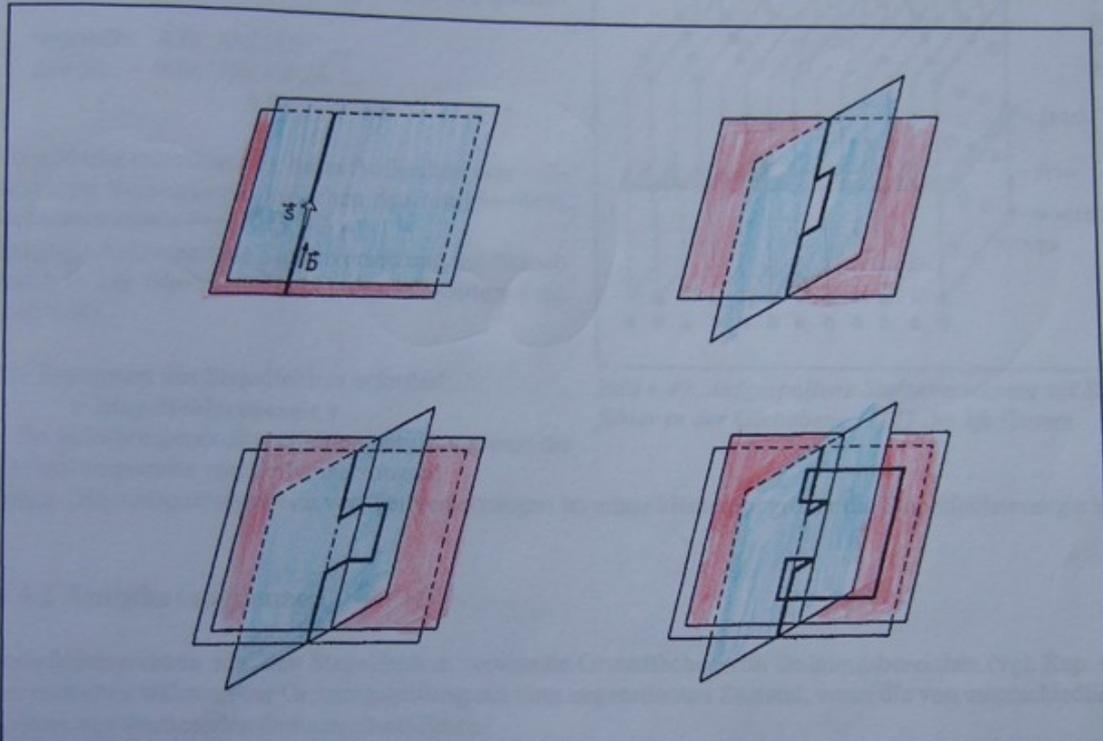


Bild 4.48: Zur Funktion der Quergleitquelle

## 4.4 Flächenförmige Gitterstörung

### 4.4.1 Stapelfehler

Stapelfehler sind Störungen der regelmäßigen Stapelfolge bestimmter Gitterebenen.

Beispiel für kfz-Gitter: Stapelfolge von  $\{111\}$ -Ebenen

ungestört: ABCABCABC ....

gestört: ABCAB/ABCA ....

↑ Stapelfehler

Stapelfehler entstehen z.B. beim Aufspalten von vollständigen Versetzungen zwischen den resultierenden Teilversetzungen (vgl. Kap. 4.3.4)

Beispiel: Aufgespaltene Stufenversetzung mit Stapelfehler in der Gleitebene  $\{111\}$  des kfz-Gitters (vgl. Bild 4.49).

Zur Erzeugung des Stapelfehlers erforderlich:

- **Stapelfehlerenergie  $\gamma$**

→ die aufzubringende Stapelfehlerenergie begrenzt die Aufspaltungsweite von Teilversetzungen!

Folge: Die Aufspaltungsweite von Teilversetzungen ist umso kleiner, je größer die Stapelfehlerenergie ist.

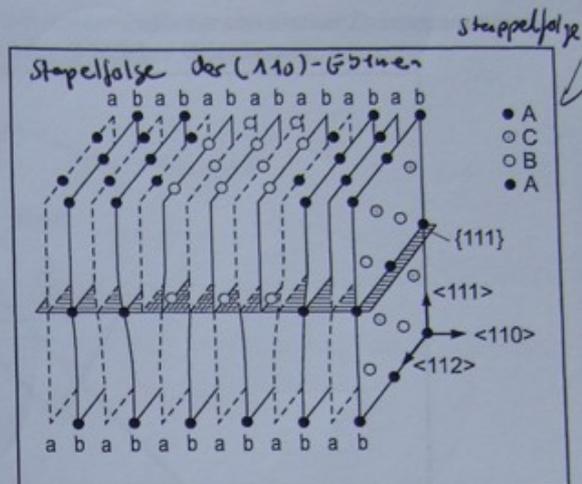


Bild 4.49: Aufgespaltene Stufenversetzung mit Stapelfehler in der Gleitebene  $\{111\}$  des kfz-Gitters

### 4.4.2 Antiphasengrenzen

Antiphasengrenzen sind den Stapelfehlern verwandte Grenzflächen von Ordnungsbereichen (vgl. Kap. 4.1). Sie entstehen während der Ordnungsbildung aus dem ungeordneten Zustand, wenn die von unterschiedlichen Keimen aus wachsenden Ordnungsbereiche zusammenstoßen und nicht der Ordnung entsprechend zusammenpassen oder wenn Versetzungen während der plastischen Verformung durch Ordnungsbereiche bewegt werden.

Beispiel: Geordnete Phase vom Typ AB im kfz-Gitter, dargestellt an der  $(100)$ -Ebene (vgl. Bild 4.50)

Längs der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegt im geordneten Gitter die Nachbarschaft ...ABABAB... vor.

Störung der Nachbarschaft durch die Antiphasengrenze: ...ABAB/BAB... bzw. ABABA/ABAB...

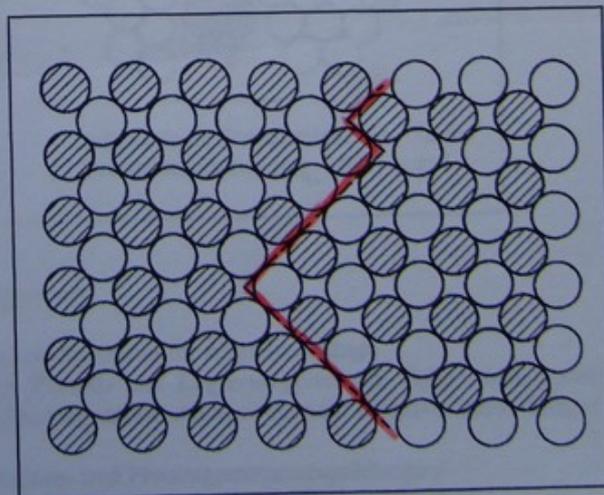


Bild 4.50: Geordnete Phase vom Typ AB im kfz-Gitter, dargestellt an der  $(100)$ -Ebene

### 4.4.3 Korngrenzen und Phasengrenzen

**Korngrenzen** vermitteln zwischen Festkörperbereichen gleicher chem. Zusammensetzung und Gitterstruktur, aber unterschiedlicher Orientierung.

**Phasengrenzen** vermitteln zwischen Festkörperbereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und/oder unterschiedlicher Gitterstruktur sowie meist unterschiedlicher Orientierung.

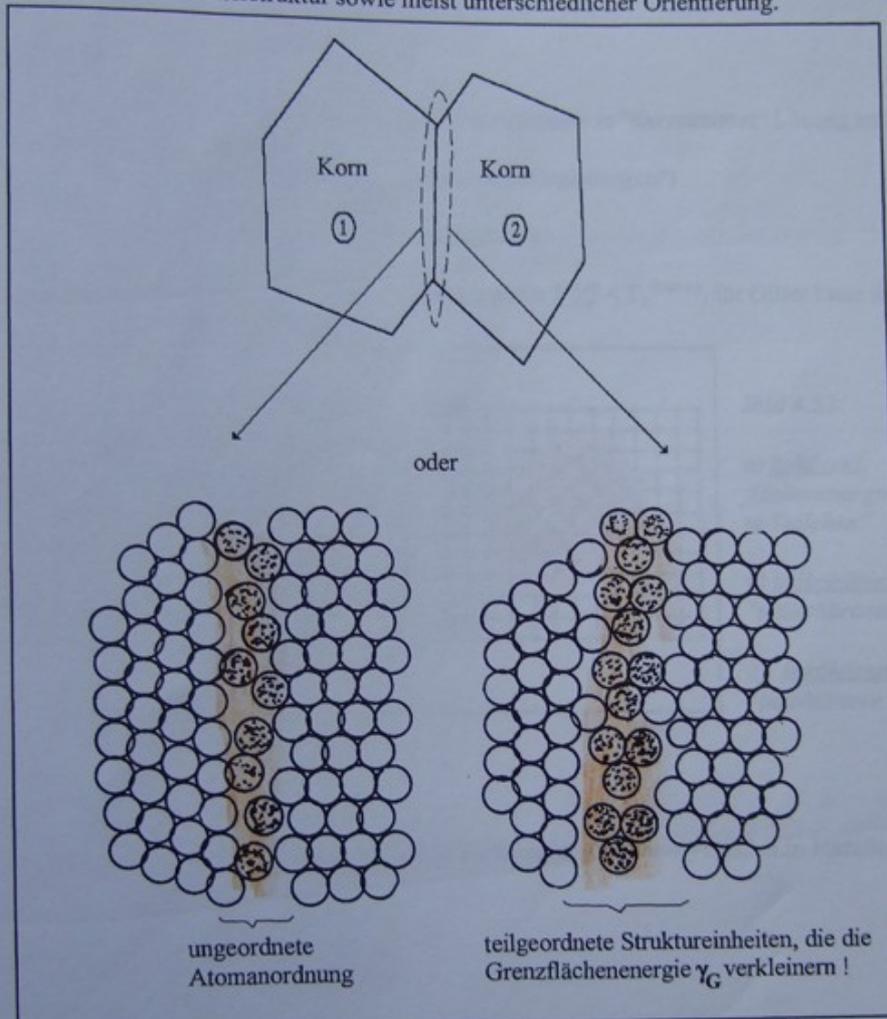


Bild 4.51: Korngrenzenstruktur

Wichtige Eigenschaften von Korn- und Phasengrenzen:

- sie zerstören die Kohärenz benachbarter Werkstoffbereiche für Abgleitvorgänge
- sie treten in elastische Wechselwirkung mit **Fremd- und Legierungsatomen**. Folge: Ansammlungen (Segregationen) dieser Atome in Korn- und Phasengrenzen und deswegen oft negative Auswirkungen auf das Festigkeitsverhalten
  - ⇒ Begünstigung von Bruchvorgängen durch Korn- und Phasengrenzenversprödungen!
- sie erleichtern Diffusionsvorgänge
  - ⇒ wichtig für relativ niedrige Temperaturen, bei denen Diffusion durch das gesamte Gitter (Volumendiffusion) erschwert ist!

## 4.5 Räumliche Gitterstörungen

### 4.5.1 Teilchen

Teilchen sind Materiebereiche in Körnern oder an Korngrenzen mit gegenüber den Körnern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und/oder Gitterstruktur.

#### a) Ausscheidungen

Ausscheidungen entstehen in Festkörpern, die Legierungselemente in "übersättigter" Lösung enthalten, durch Auslagern bei geeigneter Temperatur.

Beispiele:

- $\text{Ni}_3\text{Al}$  (in Ni-Basislegierungen, "Superlegierungen")
- $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (in Chromstählen)
- $\text{Fe}_2\text{Nb}$  (Laves-Phase, in CrNi-Stählen)

Ausscheidungen sind stabil bis zu ihrer Auflösungstemperatur  $T_{\text{Lös}}^{(\text{Aus})} < T_{\text{S}}^{(\text{Matrix})}$ . Ihr Gitter kann sich gegenüber dem der Matrix unterschiedlich ausbilden.

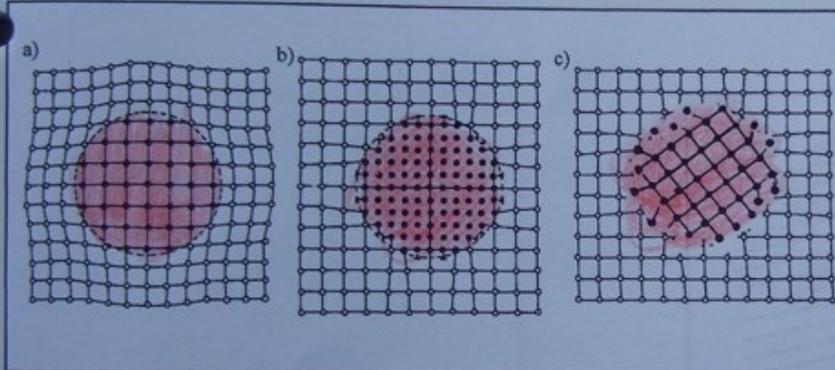


Bild 4.52:

a) kohärent: kleine Grenzflächenenergie  $\gamma_G$  "kohärente Teilchen"

b) teilkohärent: mittleres  $\gamma_G$  "teilkohärente Teilchen"

c) inkohärent: großes  $\gamma_G$  "inkohärente Teilchen"

#### b) Dispersionen

Dispersionen entstehen durch pulvermetallurgisches Einbringen von (meist) Oxiden in Metallen oder Metall-Legierungen.

Beispiele:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (in Al-Legierung)
- $\text{SiO}_2$  (in Cu-Legierung)
- $\text{Y}_2\text{O}_3$  (in Ni-Legierung)

Dispersionen sind stabil bis zu  $T_{\text{S}}^{(\text{Disp})}$ .

Meist gilt  $T_{\text{S}}^{(\text{Disp})} > T_{\text{S}}^{(\text{Matrix})}$ . Das Gitter von Dispersionen ist stets inkohärent gegenüber dem der Matrix.

### 4.5.2 Mikrorisse

- Mikrorisse sind lokale Werkstofftrennungen mit endlicher Länge, extrem nahe beieinanderliegenden Rißufern und extrem scharfen Rißspitzen
- Sie entstehen z. B. bei der Herstellung, insbesondere pulvermetallurgischer Werkstoffe oder bei Versetzungsreaktionen.
- **Merke:** Bei mechanischer Beanspruchung stets gefährliche Spannungsüberhöhungen an den Rißspitzen.

## 4.6 Störungen in kristallinen Molekülstrukturen

Kristalline Molekülstrukturen: Parallel angeordnete Ketten von Makromolekülen  
(vgl. Kap. 3.6)

Problem: Die dichtest mögliche Packung der Ketten wird durch Enden, Faltungen, Verschlaufungen und Auslenkungen der Molekülketten behindert.

**Beispiele:**

- Kinken: Auslenkungen, die kleiner sind als der Abstand der Molekülketten
- Jogs: Auslenkungen, die größer sind als der Abstand der Molekülketten
- Leerstellen: Entstehen an Kettenenden und Faltungen, deren Größe mit steigender Temperatur zunimmt
- Amorphe Grenzschichten: Bereiche zwischen Kristalliten, in denen die Molekülketten über Verschlaufungen in den Kristall zurückgehen oder in den benachbarten Kristall eintreten.

Schematische Beispiele:

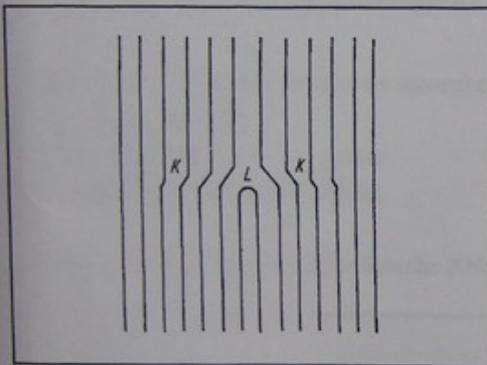


Bild 4.53: Leerstellen (L) und Kinken (K) in einer durch Kettenfaltung gestörten kristallinen Molekülstruktur

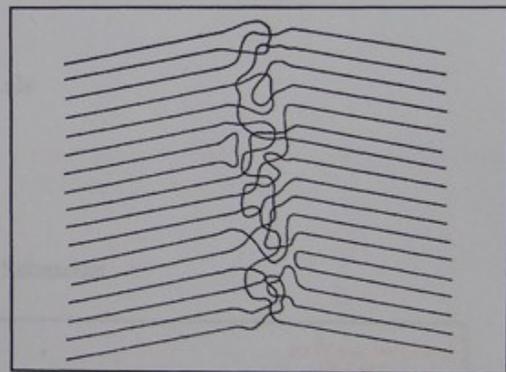


Bild 4.54: Modell der nicht geordneten Grenzschicht zwischen benachbarten Kristalliten

# 5 Amorphe und teilkristalline Festkörperstrukturen

Bei allen Werkstoffhauptgruppen lassen sich - bei bestimmten chemischen Zusammensetzungen und unter bestimmten Randbedingungen - amorphe oder teilkristalline Werkstoffzustände erzeugen.

Grundprinzip: Durch geeignete Versuchsführung verhindern (bzw. erreichen), daß sich über mikroskopische Bereiche geordnete (bzw. ungeordnete) Atomanordnungen einstellen.

Ordnung liegt nur in kleinsten submikroskopischen Bereichen vor!

## 5.1 Metalle

### 5.1.1 Amorphe Werkstoffzustände

Metallische Werkstoffe werden im amorphen Zustand auch als

- amorphe Metalle
- glasartige Metalle oder
- metallische Gläser bezeichnet.

Einfachstes Erzeugungsprinzip: Rasche Abkühlung aus der Schmelze

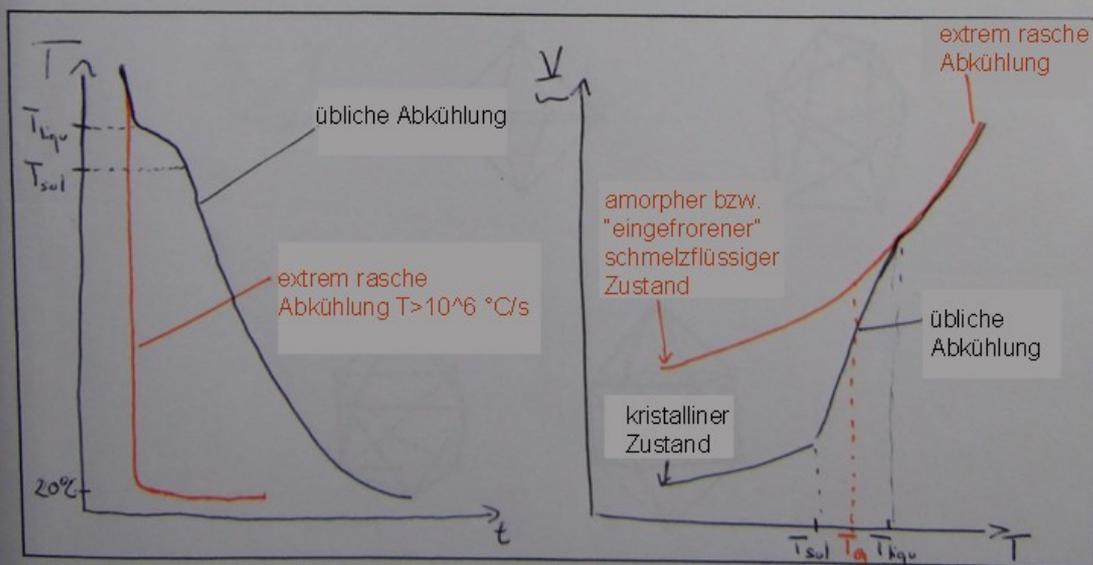


Bild 5.1: Extrem rasche Abkühlung eines metallischen Werkstoffes aus der Schmelze (Schema)

Praktische Durchführung: Erzeugung von Bändern geringer Dicke ( $< 0,1 \text{ mm!}$ ) nach folgenden Verfahren:

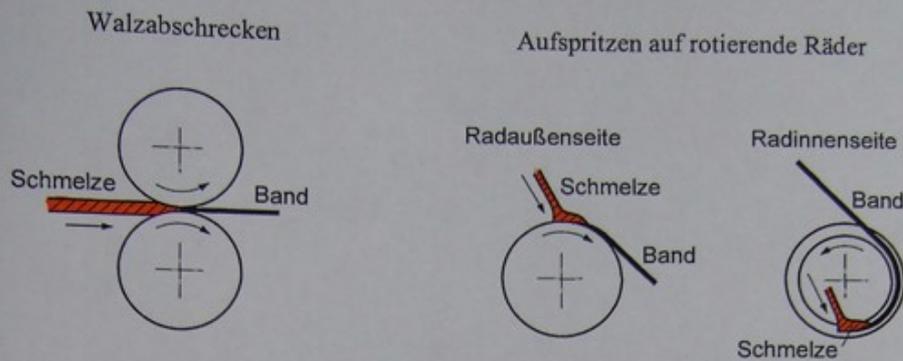


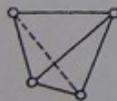
Bild 5.2: Erzeugung von Bändern geringer Dicke ( $< 0,1 \text{ mm!}$ ), schematisch

Ferner treten amorphe metallische Zustände auf bei

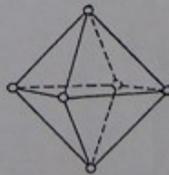
- bestimmten Festkörperreaktionen (mechanisches Legieren),
- der elektrolytischen Abscheidung,
- der dünnflächigen Aufschmelzung durch Laserbestrahlung,
- der Aufdampfung auf gekühlte Unterlagen.

Amorphe Metalle bauen sich auf aus räumlich dicht und regellos aneinander gereihten elementaren Struktureinheiten, von denen die folgenden fünf (am häufigsten die Tetraeder!) beobachtet werden:

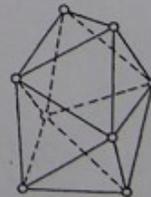
4-Flächner



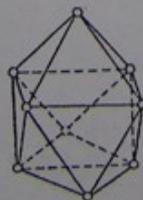
8-Flächner



11-Flächner



14-Flächner



16-Flächner

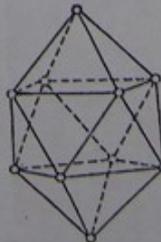


Bild 5.3: Die häufigsten Elementar-Struktureinheiten amorpher Metalle

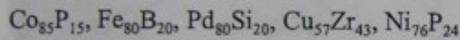
Die Raumerfüllung beträgt etwa 0,57 .... 0,62

(vgl. Abschn. 3.4.3: kfz und hex Gitter 0,74, krz Gitter 0,68)

Binäre metallische Gläser bilden

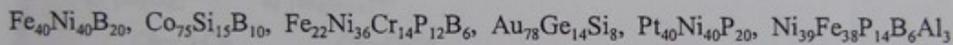
- Übergangsmetalle und Edelmetalle mit Nichtmetallen  
(Beispiele: FeB, PdSi),
- Übergangsmetalle mit metallischen Hauptgruppenelementen  
(Beispiele: CrAl, ZrBe),
- Übergangsmetalle miteinander und mit Edelmetallen  
(Beispiele: NiNb, ZrCu),
- Metallische Hauptgruppenelemente miteinander  
(Beispiele: MgIn, BeAl)

Die Bezeichnung der metallischen Gläser erfolgt durch Angabe der Atomprozent als Index bei den die Legierung bildenden Elementen. Typische zweikomponentige metallische Gläser sind:



Atomprozent

Typische mehrkomponentige metallische Gläser sind:



Metallische Gläser sind wegen ihrer mechanischen, korrosiven, elektrischen und magnetischen Eigenschaften interessant.

### 5.1.2 Teilkristalline Werkstoffzustände

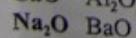
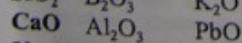
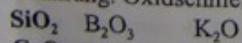
Teilkristalline metallische Werkstoffzustände wurden unter Laborbedingungen durch geeignete thermische Behandlungen amorpher Ausgangszustände hergestellt. Sie haben bislang keine praktische Anwendung gefunden  $\Rightarrow$  aktuelles Forschungsgebiet.

## 5.2 Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe

### 5.2.1 Amorphe Werkstoffzustände

Die wichtigsten amorphen Vertreter anorganisch-nichtmetallischer Werkstoffe sind die **Gläser**.

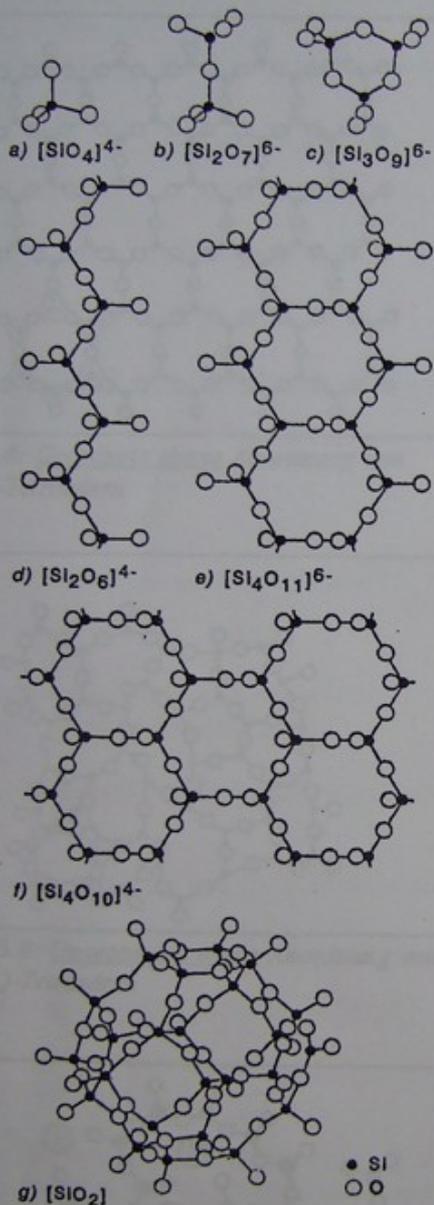
Erfahrung: Oxidschmelzen aus



erstarren beim Erkalten ohne Kristallisation  $\rightarrow$  sog. "eingefrorene" Flüssigkeiten

Hauptbestandteil aller Gläser ist  $\text{SiO}_2$

Verknüpfungsprinzipien  
von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern



a Tetraeder; b Doppeltetraeder; c Ringstruktur (Cyclosilicate, Beispiel: Dreiering); d Ketten (Kettensilicate); e Doppeltetraederketten (Bändersilicate); f Schichten (Schichtsilicate); g Gerüst (Gerüstsilicate)

Bild 5.5: Verknüpfungsmöglichkeiten der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder mit unterschiedlichen "Struktureinheiten"

Struktureinheit:

Tetraeder mit 4 Sauerstoffatomen auf seinen Ecken, in dessen Zentrum ein Si-Atom liegt (vgl. Bild 5.4)

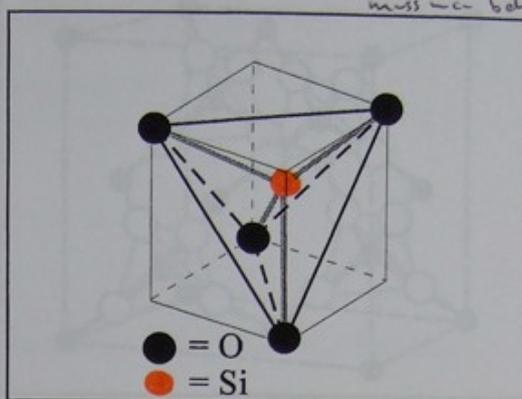
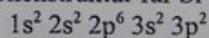


Bild 5.4: Tetraeder mit 4 Sauerstoffatomen auf seinen Ecken, in dessen Zentrum ein Si-Atom liegt

Elektronenstruktur für Si ( $Z = 14$ ):



⇒ Hybridisierung liefert 4 gerichtete Bindungen (vgl. Abschn. 2.4.2b)

Jedes an Si gebundene O-Atom kann noch eine weitere Bindung eingehen, und zwar

- mit weiteren  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern  
→ kovalente und ionische Wechselwirkung
- mit Metallatomen  
→ ionische Wechselwirkung

Man spricht daher auch von "Gerüst-Anionen", die man sich aus zahlreichen  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Gruppen entstanden denken kann, und an die Metallkationen, z.B.  $\text{Na}^+$ , angelagert sind. Dies ist wesentlich für Silikat- und Glasbildung. Es existieren verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder mit unterschiedlichen "Struktureinheiten" (vgl. Bild 5.5).

Gegenüberstellung kristalliner und amorpher  $[\text{SiO}_4]$ -Anordnungen:

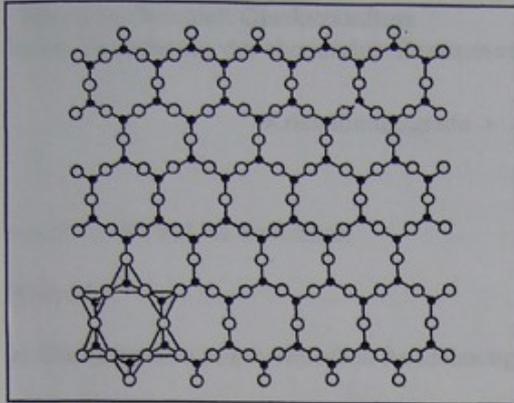


Bild 5.6: Geordnete ebene Anordnung von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern

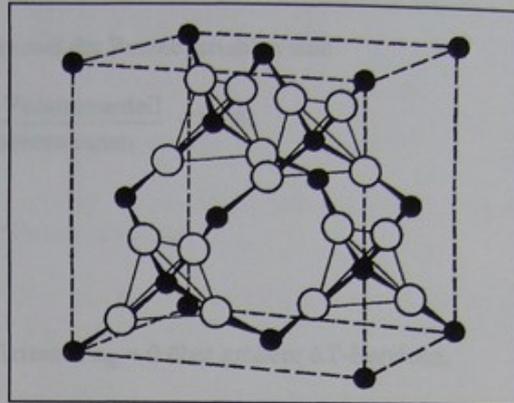


Bild 5.7: Geordnete räumliche Anordnung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder im Quarz (Bergkristall)

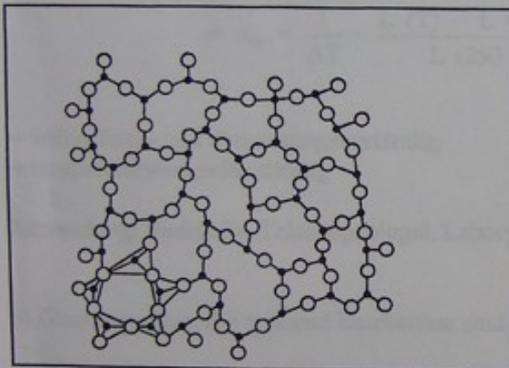


Bild 5.8: Ungeordnete ebene Anordnung von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern

Ungeordnete räumliche Anordnung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder liefert reines  $\text{SiO}_2$ -Glas, sog. Kieselglas (vgl. Gerüstsilicat, Bild 5.5g)

● Si    ○ O    ◐ Na

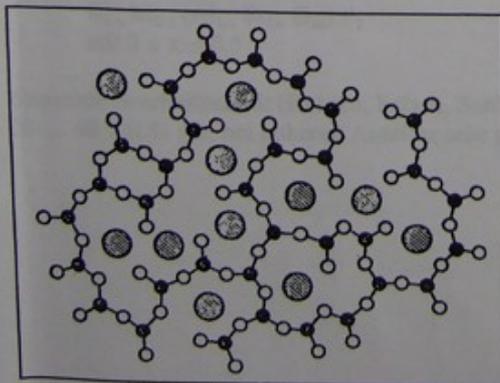


Bild 5.9: Ungeordnete ebene Anordnung von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern mit in das Netzwerk eingelagerten Na-Ionen

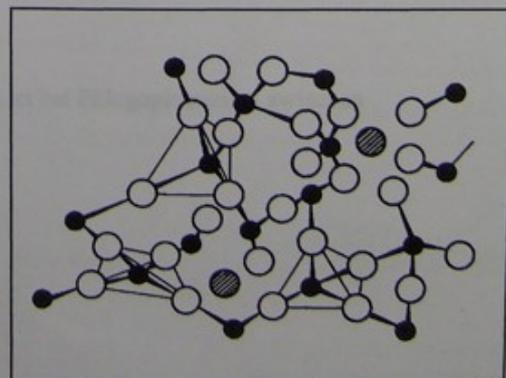


Bild 5.10: Ungeordnete räumliche Anordnung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder mit Na-Ionen in Alkalisilikatglas

## 5.2.2 Teilkristalline Werkstoffzustände

Teilkristalline Werkstoffzustände sind durch geeignete Herstellprozesse erreichbar.

Wichtigstes Beispiel: **Glaskeramiken**

Durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung und der Prozeßvariablen sind

$$\text{Kristallinitätsgrade} = \frac{\text{Krist. Volumenanteil}}{\text{Gesamtvolumen}} \cdot 100\%$$

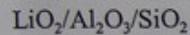
von 50 .... 90 Vol.-% erreichbar.

Beispiele:

a) Glaskeramiken mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{th} \approx 0$  über größere  $\Delta T$ -Bereiche,

z.B.

Lithium-Alumo-Silikate



$$\rightarrow \alpha_{th} = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{L(T) - L(293 \text{ K})}{L(293 \text{ K})} [\text{K}^{-1}] \approx 0 \text{ bis } \Delta T \approx 800 \text{ K}$$

→ völlig form- und abmessungsbeständig

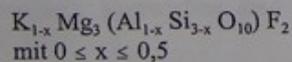
→ temperaturwechselbeständig

Anwendung: Endmaße, Teleskopspiegel, Laborgeräte, Haushaltsgeschirr, Kochplatten

b) Glaskeramiken, die spanend bearbeitbar sind

sind glimmerartige Werkstoffe (Fluorglimmer)

Enthalten als wesentliche Phase Phlogopit



Spanende Bearbeitbarkeit (Bohren, Fräsen, Schleifen) ist bei Phlogopitanteilen zwischen 30 .... 60 Vol.% gut, bei höheren Anteilen sehr gut.

## 5.3 Polymere Werkstoffe

### 5.3.1 Amorphe Werkstoffzustände

#### a) Bindungen

Für Kunststoffe (hochpolymere Werkstoffe) wichtige Bindungstypen (vgl. Kap. 2.4):

- Kovalente Bindung **innerhalb** eines Makromoleküls
- Sekundäre Bindung (van der Waals'sche Bindung bzw. Wasserstoffbrückenbindung) **zwischen** benachbarten Makromoleküle oder Teilen desselben Makromoleküls

**Problem:** Kohlenstoffaufbau besitzt im Grundzustand C die Elektronenkonfiguration  $2s^2 2p^2$ , es sind aber 4 Bindungen möglich (z.B. Methan  $\text{CH}_4$ ) mit gleichwertigen, symmetrischen Einfachbindungen.

**Lösung:**  $2s^2$  und  $2p^2$  Orbitalen verschmelzen zu vier Hybridorbitalen  $2sp^3$  mit gleichem Energieinhalt  $C^*$   $\Rightarrow$   **$sp^3$ -Hybridisierung**  $\Rightarrow$  tetraedrische Anordnung (s. Bild 5.11)

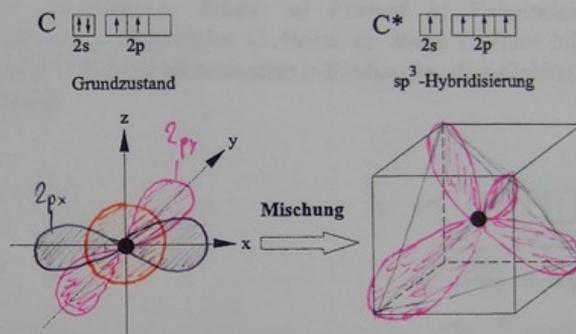


Bild 5.11: Bildung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen.  $sp^3$ -Hybridorbitale sind auf die Ecken eines Tetraeders gerichtet.

$\Rightarrow$  Durch die **Hybridisierung** ist jedes  $sp^3$ -Orbital mit einem ungepaarten Elektron besetzt. Durch Überlappung mit dem  $1s$ -Orbital des Wasserstoffs entstehen im Methan vier  **$\sigma$ -Bindungen**, die tetraedrisch ausgerichtet sind (s. Bild 5.12).

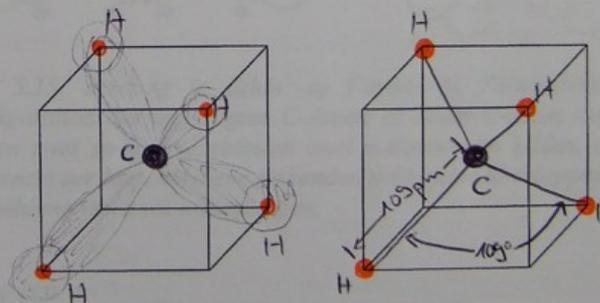


Bild 5.12: Bindung im  $\text{CH}_4$ -Molekül. Alle C-H-Bindungsabstände und alle H-C-H-Bindungswinkel sind gleich.

Analogie der C-H - Bindung mit der C-C - Bindung:

auch  $sp^3$ -Orbitale von zwei C-Atomen können  $\sigma$ -Bindungen ausbilden (s. Bild 5.13).

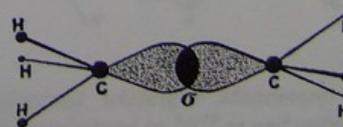


Bild 5.13:  $\sigma$ -Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen (Ethan)

Bei Ethylen (Ethen)  $C_2H_4$  wird ein p-Orbital neben den  $2s^2$  Orbitalen angeregt  $\rightarrow$   **$sp^2$ -Hybridisierung**  $\rightarrow$  drei  $sp^2$  Orbitale stehen für die 3  $\sigma$ -Bindungen zur Verfügung und das verbleibende p-Orbital (senkrecht zur Bindungsebene) bindet durch Überlappung der p-Orbitale  $\rightarrow$   **$\pi$ -Bindung** bzw. Doppelbindung (s. Bild 5.14)

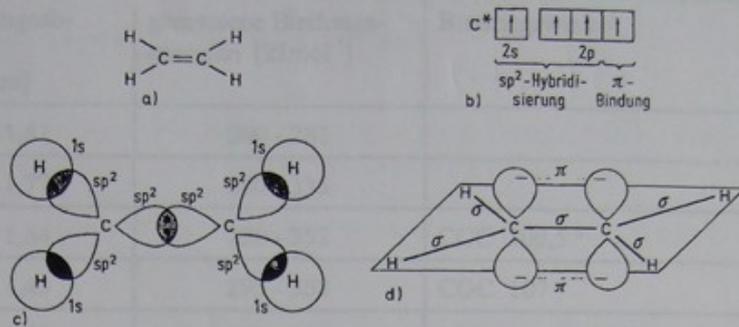


Bild 5.14: Bindung in Ethen: a) Formel b) Valenzelektronenkonfiguration des angeregten C-Atoms c) Jedes C-Atom bildet mit seinen drei  $sp^2$ -Hybridorbitalen drei  $\sigma$ -Bindungen. d) p-Orbitale bilden die  $\pi$ -Bindung.

Bei Acetylen (Ethin)  $C_2H_2$  werden die s-Orbitale angeregt und zwei 2p-Orbitale bleiben mit ihrem Energieinhalt erhalten  $\rightarrow$   **$sp$ -Hybridisierung**  $\rightarrow$  Ausbildung von zwei  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindung  $\rightarrow$  Dreifachbindung (s. Bild 5.15)

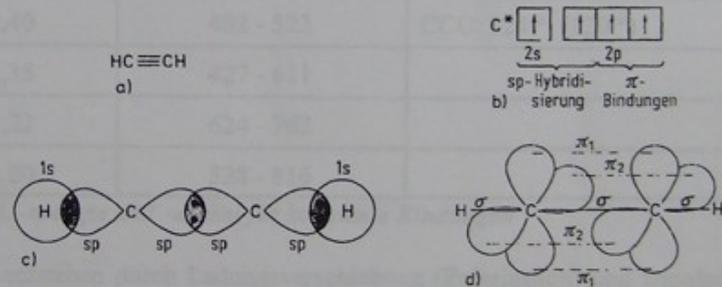


Bild 5.15: Bindung in Ethin: a) Formel b) Valenzelektronenkonfiguration des angeregten C-Atoms c) Jedes C-Atom kann mit seinen zwei  $sp$ -Hybridorbitalen zwei  $\sigma$ -Bindungen bilden. d) Die senkrecht zur Molekülebene stehenden p-Orbitale überlappen unter Ausbildung von zwei  $\pi$ -Bindungen.

Die geometrische Gestalt von Molekülen läßt sich durch den **Bindungsgrad**  $g_{kov}$ , **Bindungsabstand**  $d_{A-B}$  und **Bindungswinkel** genau angeben (s. Bild 5.16). Die **Bindungsenergie**  $E_{(A-B)}$  ist ein Maß für die Festigkeit der Bindung. Beispiele gibt die nachstehende Tabelle. Kovalente Bindungen werden erst bei relativ hohen Temperaturen zerstört, wodurch es zu irreversiblen Änderungen der Makromoleküle kommt.

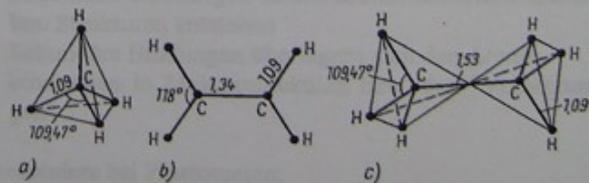


Bild 5.16: Molekülgestalt wichtiger Monomere mit eingetragenen Bindungsabstand in  $10^{-10}$  m und -winkel: a) Methan; b) Ethen; c) Ethan

Bindungsart	Bindungsgrad	Bindungsabstand [10 <sup>-10</sup> m]	gemessene Bindungsenergien [kJmol <sup>-1</sup> ]	Bindungswinkel
C-S	1	1,81	260 - 281	
C-Cl	1	1,77	280 - 335	
C-C <sup>Kette</sup> <sub>aliphatisch</sub>	1	1,54	250 - 352	CCC 109,5 °
C-O	1	1,43	295 - 358	COC 107 °
C-H	1	1,09	370 - 415	HCC 120 °, HCH 109 °
N-H	1	1,02	349 - 390	
C-N	1	1,47	242 - 410	
S-O	1	1,66	232 - 374	
C-F	1	1,31	460 - 486	
C-C <sup>Ring</sup> <sub>aromatisch</sub>	1	1,40	402 - 523	CCC 124 ° (120 °)
C=C	2	1,35	427 - 611	
C=O	2	1,22	624 - 762	
C≡C	3	1,20	528 - 816	

Tabelle 5.1: Bindungsgrad, -abstand, -energie und -winkel für kovalente Bindungen

Die **sekundären Bindungskräfte** entstehen durch Ladungsverschiebung (Polarisation) und Dipolbildung. Die zugehörigen Bindungsenergien sind um ein bis drei Größenordnungen kleiner als die von kovalenten Bindungen (vgl auch Abschn. 2.4.4).

**Auswirkungen:**

in Plastomeren (Thermoplasten):

Sekundäre Bindungen bewirken Zusammenhalt von untereinander nicht chemisch gebundenen Makromolekülen

in Kristallinen Strukturen:

Sekundäre Bindungen lassen dreidimensionale kristalline Strukturen entstehen

in Duromeren (Duroplasten) bzw. Elastomeren:

Sekundäre Bindungen überlagern sich den Atombindungen in Makromolekülen bzw. den "Vernetzungen"

→ bewirken charakteristische Eigenschaften insbesondere bei Plastomeren:

- niedrige Schmelztemperaturen
- breiter Erweichungsbereich
- kautschukelastisches Verhalten

b) Typische Reaktionen von Monomeren zu Polymeren

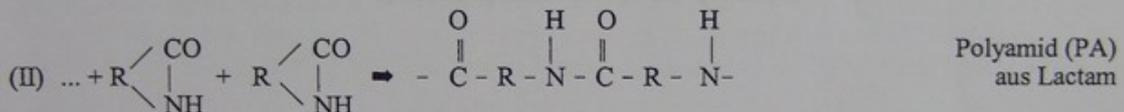
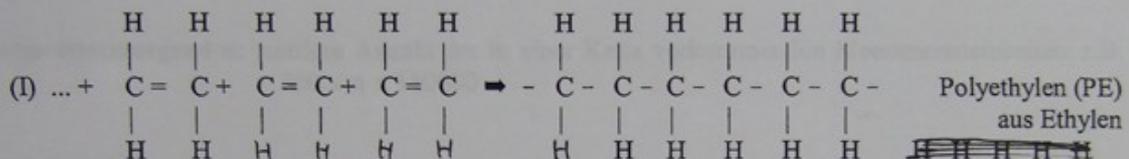
**3 Haupttypen: Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition**

**Polymerisation:**

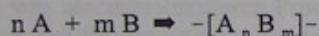
Chemische Umsetzung eines oder mehrerer, chemisch gleicher oder verschiedener, reaktionsfähiger, niedermolekularer Verbindungen (Monomere) zu einem linearen, verzweigten, vernetzten oder cyclischen Polymer (Makromolekül). Zu den reaktionsfähigen Monomeren gehören Reaktanden mit Mehrfachbindung (I) oder mit cyclischen Kohlenstoffanordnungen (II), welche unter Ringöffnung reagieren.

**Beispiele:**

Isopolymerisation: Verknüpfung gleicher Monomere unter Aufbrechen der Doppelbindung



**Copolymerisation:** Verknüpfung von verschiedenen Monomeren nach:



→ Einstellung von Eigenschaften in großer Variationsbreite möglich, z.B. bei Polyolefinen und Polyaldehyden

Unterscheidung:

**Block-Copolymere**

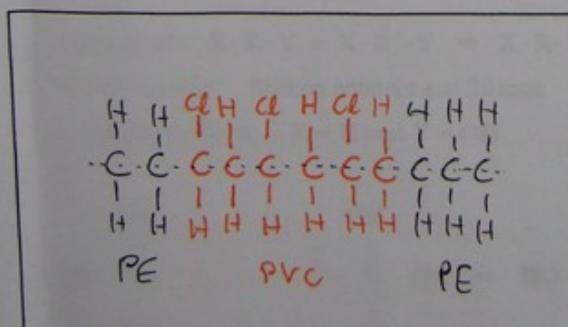


Bild 5.17: Block-Copolymer mit zwei verschiedenen Monomerarten in einer Kette

**Polyblends (Polymergemische)**

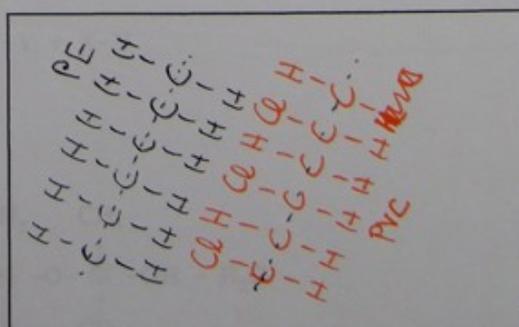


Bild 5.18: Polyblends mit nur einer Monomerart in jeder Polymerkette

### Dreiphasiger Reaktionsablauf:

- Kettenstart (Initiierung): kann anionisch, kathodisch und radikalisch sowie enzymatisch und strahlungsinduziert ablaufen → Entstehung aktivierter Moleküle
- Kettenwachstum (Propagation):
  - anionisch:  $-M^-_n + M \rightarrow -M^-_{n+1} + M \rightarrow -M^-_{n+2}$
  - kathodisch:  $-M^+_n + M \rightarrow -M^+_{n+1} + M \rightarrow -M^+_{n+2}$
  - radikalisch:  $R\cdot + M \rightarrow R-M\cdot + M \rightarrow R-M_2\cdot$
- Kettenabbruch (Termination): Möglichkeiten des Kettenabbruchs variieren und hängen von der Reaktionsmethode ab

**Polymerisationsgrad n:** mittlere Anzahl der in einer Kette vorkommenden Monomereinheiten: z.B.  $\sim 350 \leq n \leq 180000$

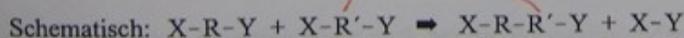
**technisch wichtige Polymerisate:** Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC); Polymethacrylsäuremethylester (PMMA)

### Polykondensation:

Chemische Reaktion von niedermolekularen Monomeren mit bi- bzw. polyfunktionalen Gruppen, die unter Abspaltung von niedermolekularen Produkten wie Wasser, Ammoniak, Chlorwasserstoff und Methanol reagieren und lineare oder vernetzte Moleküle bilden. Die Abspaltungsprodukte stammen aus den funktionellen Gruppen.

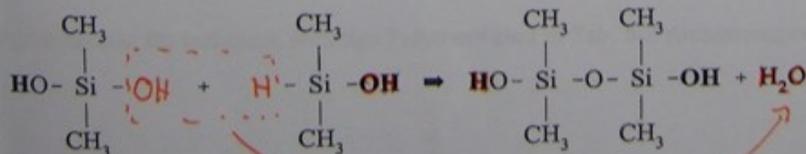
### Beispiele:

**Polykondensation aus einer Monomerenart:** Jedes Monomer trägt zwei verschiedenartige funktionelle Gruppen:

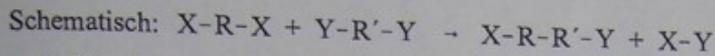


reale Beispiele: Silikon entsteht aus Silanen

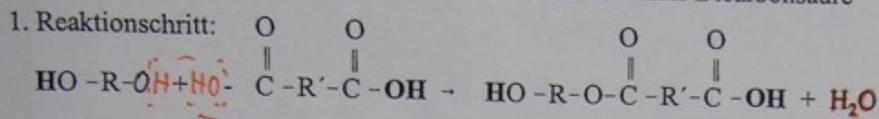
1. Reaktionsschritt:  $X = H$  und  $Y = OH$



**Polykondensation verschiedenartiger Monomere:** Jedes Monomer trägt zwei gleichartige funktionelle Gruppen:



reale Beispiele: Polyester aus einem Dialkohol und einer Dicarbonsäure

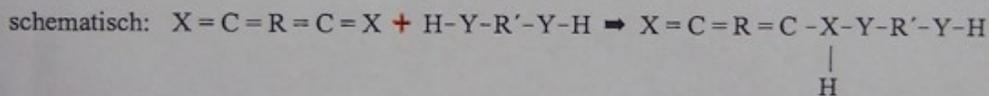


Reaktionsgeschwindigkeit ist über die gesamte Reaktionsdauer unabhängig vom Polykondensationsgrad, da am Ende der Kette dieselben funktionellen Gruppen für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen.

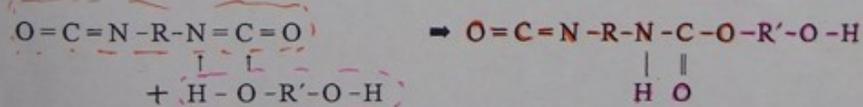
**technisch wichtige Polykondensate:** Polyester, Polyamide (PA), Phenol-, Harnstoff-Formaldehydkondensate, Silikone

**Polyaddition:**

Chemische Reaktion, bei der nicht wie bei einer Polykondensation niedermolekulare Teilchen abgespalten werden, sondern die Monomere direkt zum Grundbaustein des Polymers addiert werden. Hierbei findet eine fortgesetzte Addition eines Reaktanden an eine Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung ( $-C=X$ ) statt, wobei eine intramolekulare Umlagerung des Wasserstoffatoms erfolgt.



Beispiel: Bildung eines Polyurethans (PUR) aus einem Diisozyanat und einem Dialkohol



Wie bei der Polykondensation hängt auch bei der Polyaddition der Polymerisationsgrad vom Reaktionsumsatz ab.

**technisch wichtige Polyaddukte:** Polyurethane (PUR) und Epoxidharze (EP)

Einige Beispiele für technisch wichtige Polymere sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.

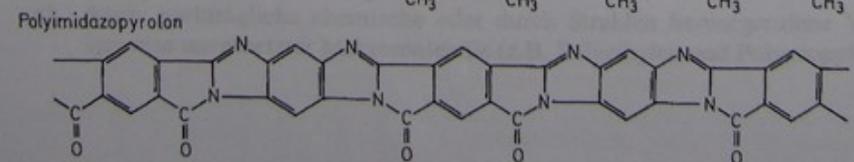
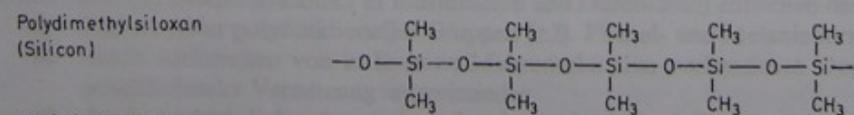
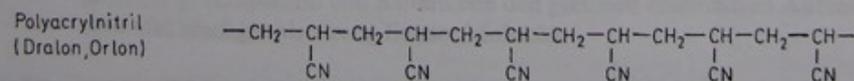
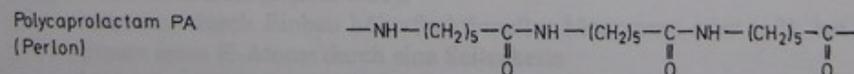
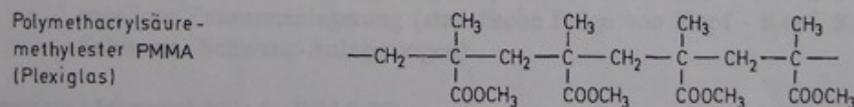
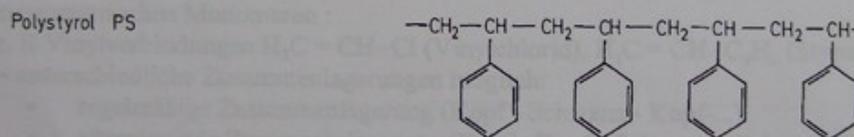
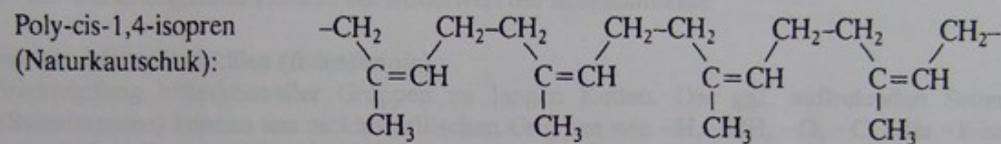
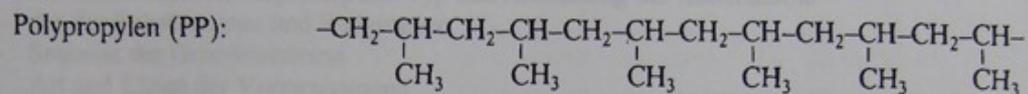
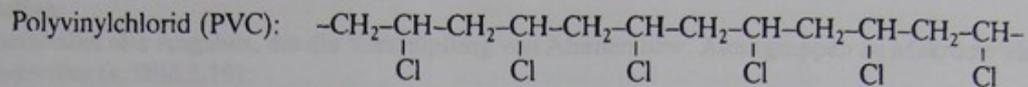
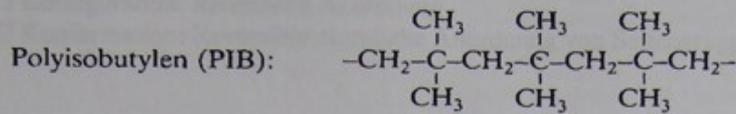
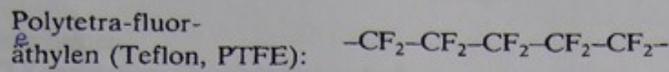
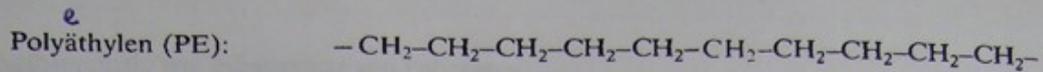


Tabelle 5.2: Technisch wichtige Polymere und ihr chemischer Aufbau

c) Aufbauprinzip und Infrastruktur von Polymeren

Man unterscheidet:

- Konstitution: Grundsätzlicher Aufbau
- Konfiguration: Räumliche Anordnung
- Konformation: Reversible räumliche Anordnung von Seitengruppen

**Konstitution:**

beinhaltet alle Angaben, die die Verknüpfung von Atomen bzw. Atomgruppen zu Makromolekülen betreffen (s. Bild 5.19):

- das chemische Aufbauprinzip mit Typ und Anordnung der Kettenatome
- Art der Substituenten und Endgruppen
- Sequenz der Grundbausteine
- Art und Länge der Verzweigungen
- die Verteilungsfunktion und der Mittelwert der Molekülmasse

bei linearen Makromolekülen (fadenförmig):

Verknüpfung bifunktionaler Gruppen zu langen Ketten. Die ggf. auftretenden Seitenketten (Substituenten) können aus nichtmetallischen Gruppen wie -H, -OH, -O, -Cl oder -F bzw. aus organischen Resten -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH oder -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bestehen.

bei unsymmetrischen Monomeren :

z. B. Vinylverbindungen H<sub>2</sub>C = CH-Cl (Vinylchlorid), H<sub>2</sub>C = CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Styren)

- unterschiedliche Zusammenlagerungen möglich:
  - regelmäßige Zusammenlagerung (Kopf - Schwanz - Kopf...)
  - alternierende Zusammenlagerung (Kopf - Kopf - Schwanz - Schwanz)
  - regellose Zusammenlagerung (statistische Folge von Kopf - Kopf, Kopf - Schwanz und Schwanz - Schwanz-Anlagerungen)

Verzweigte Makromoleküle (s. Bild 5.20):

- entstehen durch Einbau höherfunktioneller Monomere oder (z.B. bei Polyethylen) durch Ersatz eines H-Atoms durch eine Seitenkette
- besitzen in Hauptkette und Seitenkette den gleichen chemischen Aufbau
- sind viel häufiger als streng lineare Moleküle

Räumlich vernetzte Makromoleküle ( in Elastomeren und Duromeren) entstehen durch:

- a) Einbau vieler polyfunktioneller Gruppen (z.B. Phenol- und Melaninharze)
- b) durch Aufbrechen von in linearen Makromolekülen vorhandenen Doppelbindungen und anschließender Vernetzung untereinander
- c) durch nachträgliche chemische oder durch Strahlen hervorgerufene Vernetzung normalerweise unvernetzter Makromoleküle (z.B. Polyethylen und Polypropylen)

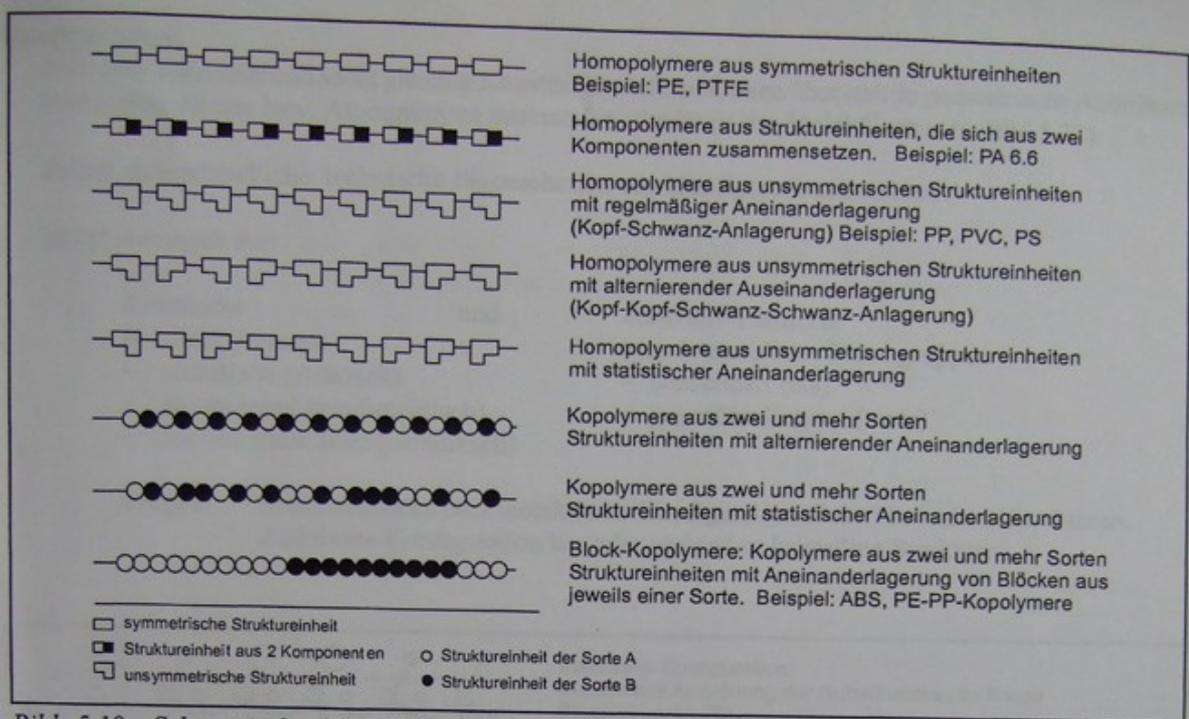


Bild 5.19: Schematische Darstellung linearer **Konstitutionen** mit Beispielen (Erläuterungen der Abkürzungen: ABS  $\Delta$  Acrylnitril/Polybutadien/Styrol-Propfpolymer, übrige s. Tab.5.2)

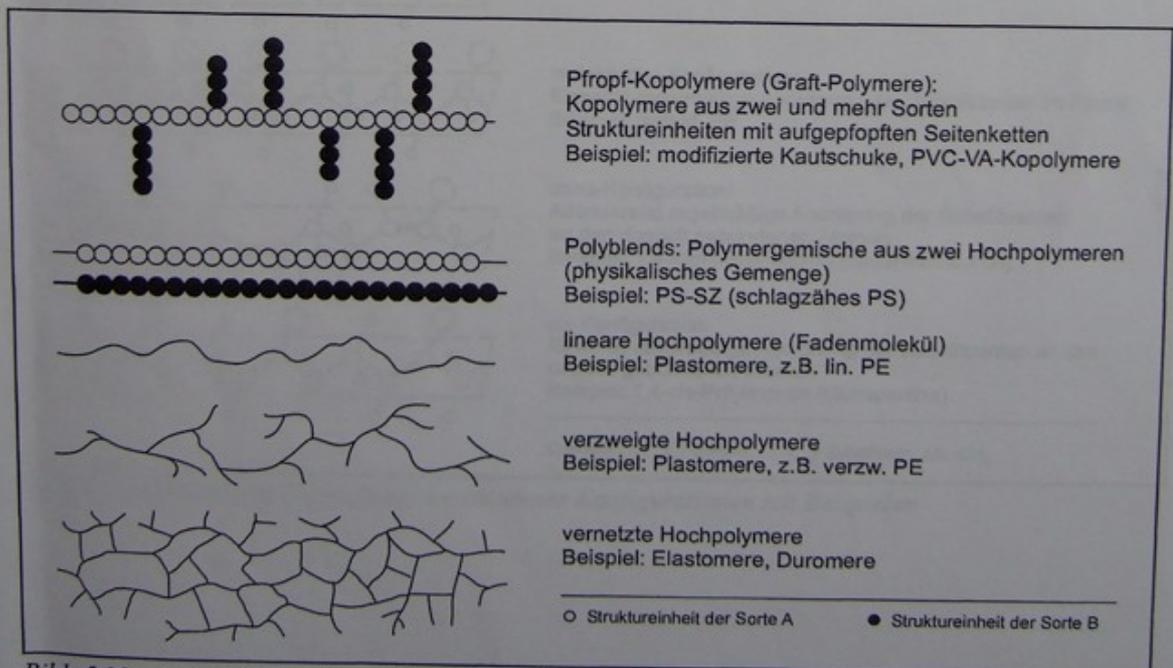


Bild 5.20: Schematische Darstellung verzweigter sowie vernetzter **Konstitutionen** mit Beispielen (Erläuterungen der Abkürzungen s. Tab. 5.2)

### Konfiguration:

- liefert bei bekannter und sonst gleicher Konstitution Informationen über stabile geometrische Anordnung bestimmter Atome bzw. Atomgruppen zueinander oder längs der Molekülachse (s. Bild 5.21).

**Folge:** unterschiedliche technische Eigenschaften von Konfigurationsisomeren

- liefert Aussagen zur:

#### Taktizität

von Substituenten

- statistisch (ataktisch)
- alternierend (syndiotaktisch)
- nur auf einer Seite (isotaktisch)

und

#### cis-trans-Isomerie

von Atomen oder Seitengruppen

- benachbart (cis)
- gegenüberliegend (trans)

**Folgen:** Syndiotaktische oder isotaktische Konfiguration fördert kristalline Strukturen. Ataktische Konfiguration be- oder verhindert kristalline Strukturen.

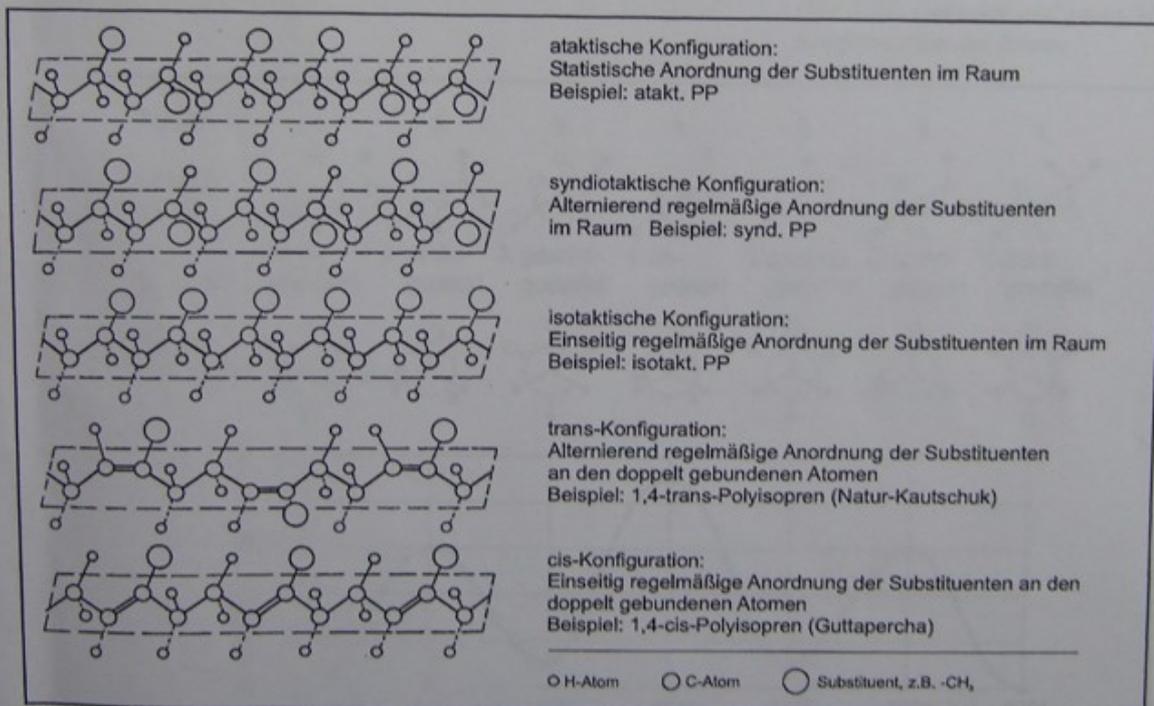


Bild 5.21: Schematische Darstellung verschiedener Konfigurationen mit Beispielen

**Konformation:**

gibt bei vorliegender Konstitution und Konfiguration eine Beschreibung der geometrischen Anordnung und Zuordnung bestimmter Atomgruppen in oder an der Molekülkette, die durch  $\sigma$ -Bindung gebunden sind.

**Konformationsisomere:**

Diese Isomere entstehen durch Umklappen oder Drehung der Atomgruppen um diese Verbindungsachse, ohne daß dabei die Hauptvalenzbindung gelöst wird. Es sind reversible Vorgänge.

1. Beispiel: Ethan ( $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ ) (s. Bild 5.22)
  2. Beispiel: n-Butan ( $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) (s. Bild 5.23)
- Verringerte Symmetrie, mehr Konformationsmöglichkeiten, aber die gestaffelte Konformation besitzt die niedrigste Energie und wird bevorzugt eingestellt.

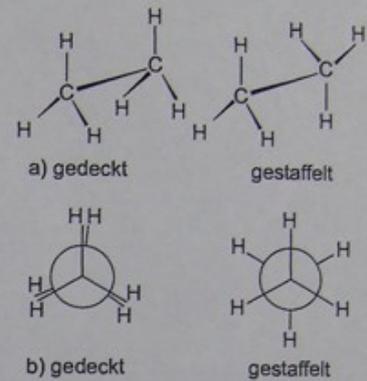


Bild 5.22: Gedeckte und gestaffelte Konformation des Ethans

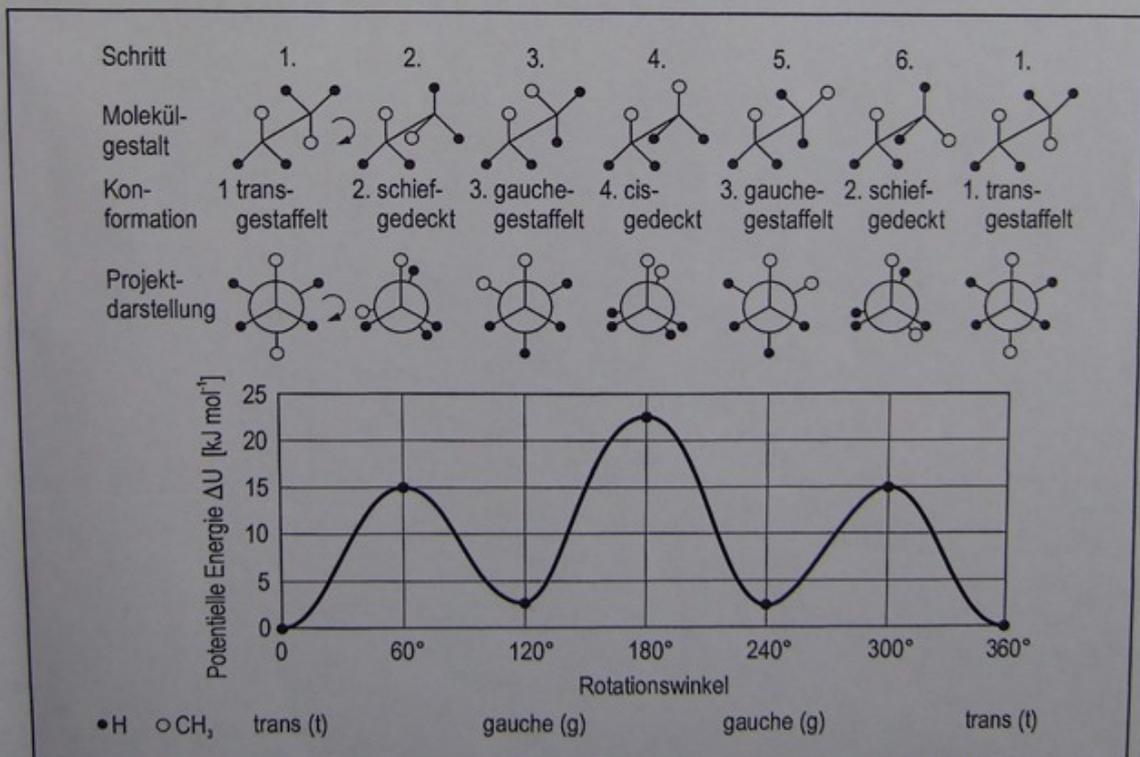


Bild 5.23: Konformation und Potentialverlauf eines n-Butan-Moleküls ( $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) in Abhängigkeit vom Rotationswinkel

d) Hauptgruppen von Polymeren

! Häufige  
Prüfungsfrage

Es existieren drei Gruppen polymerer Werkstoffe mit amorphen Molekülanordnungen:

**Plastomere (Thermoplaste)**

Die (unvernetzten) Plastomere können große amorphe Anteile aufweisen, wenn die Monomere große (sperrige) Atomgruppen besitzen.

Unterscheide:

Filzstruktur

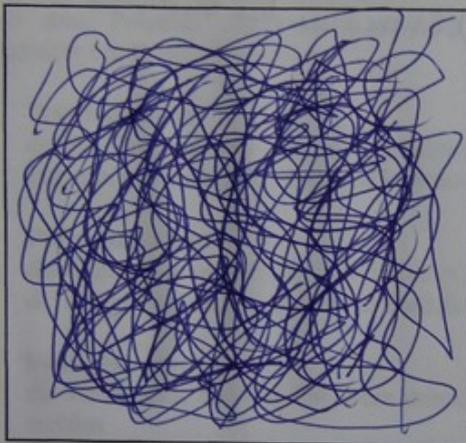


Bild 5.24: Filzstruktur (schematisch)

Zellstruktur

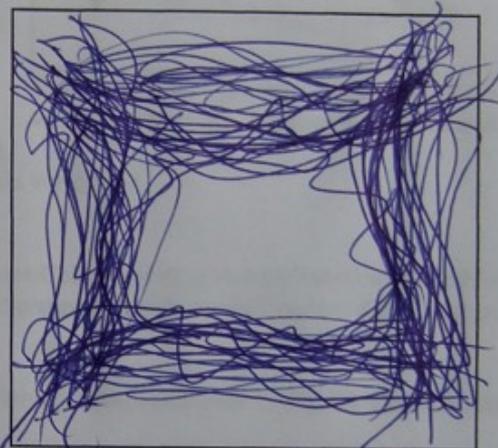


Bild 5.25: Zellstruktur (schematisch)

Durch Erhöhung der Temperatur entsteht ein viskoser Zustand → stark plastisch verformbar  
Bei weiterer Erhöhung der Temperatur Aufschmelzung → genutzt beim Spritzguß, Recycling

**Duromere (Duroplaste):**

besitzen engmaschig chemisch vernetzte "Makromoleküle" (Makromolekülbegriff nur bedingt anwendbar!) (s. Bild 5.26)

→ Makromoleküle, die miteinander durch Primärbindungen verknüpft sind

Beim Erwärmen geringer Festigkeitsverlust, aber Zersetzung der Makromoleküle, bevor ein schmelzflüssiger Zustand eingestellt wird  
→ nur noch spanabhebend formbar.

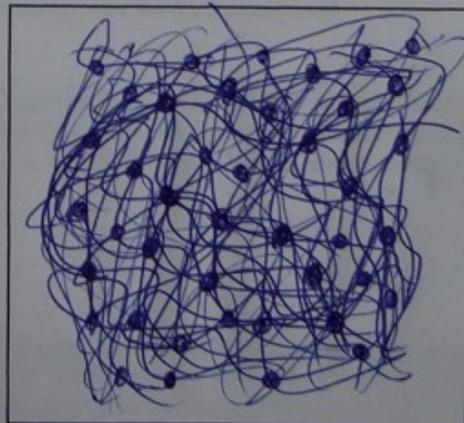


Bild 5.26: Engmaschig vernetzte "Makromoleküle" in einem Duromer (schematisch)



## Elastomere

besitzen weitmaschig chemisch vernetzte "Makromoleküle" (s. Bild 5.27)

→ durch Strecken der Moleküle und Schervorgänge des Gerüsts sind große elastische Deformationen möglich

### e) Additive

Zusätze, um gezielt Eigenschaften einzustellen, die mit dem Polymer allein nicht möglich sind und/oder um Kosten zu senken

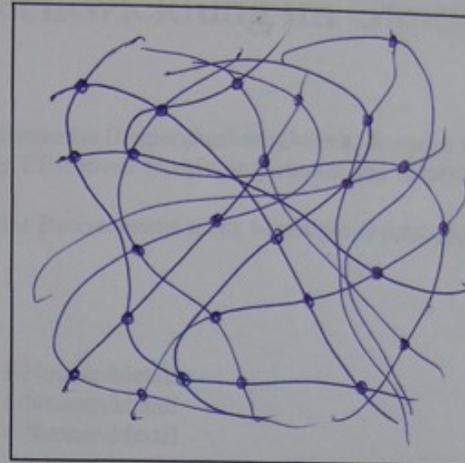


Bild 5.27: Weitmaschig vernetzte "Makromoleküle" in einem Elastomer (schematisch)

- **Weichmacher:**  
durch Zumischen von niedermolekularen Polymeren wird der Abstand der Fadenmoleküle vergrößert
- **Füllmaterialien:**  
durch Zugabe von inerten Materialien (z.B. kurze Cellulose- oder Asbestfasern) wird die Mobilität der Ketten eingeschränkt, was zur Festigkeitssteigerung führt. Zusätzlich werden die Kosten gesenkt.
- **Stabilisatoren:**  
sie verhindern, daß die Polymere durch oxidative, thermische oder UV-Licht Einflüsse zerstört werden
- **Farben:**
  - Pigmente: zugefügt in Pulverform und unlöslich im Polymer: z. B. Titanoxid oder Aluminiumoxid
  - Farbstoffe: organische Verbindungen, die im Polymer löslich sind und eine Bindung eingehen, können auch transparent sein (abhängig von der Lichtbrechung)
- **Flammverzögerer:**  
Die Verbrennung von Polymeren erfolgt durch die Reaktion von C-H-Verbindungen mit Sauerstoff. In Gegenwart von Halogen- (Chlor, Brom) und Phosphorverbindungen wird dieser Prozeß durch Bildung von freien Radikalen, die als Fänger für die bei der Verbrennung entstehenden Kohlenstoffradikale dienen, verhindert.

## 5.3.2 Teilkristalline Werkstoffzustände !

Kristallin-amorphe (teilkristalline) Zustände sind bei Thermoplasten, deren Molekülgruppen nicht zu "sperrig" sind, leicht erreichbar. Die in Abschn. 3.6.1 besprochenen kristallinen Bereiche (z.B. Faltungsböcke) in Polyethylen sind stets durch amorphe Bereiche voneinander getrennt. Streng genommen sind daher praktisch alle Polymere, die kristalline Volumenbereiche enthalten, teilkristallin.

## 6 Legierungslehre - Gefügeentwicklung im Gleichgewicht

Legierungsbildung = Prinzipien der Vereinigung eines Elementes (Legierungsbasis, Matrix, Komponente A) mit einem (oder mehreren) bewusst zugesetzten Elementen (Legierungselementen, Zusätzen, Komponenten, B, C, D, ...) zu einem Festkörper.

Man spricht von einem verunreinigten Stoff, wenn das Basiselement nicht beseitigte (beseitigbare) Begleitelemente enthält.

Beispielsweise gilt für Metalle:

Reinste Metalle mit	≥	99,9999	Masse- %	A= 6-Neuner-Metall
	≥	99,999	Masse- %	A= 5-Neuner-Metall
	≥	99,99	Masse- %	A= 4-Neuner-Metall
Reines Metall	~	99,80	Masse- %	
Metallegierung	<	99,80	Masse- %	

Festlegungen der Reinheit sind oft metallspezifisch

Bei (extrem) hohen Reinheits- und Nachweisforderungen bedient man sich auch der Maßzahl ppm = parts per million: 1 ppm =  $10^{-6}$  =  $10^{-4}$  Atom-% (also z.B. ein Verunreinigungsatom auf  $10^6$  Atome des Metalls!)

### 6.1 Konzentrationsangaben bei Zweistoffsystemen

Die Konzentrationsangaben bei Legierungen erfolgen entweder in Masseprozent oder in Atomprozent. Mit Masseprozenten wird zweckmäßigerweise bei legierungstechnischen Problemen, mit Atomprozenten bei strukturmehchanischen Problemen gearbeitet. In metallographischen Analysen werden Volumenanteile der interessierenden Gefügebestandteile bestimmt. Bei Zweistofflegierungen (Zweistoffsystemen) wird von den nachfolgend angegebenen Definitionen ausgegangen.

#### 6.1.1 Masseprozent

Liegen die Elemente (Komponenten) A und B in einer Legierung mit den Masseanteilen  $m_A$  und  $m_B$  vor, dann ist die Massekonzentration der Komponente A

$$c_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot 100 \text{ Masse-}\% \quad (6.1)$$

Entsprechend ergibt sich die Massekonzentration der Komponente B zu

$$c_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot 100 \text{ Masse-}\% \quad (6.2)$$

Selbstverständlich gilt

$$c_A + c_B = 100 \text{ Masse-}\% \quad (6.3)$$

Die Umrechnung von Masseanteilen auf Gewichtsanteile, wie sie in der Metallurgie nötig sind, erfolgt über die Beziehungen  $G_A = m_A g$  und  $G_B = m_B g$ , wobei  $g$  die Erdbeschleunigung ist.

### 6.1.2 Atomprozent

Liegen von den Elementen (Komponenten) A und B in einer Legierung  $n_A$  und  $n_B$  Atome vor, dann ist die Atomkonzentration der Komponente A

$$c'_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot 100 \text{ Atom-\%} \quad (6.4)$$

Entsprechend ergibt sich die Atomkonzentration der Komponente B zu

$$c'_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot 100 \text{ Atom-\%} \quad (6.5)$$

Wiederum gilt

$$c'_A + c'_B = 100 \text{ Atom-\%} \quad (6.6)$$

Die Anzahl der Atome des Elements A im Masseanteil  $m_A$  berechnet sich mit Hilfe der Molmasse  $m_M(A)$  bzw. der relativen Atommasse  $A_r(A)$  mit  $\alpha = 1[\text{g/mol}]$  und der Avogadroschen Zahl  $N_A$  (vgl. Abschn. 2.1) zu

$$n_A = \frac{m_A}{m_M(A)} N_A = \frac{m_A}{\alpha A_r(A)} \cdot N_A \quad (6.7)$$

Entsprechend gilt

$$n_B = \frac{m_B}{m_M(B)} N_A = \frac{m_B}{\alpha A_r(B)} \cdot N_A \quad (6.8)$$

### 6.1.3 Volumenprozent

Liegen die Komponenten A und B in einer Legierung mit den Volumenanteilen  $V_A$  und  $V_B$  vor, dann ist die Volumenkonzentration der Komponente A

$$c''_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot 100 \text{ Vol. -\%} \quad (6.9)$$

Entsprechend ergibt sich die Volumenkonzentration der Komponente B zu

$$c''_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} \cdot 100 \text{ Vol. -\%} \quad (6.10)$$

Dabei ist

$$c''_A + c''_B = 100 \text{ Vol. -\%} \quad (6.11)$$

### 6.1.4 Zusammenhang zwischen Masse-, Atom- und Volumenprozent

Bei gegebenen Konzentrationen in Masseprozent berechnet sich der Atomprozentanteil des Elements A zu

$$c_A' = \frac{100 \text{ Atom-\%}}{1 + \frac{c_B A_r(A)}{c_A A_r(B)}} \quad (6.12)$$

und der des Elements B zu

$$c_B' = \frac{100 \text{ Atom-\%}}{1 + \frac{c_A A_r(B)}{c_B A_r(A)}} \quad (6.13)$$

sowie der Volumenprozentanteile des Elements A zu

$$c_A'' = \frac{100 \text{ Volumen-\%}}{1 + \frac{c_B \rho_A}{c_A \rho_B}} \quad (6.14)$$

und der des Elements B zu

$$c_B'' = \frac{100 \text{ Volumen-\%}}{1 + \frac{c_A \rho_B}{c_B \rho_A}} \quad (6.15)$$

Dabei sind  $A_r(A)$  und  $A_r(B)$  die relativen Atommassen und  $\rho_A$  und  $\rho_B$  die Dichten der Komponenten A und B.

Bei gegebenen Konzentrationen in Atomprozent erhält man als Masseprozentanteile des Elements A

$$c_A = \frac{100 \text{ Masse-\%}}{1 + \frac{c_B' A_r(B)}{c_A' A_r(A)}} \quad (6.16)$$

und des Elements B

$$c_B = \frac{100 \text{ Masse-\%}}{1 + \frac{c_A' A_r(A)}{c_B' A_r(B)}} \quad (6.17)$$

sowie als Volumenprozentanteil des Elements A

$$c_A'' = \frac{100 \text{ Volumen-\%}}{1 + \frac{c_B' A_r(B) \rho_A}{c_A' A_r(A) \rho_B}} \quad (6.18)$$

und des Elements B

$$c_B'' = \frac{100 \text{ Volumen-\%}}{1 + \frac{c_A' A_r(A) \rho_B}{c_B' A_r(B) \rho_A}} \quad (6.19)$$

Bei gegebenen Konzentrationen in Volumenprozent schließlich berechnet sich der Masseprozentanteil des Elements A zu

$$c_A = \frac{100 \text{ Masse-\%}}{1 + \frac{c_B'' \rho_B}{c_A'' \rho_A}} \quad (6.20)$$

und des Elements B zu

$$c_B = \frac{100 \text{ Masse-\%}}{1 + \frac{c_A'' \rho_A}{c_B'' \rho_B}} \quad (6.21)$$

sowie der Atomprozentanteile des Elements A zu

$$c_A' = \frac{100 \text{ Atom-\%}}{1 + \frac{c_B'' \rho_B A_r(A)}{c_A'' \rho_A A_r(B)}} \quad (6.22)$$

und der des Elements B zu

$$c_B' = \frac{100 \text{ Atom-\%}}{1 + \frac{c_A'' \rho_A A_r(B)}{c_B'' \rho_B A_r(A)}} \quad (6.23)$$

## 6.2 Erscheinungsformen von Legierungen

### 6.2.1 Homogene Legierungen

Bei homogenen, zweikomponentigen Legierungen (homogenen Mischkristallen) ist der Legierungszusatz B im Basisgitter A (Wirtsgitter) entweder substitutionell (ausgetauscht) oder interstitiell (eingelagert) gelöst, tritt also in Form von Substitutions(Austausch)mischkristallen oder Interstitutions(-Einlagerungs)mischkristallen auf (vgl. Abschn. 4.2.2 und 4.2.3). Das Gefüge besteht nur aus einer Kornart.

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

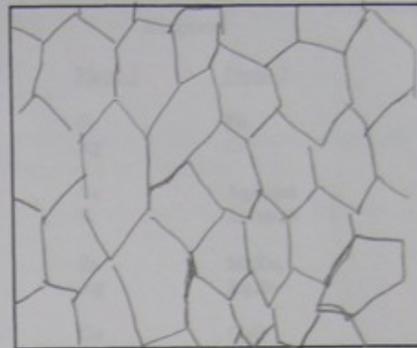


Bild 6.1: Korngefüge einer homogenen Legierung (schematisch)

Mischkristallart	Aufbau	Beispiele
1 einfache Substitution	B-Atome auf regulären Plätzen des A-Gitters (binäre Legierung)	FeMn, CuSn, CuZn, CuNi
2 mehrfache Substitution	B- und C-Atome auf regulären Plätzen des A-Gitters (ternäre Legierung)	FeMnSi, CuSnZn, CuNiZn
3 einfache Interstition	B-Atome auf Gitterlücken des A-Gitters	FeC, FeN
4 mehrfache Interstition	B- und C-Atome auf Gitterlücken des A-Gitters	FeCN
5 einfache (mehrfache) Substitution und einfache (mehrfache) Interstition	B-Atome (C-, D-...Atome) auf regulären Plätzen und M-Atome (N-, O-...Atome) auf Gitterlücken des A-Gitters	FeMnC, FeNiCrCN

Auch bei keramischen Werkstoffen gibt es homogene Legierungen. So liegt beispielsweise im System NiO-MgO eine vollkommene Löslichkeit im festen Zustand vor und es lassen sich zwischen 100 % NiO und 100% MgO alle beliebigen Mischungen realisieren.

Bei den polymeren Werkstoffen lassen sich die Kopolymere (mit Ausnahme einiger Pfropf-Kopolymere) als homogene "Legierungen" ansprechen, da unterschiedliche Monomerarten in den Makromolekülen kombiniert sind (vgl. Abschn. 5.3.1.c)). Sie sind zu unterscheiden von den sog. Polyblends, also physikalischen Gemengen aus zwei oder mehr Hochpolymeren.

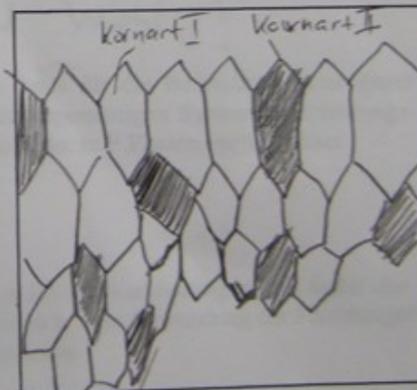


Bild 6.2: Korngefüge einer heterogenen Legierung (schematisch)

### 6.2.2 Heterogene Legierungen

Bei heterogenen Legierungen metallischer oder keramischer Werkstoffe liegen zwei oder mehr Kornarten vor, die sich chemisch und strukturell unterscheiden. Heterogene Polymerwerkstoffe bestehen aus mindestens zwei verschiedenen organischen Stoffen, von denen einer ein zusammenhängender Polymer-Werkstoff ist. Die häufig makroskopische Abmessungen erreichenden Gefügebestandteile können chemisch und/oder physikalisch untereinander gebunden sein. Bei heterogenen Metall-Legierungen können folgende Phasen auftreten:

<u>Phase 1</u>	<u>Phase 2</u>	<u>Legierung</u>	<u>Beispiele</u>	
			<u>Phase 1</u>	<u>Phase 2</u>
1 reines Metall	reines Metall B	FePb AgCr	Fe Ag	Pb Cr
2 reines Metall	Mischkristall	GeAg SiAu	Ge Si	Ag-reich Au-reich
3 reines Metall	intermetallische Verbindung	MgZn AgSr	Zn Ag	MgZn <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Sr
4 reines Metall	intermediäre Verbindung	CuO CuS	Cu Cu	CuO Cu <sub>2</sub> S
5 A-reicher Mischkristall (Δ α-Mischkristall)	B-reicher Mischkristall (Δ β-Mischkristall)	CrNi PbSb	Cr-reich Pb-reich	Ni-reich Sb-reich
6 Mischkristall	intermetallische Verbindung	CuSn AlMg	Cu-reich Al-reich	Cu <sub>4</sub> Sn Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>
7 Mischkristall	intermediäre Verbindung	FeC FeN	Fe-reich (α - MK) Fe-reich	Fe <sub>3</sub> C Fe <sub>4</sub> N
8 intermetallische Verbindung	intermetallische Verbindung	CuSn AlMn	Cu <sub>4</sub> Sn Al <sub>4</sub> Mn	Cu <sub>5</sub> Sn Al <sub>4</sub> Mn
9 intermediäre Verbindung	intermediäre Verbindung	FeO CuO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CuO

*Metall-Nichtmetall*

### 6.3 Die Phasenregel

*Prüfung relevant Wichtig!*

Die Phasenregel gibt eine thermodynamisch begründbare Basis für die Beurteilung heterogener (mehrphasiger) Gleichgewichtszustände von ein- und mehrkomponentigen Systemen. Erfahrungsgemäß verfügt ein aus K Komponenten bestehender Werkstoff, der in P Phasen vorliegt, über F Freiheitsgrade. Es gilt

$$F + P = K + 2$$

Festlegung der Begriffe:

**K = Komponenten** ≙ chem. Elemente, die das System bilden. Verbindungen (mit fester chemischer Zusammensetzung) werden bei der Anwendung der Phasenregel behandelt wie ein chemisches Element

Beispiele:

<u>Legierungen</u>	<u>Komponenten</u>
AlCu	Al, Cu
CuZn	Cu, Zn
CuNiZn	Cu, Ni, Zn
FeC	Fe, C
FeNiCrC	Fe, Ni, Cr, C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
ZrO <sub>2</sub> CaO	ZrO <sub>2</sub> , CaO

Man spricht bei

K = 1	von reinen Stoffen oder Verbindungen, z.B. nur Cu, nur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K = 2	von binären Legierungen
K = 3	von ternären Legierungen
K = 4	von quaternären Legierungen

**P = Phasen**  $\triangleq$  durch Grenzflächen (Phasengrenzen) voneinander getrennte Werkstoffbereiche, die sich physikalisch und chemisch voneinander unterscheiden.

Beispiele: In Eisenbasis-Legierungen können nebeneinander auftreten und Phasengrenzen bilden

$\alpha$ -MK /  $\gamma$ -MK  
 $\alpha$ -MK /  $\gamma$ -MK / Fe<sub>3</sub>C  
 $\delta$ -MK /  $\gamma$ -MK / Fe<sub>3</sub>C / S

Man spricht bei

P = 1	von einphasigem (homogenem) Zustand
P = 2	von zweiphasigem (heterogenem) Zustand
P = n	von n-phasigem (heterogenem) Zustand

**F = Freiheitsgrade**  $\triangleq$  Zustandsgrößen eines Systems, die frei verändert werden können, ohne daß sich die Zahl der Phasen ändert.

Beispiele: Temperatur T  
 Druck p  
 Konzentrationen  $c_B$  oder  $c_B'$ ,  $c_C$  oder  $c_C'$ ,  $c_D$  oder  $c_D'$ , ...

Man spricht bei

F = 0	von nonvariantem Gleichgewicht
F = 1	von univariatem Gleichgewicht
F = 2	von bivariatem Gleichgewicht
F = 3	von trivariatem Gleichgewicht

Da die meisten werkstoffkundlichen Betrachtungen unter Normaldruck

$$p = \text{konst.} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$$

erfolgen, wird über den Freiheitsgrad Druck verfügt. Dadurch wird die Zahl der verbleibenden Freiheitsgrade

$$F^* = F - 1 .$$

Als "reduzierte Phasenregel" ergibt sich

$$(F^* + 1) + P = K + 2$$

bzw.

$$F^* + P = K + 1$$

## 6.4 Zustandsänderungen bei reinen Stoffen

### 6.4.1 Metall ohne Umwandlung im festen Zustand

Beispiele: Cu, Al

Beim Aufheizen besteht zwischen der Temperatur  $T$  und der Enthalpie  $H = U + p \cdot V$  [J/mol] der Zusammenhang laut Bild 6.3:

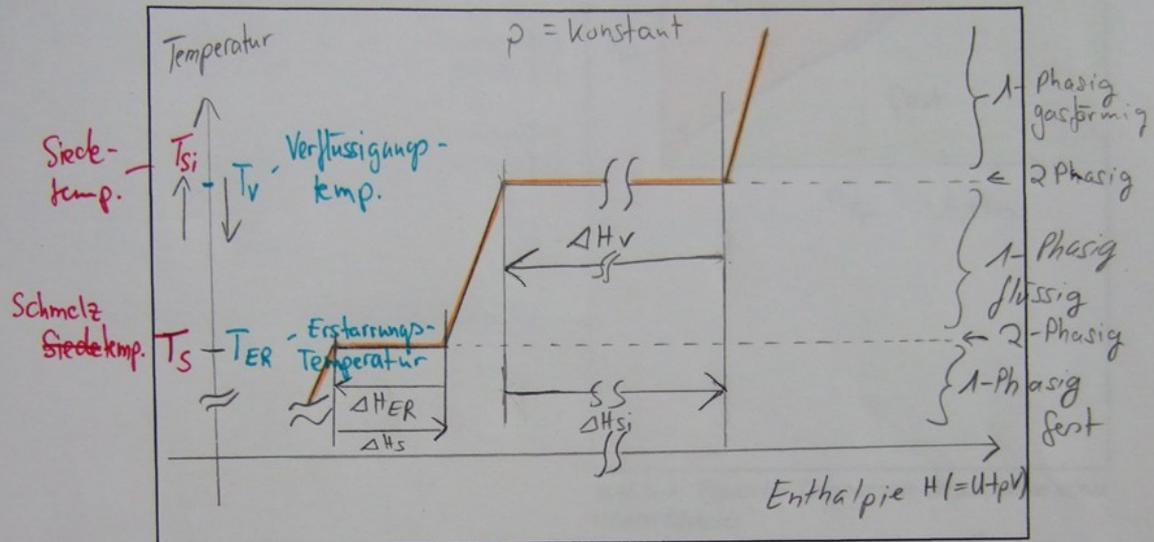


Bild 6.3: Zusammenhang zwischen der Temperatur  $T$  und der Enthalpie  $H$  bei einem Metall ohne Umwandlung im festen Zustand

$T = T_S$  (2-phasig) Übergang fest  $\Rightarrow$  flüssig

$T = T_{Si}$  (2-phasig) Übergang flüssig  $\Rightarrow$  gasförmig

Anhaltspunkte für kalorische Größen liefern

**Richard'sche Regel:**

spez. Schmelzenthalpie  $\Delta H_S \approx 9,2 \cdot T_S$  [J/mol]  $T_S$  in K!

**Fronton'sche Regel:**

spez. Siedenthalpie  $\Delta H_{Si} \approx 92 \cdot T_{Si}$  [J/mol]  $T_{Si}$  in K!

Berücksichtigung des Druckeinflusses zeigt, daß

$T_S$  relativ wenig  
und  
 $T_{Si}$  relativ stark druck-abhängig ist.

Typische Temperatur-Druckkurve (= **vollständiges Zustandsdiagramm** eines reinen Metalls, weil nur T und p Zustandsvariable sind!) hat folgendes Aussehen:

Man nennt:

1-Tr Sublimationskurve

(wenn T ↑)

Tr-2 Schmelzkurve  
Erstarrungskurve

(wenn T ↑)  
(wenn T ↓)

Tr-3 Siedekurve  
Kondensationskurve  
(Verflüssigungskurve)

(wenn T ↑)  
(wenn T ↓)

1-Tr-3 Dampfdruckkurve

Tr = Tripelpunkt mit den Koordinaten  $p_{Tr}$ ,  $T_{Tr}$

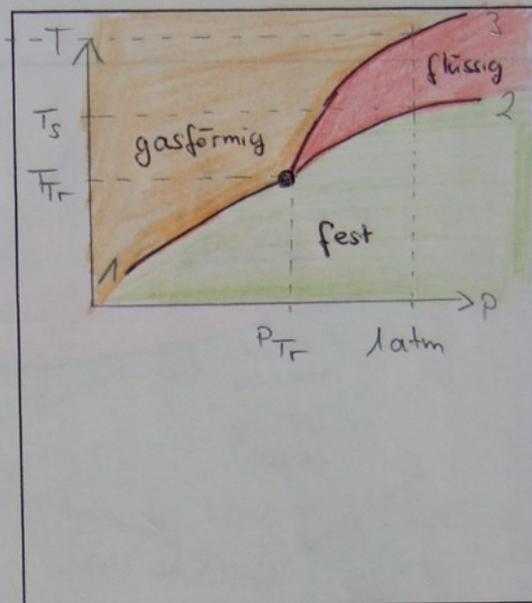


Bild 6.4: Typische Temperatur-Druckkurve eines reinen Metalls

Nach Phasenregel gilt:

$$F + P = K + 2$$

Mit  $K = 1$  wird somit

$$F = 3 - P$$

Also:  $P = 1, F = 2$

bivariantes  
Gleichgewicht

liegt vor in Bereichen  
fest, flüssig, gasförmig

$P = 2, F = 1$

univariantes  
Gleichgewicht

liegt vor längs der Kurven  
1-Tr, Tr-2, Tr-3

Druck o. Temperatur konstant ??

$P = 3, F = 0$

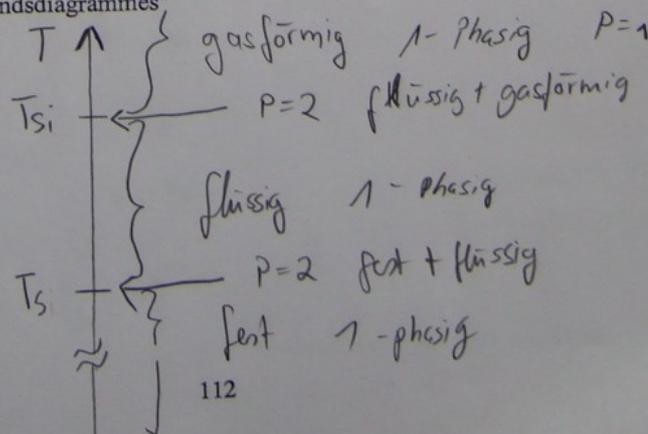
nonvariantes  
Gleichgewicht

liegt vor im Tripelpunkt  
Tr

3 Phasen

Werkstoffkundlich in den meisten Fällen Schnitt bei  $p = \text{const.} = 1 \text{ bar}$  wesentlich = "reduzierte Form des Zustandsdiagrammes"

Man erhält die "vertikale Temperaturlinie"



### 6.4.2 Metall mit Umwandlung im festen Zustand

Beispiele: Fe, Ti, vgl. Abschn. 3.4.4

p, T-Diagramm für Eisen:

Es treten 3 Tripelpunkte auf:

1: D,  $\alpha$  bzw.  $\delta$ , S

2:  $\gamma$ ,  $\delta$ , S

3:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$

$\epsilon$ :  
hexagonale Eisenmodifikation, die bei hohen Drücken auftritt

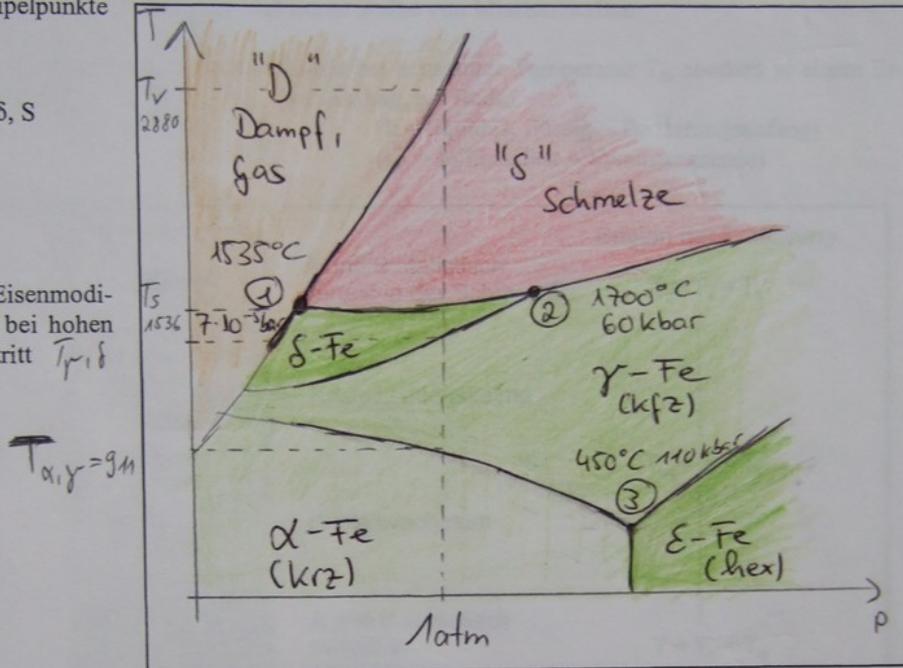
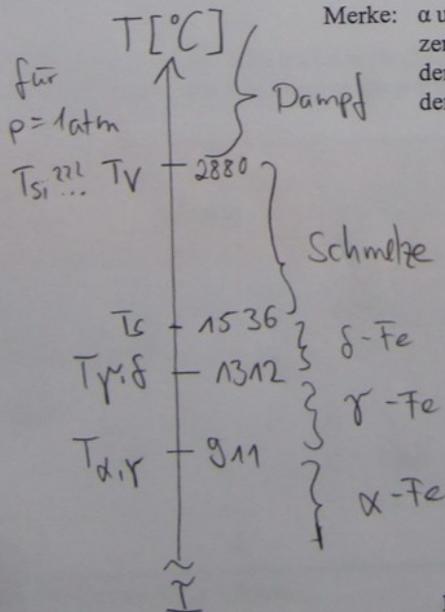


Bild 6.5: p,T-Diagramm für Eisen

Also für  $p = 1$  bar:



Merke:  $\alpha$  und  $\delta$  gehören zum gleichen Zustandsfeld und besitzen gleiche (krz) Gitterstruktur, werden aber aufgrund der Umwandlungen bei  $p = \text{const.} = 1$  bar unterschieden!

## 6.5 Thermische Analyse

Beispiel: Binäre Legierung mit vollständiger (vollkommener, unbeschränkter, unbegrenzter) Löslichkeit der Komponenten

Also: Komponenten A und B bilden lückenlose Reihe von Mischkristallen

Erstarrung erfolgt bei  $p = \text{const.}$  nicht mehr bei konstanter Temperatur  $T_s$ , sondern in einem Erstarrungsintervall  
 $\Delta T = T_a - T_e$  (a = Anfang, e = Ende)  
 bzw.  $\Delta T = T_{li} - T_{so}$  (li = liquidus, flüssig - Erstarrungsanfang)  
 (so = solidus, fest - Erstarrungsende)

Schematisch:

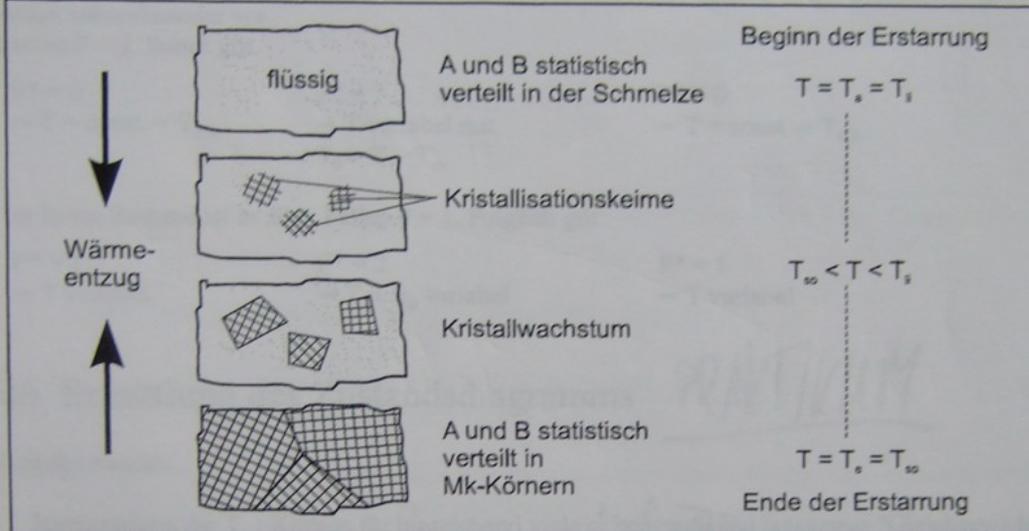


Bild 6.6: Erstarrung einer binären Legierung mit vollständiger Löslichkeit der Komponenten (schematisch)

Also: Temperatur-Zeit-Verhalten offenbar für die Ausbildung des festen Legierungszustandes wichtig. Aufnahme entsprechender Kurven für  $p = \text{const.}$  und  $c$  bzw.  $c' = \text{const.}$  liefert:

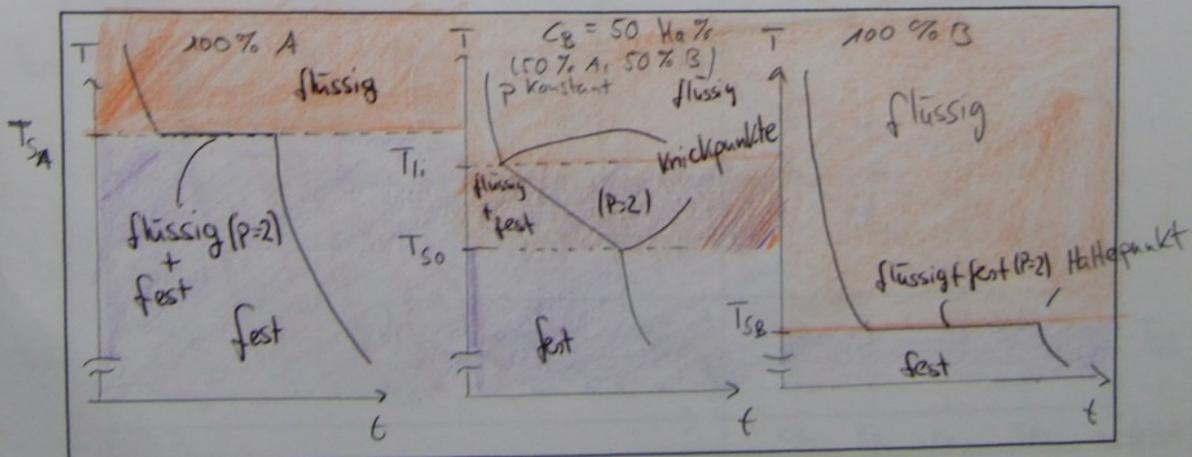


Bild 6.7:  $T, t$ -Kurven für  $p = \text{const.}$

Anwendung der reduzierten Phasenregel (vgl. Abschn. 6.3)

reines A	Legierung	reines B
$K = 1$	$K = 2$	$K = 1$
$\Rightarrow F^* = 2 - P$	$F^* = 3 - P$	$F^* = 2 - P$

• Im flüssigen Zustand ist in allen Fällen  $P = 1$ . Deswegen wird

$F^* = 1$	$F^* = 2$	$F^* = 1$
$\Rightarrow$ Temp T variabel	$\Rightarrow$ Temp T und Leg. Konz. $c_B$ variabel	$\Rightarrow$ Temp. T variabel

• Von Erstarrungsbeginn ( $t = t_1$ ) bis Erstarrungsende ( $t = t_2$ ) liegen in allen Fällen feste und flüssige Phasen nebeneinander vor.

Also ist  $P = 2$ . Somit gilt

$F^* = 0$	$F^* = 1$	$F^* = 0$
$\Rightarrow T = \text{const.} = T_{S,A}$	$\Rightarrow T$ variabel mit $T_{11} > T > T_{S0}$	$\Rightarrow T = \text{const.} = T_{S,B}$

• Im festen Zustand ist in allen Fällen  $P = 1$ . Folglich gilt

$F^* = 1$	$F^* = 2$	$F^* = 1$
$\Rightarrow T$ variabel	$\Rightarrow T$ u. $c_B$ variabel	$\Rightarrow T$ variabel

## 6.6 Ermittlung des Zustandsdiagramms

PRAKTIKUM

Vorgehensweise:

1. Registrierung der T, t-Kurven für hinreichend viele  $c_B$  bei genügend langsamer "Gleichgewichts-abkühlung"
2. Übertragung der Halte- und Knickpunkte in ein T,  $c_B$ -Diagramm ( $\rightarrow$  Zustandsdiagramm)
3. Verbindung aller Liquidus- und aller Soliduspunkte unter Einschluß der Schmelzpunkte der reinen Komponenten A und B durch je einen Linienzug

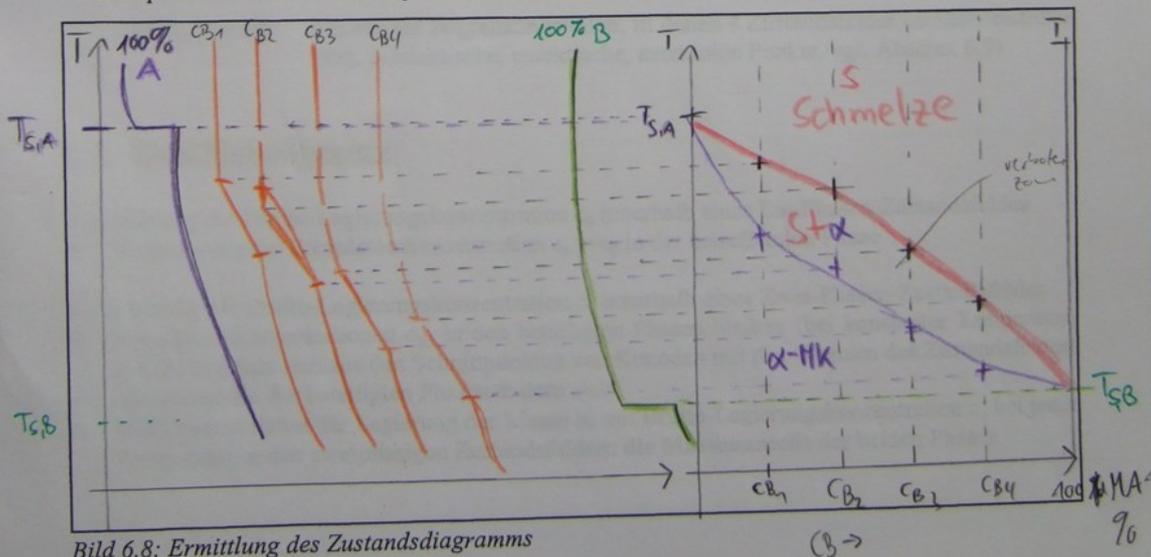


Bild 6.8: Ermittlung des Zustandsdiagramms

### Liquiduslinie und Soliduslinie

- sind Gleichgewichtslinien !
  - begrenzen Zustandsfelder
- Schmelzbereich S (1-phasig)
- Schmelz- und Mischkristallbereich S +  $\alpha$  (2-phasig)
- Mischkristallbereich  $\alpha$  (1-phasig)

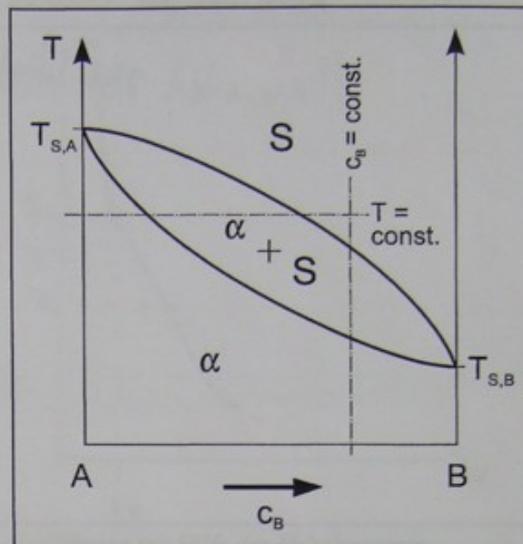


Bild 6.9: Das Prinzip wechselnder Phasenzahlen

## 6.7 Das Prinzip wechselnder Phasenzahlen

Geraden  $T = \text{const.}$  heißen Temperaturschnitte (Konoden).

Geraden  $c_B = \text{const.}$  heißen Konzentrationsschnitte.

Satz: An den Schnittpunkten der Geraden  $T = \text{const.}$  und  $c_B = \text{const.}$  mit den Begrenzungslinien der Zustandsfelder ändert sich die Zahl der Phasen stets um 1, wenn man ausschließt

bei  $T = \text{const.}$  horizontale Begrenzungslinien (sog. peritektische, eutektische, eutektoide Gerade, vgl. Abschn. 6.9), die als "entartete"-3-Phasen-Zustandsfelder einzustufen sind.

bei  $c_B = \text{const.}$  Punkte auf Begrenzungslinien, in denen 4 Zustandsfelder aneinanderstoßen (sog. peritektische, eutektische, eutektoide Punkte, vgl. Abschn. 6.9)

## 6.8 Das Hebelgesetz

Veränderung der Brutto-Legierungskonzentration  $c_0$  innerhalb eines Ein-Phasen-Zustandsfeldes

→ Veränderung der Fremdatomkonzentration  $c_B = c_0$  in der betreffenden Phase

Veränderung der Brutto-Legierungskonzentration  $c_0$  innerhalb eines Zwei-Phasen-Zustandsfeldes

→ Fremdatomkonzentrationen  $c_{B,i}$  in den beteiligten Phasen bleiben (bei konstanter Temperatur) gleich! Ergeben sich aus den Schnittpunkten von Konoden mit den Grenzen des Zustandsfeldes!

→ Massenanteile der beteiligten Phasen ändern sich

→ **Hebelgesetz** liefert für Legierung der Masse  $m$  mit Brutto-Legierungskonzentration  $c_0$  bei jeder Temperatur in den zweiphasigen Zustandsfeldern **die Massenanteile** der beiden Phasen

Welche Konzentration  $c_B$  haben die allerersten Mischkristalle nach der Schmelze?  
die letzten Kristalle die sich bilden?

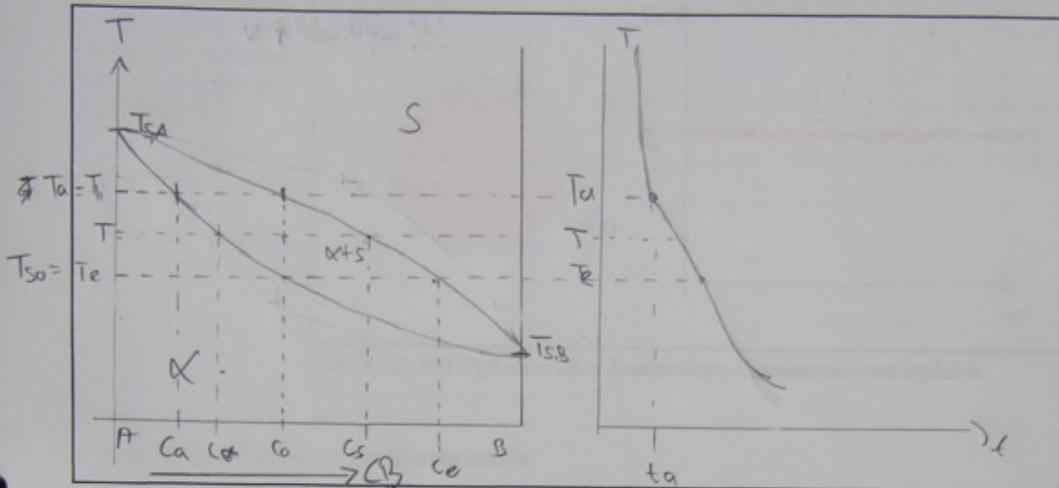


Bild 6.10: Ermittlung der Massenanteile der beiden Phasen mit Hilfe des Hebelgesetzes

Für Konzentrationsschnitt  $c_B = \text{konst.} = c_0$  gilt:

- $T > T_s = T_{ii}$  : Schmelze S
- $T = T_s$  : Bildung der ersten  $\alpha$ -MK mit  $c_B = c_a$ !  
(Nur diese sind mit S im thermodyn. Gleichgewicht)
- $T = T$  : Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ -MK mit  $c_B = c_a$  und S mit  $c_B = c_s$
- $T = T_e = T_{so}$  : Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ -MK mit  $c_B = c_0$  und Rest-S mit  $c_B = c_e$

Also:

Temp.	Masse der $\alpha$ -MK	Konz. $c_B$ der $\alpha$ -MK	Masse der Schmelze	Konz. $c_B$ der Schmelze
$T_s$	$\sim 0$	$c_a$	$m$	$c_0$
$T$	$m_a$	$c_a$	$m_s$	$c_s$
$T_e$	$m$	$c_0$	$\sim 0$	$c_e$

Folgerungen:

1) Keim mit  $c_a$

Wenn keine Diffusion erfolgt, treten Konzentrationsänderungen, sog. Kornseigerungen auf (vgl. Bild 6.11).

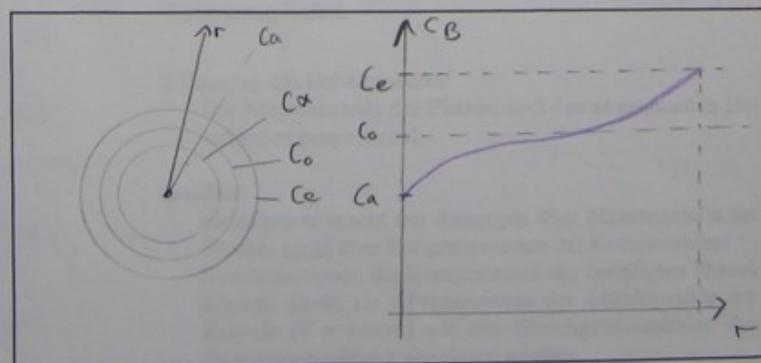


Bild 6.11: Ohne Diffusion: Konzentrationsgradienten, sog. Kornseigerungen

Bei hinreichender Diffusion über Leerstellen tritt Konzentrationsausgleich auf (vgl. Bild 6.12)

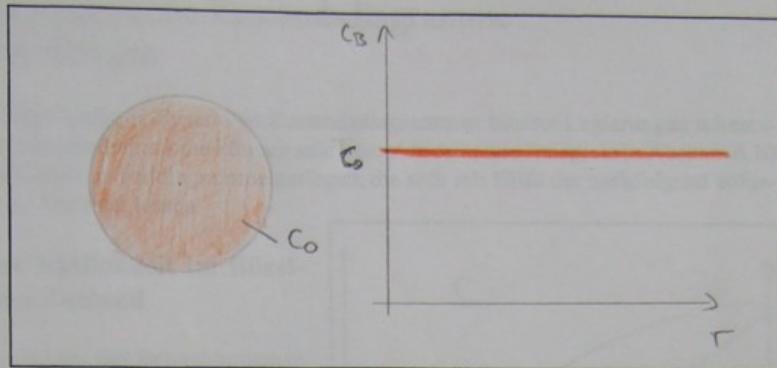


Bild 6.12: Mit Diffusion über Leerstellen: Konzentrationsausgleich

2) Quantitative Ermittlung der Massenanteile:

Für  $T = T$  gilt mit Massenkonzanz

$$m = m_a + m_s \quad (1)$$

die Beziehung

$$m_a \cdot c_a + m_s \cdot c_s = m c_o \quad (2)$$

Gl. (1) in (2):

$$m_a \cdot c_a + m_s \cdot c_s = (m_a + m_s) c_o$$

bzw.:

$$m_a (c_o - c_a) = m_s (c_s - c_o) \quad (3)$$

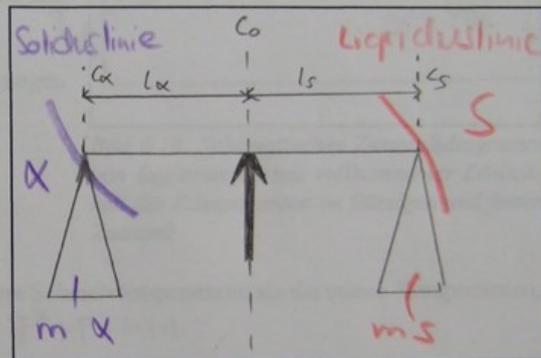


Bild 6.13: Zur quantitativen Ermittlung der Massenanteile

$$\rightarrow \frac{m_a}{m_s} = \frac{c_s - c_o}{c_o - c_a} = \frac{l_s}{l_a}$$

$$1 + \frac{m_a}{m_s} = \frac{l_s}{l_a} + 1$$

mit  $l = l_a + l_s$

und  $m = m_a + m_s$

$$m_s = \frac{l_a}{l} m$$

$$m_a = \frac{l_s}{l} m$$

1. Fassung des Hebelgesetzes:

Massenverhältnis der Phasen ist durch umgekehrtes Verhältnis der Hebelarme gegeben.

Umformung liefert:

2. Fassung des Hebelgesetzes:

Die Massenanteile der Phasen sind den abgewandten Hebelarmen proportional.

Beachte:

Hebelgesetz macht nur Aussagen über Massenanteile der Phasen, nicht über Konzentrationen der Komponenten! Konzentrationen der Komponenten der beteiligten Phasen können direkt als Abzissenwerte der Schnittpunkte der Konode ( $T = \text{konst.}$ ) mit den Gleichgewichtslinien des Zweiphasengebietes abgelesen werden.

## 6.9 Wichtige schematische Zustandsdiagramme binärer Legierungen

Im folgenden werden einige wichtige Typen von Zustandsdiagrammen binärer Legierungen schematisch vorgestellt. Reale Zustandsdiagramme können sehr komplex sein, wie Beispiele in Abschn. 6.10 zeigen. Oft lassen sie sich aber in Teildiagramme zerlegen, die sich mit Hilfe der nachfolgend aufgezeigten Zusammenhänge verstehen lassen.

### 6.9.1 Vollkommene Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand

Dieses Zustandsdiagramm liegt den Betrachtungen in Abschn. 6.5 bis 6.8 zugrunde.

- ➔ Nur möglich mit chemisch sehr ähnlichen Elementen oder Verbindungen, z.B. Ni-Cu und NiO-MgO
- ➔ Nur möglich bei Austauschmischkristallen aus Komponenten mit gleicher Gitterstruktur

Im festen Zustand liegen stets homogene Legierungen (mit einer Kornart) vor

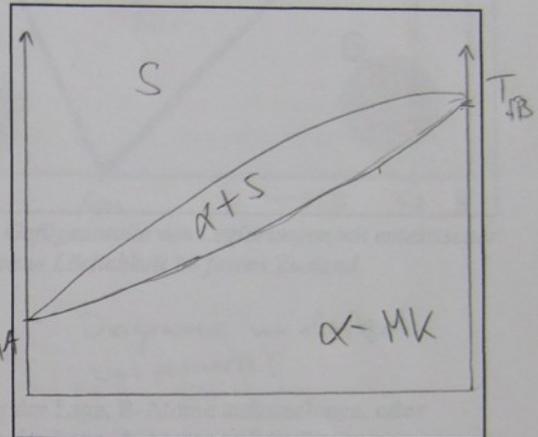


Bild 6.14: Schematisches Zustandsdiagramm von Legierungen mit vollkommener Löslichkeit der Komponenten im flüssigen und festen Zustand

### 6.9.2 Eutektische Reaktion

eutektisch (→ griechisch) = gut schmelzend

- ➔ Eutektische Legierungen besitzen niedrigere Schmelztemperaturen als die reinen Komponenten, aus denen sie aufgebaut sind!

$$F^* + P = k + 1$$

a) Keine Löslichkeit im festen Zustand

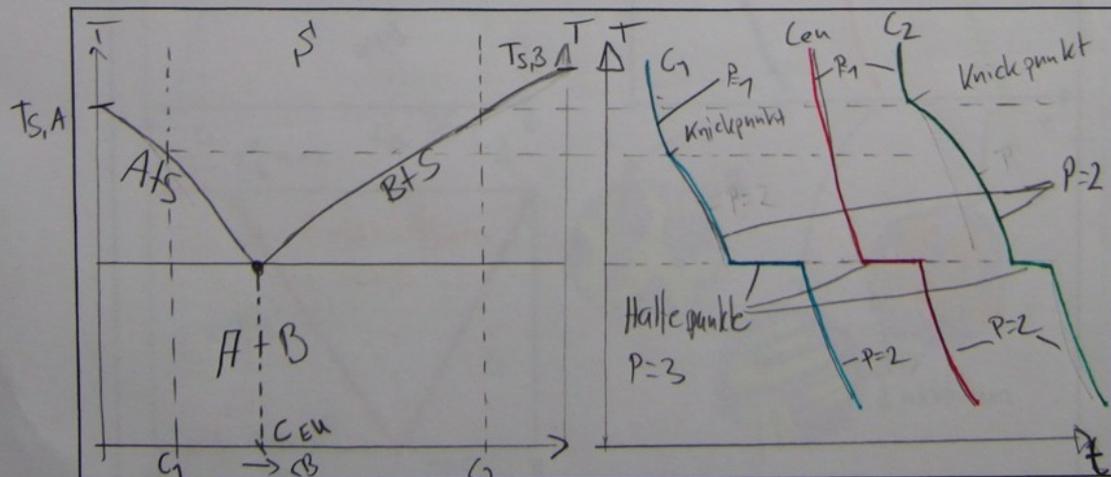


Bild 6.15: Links: Schematisches Zustandsdiagramm mit eutektischer Reaktion ohne Löslichkeit im festen Zustand. Rechts:  $T,t$ -Kurven für einige Legierungskonzentrationen

Auf Konode  $T = T_{eu}$  ist  $P = 3$  (S, A, B)  
 $\Rightarrow F^* = 0$ , kein Freiheitsgrad

Alle Legierungen schließen ihre Erstarrung ab mit der eutektischen "Reaktion"  
 $S \Rightarrow A + B$

Für  $c_B = c_{eu}$  entsteht eine Legierung mit eutektischem Gefüge oder "Eutektikum"

$\Rightarrow$  Gemenge aus A und B

Gefügeanteile sind quantitativ ablesbar aus sog. "Gefügerechteck":

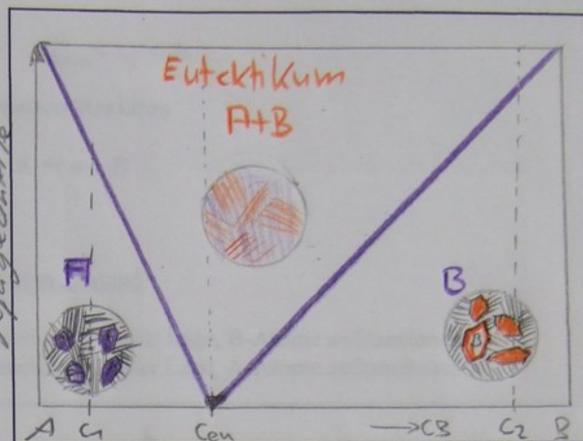


Bild 6.16: Gefügeanteile von Legierungen mit eutektischer Reaktion ohne Löslichkeit im festen Zustand

b) Einseitig beschränkte Löslichkeit im festen Zustand

Diagramme von oben lesen, was passiert?

$\Rightarrow$  Komponente A ist im festen Zustand beschränkt in der Lage, B-Atome aufzunehmen, oder Komponente B ist im festen Zustand beschränkt in der Lage, A-Atome aufzunehmen

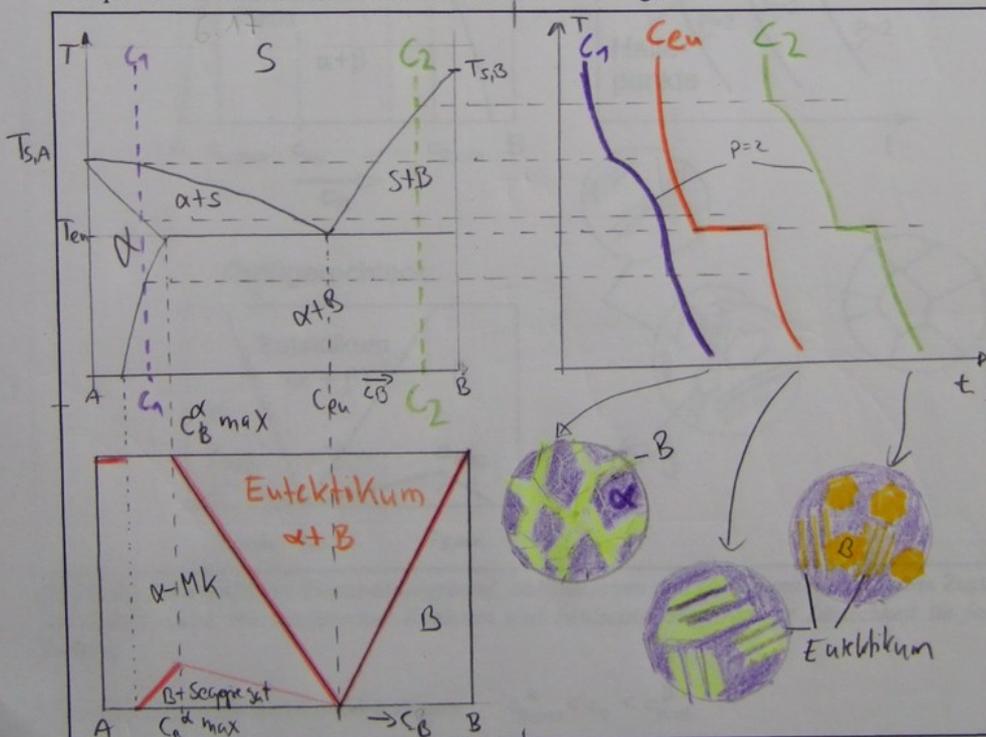
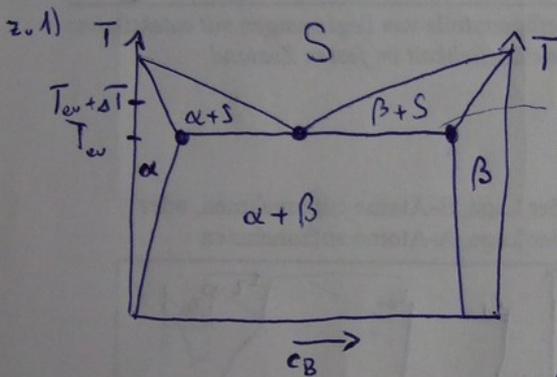


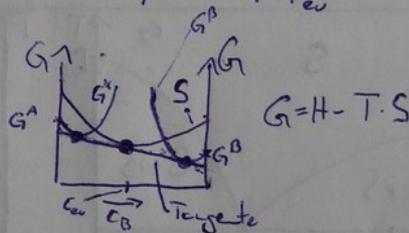
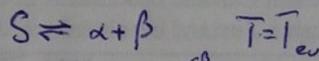
Bild 6.17: Schematisches Zustandsdiagramm, Abkühlkurven und Gefügeanteile im festen Zustand von Legierungen mit eutektischer Reaktion und einseitig beschränkter Löslichkeit im festen Zustand

Wdh: Drei Prüfungsfraze

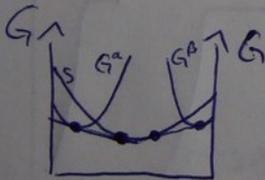
- Zeichnen Sie ein binäres Zustandsdiagramm mit vollkommener Löslichkeit im flüssigen Zustand, Auftreten einer eutektischen Reaktion und beidseitig beschränkter Löslichkeit im festen Zustand!
- Zeichnen Sie das Gefüge-Rechteck für dieses System!
- Zeichnen Sie die Abkühlkurve für eine naheutektische Legierung und für eine Legierung mit  $c_B > c_{B, \text{min}}^{\beta}$  und skizzieren Sie die nach Abkühlung vorliegende Gefüge!



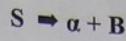
da beidseitig beschränkte Löslichkeit, daher eutektische ~~starke~~ Linie nicht durchgezogene Linie



$$\bar{T} = T_{eu} + \Delta T$$



Alle Legierungen mit den Konzentrationen  $c_{B,max}^{\alpha} < c_0 < B$   
 schließen ihre Erstarrung ab mit der eutektischen Reaktion



Dabei ist  $\alpha = \alpha\text{-Mk} = \text{A-reicher Mischkristall}$

c) Beidseitig beschränkte Löslichkeit im festen Zustand

→ Komponente A ist im festen Zustand beschränkt in der Lage, B-Atome aufzunehmen **und**  
 Komponente B ist im festen Zustand beschränkt in der Lage, A-Atome aufzunehmen

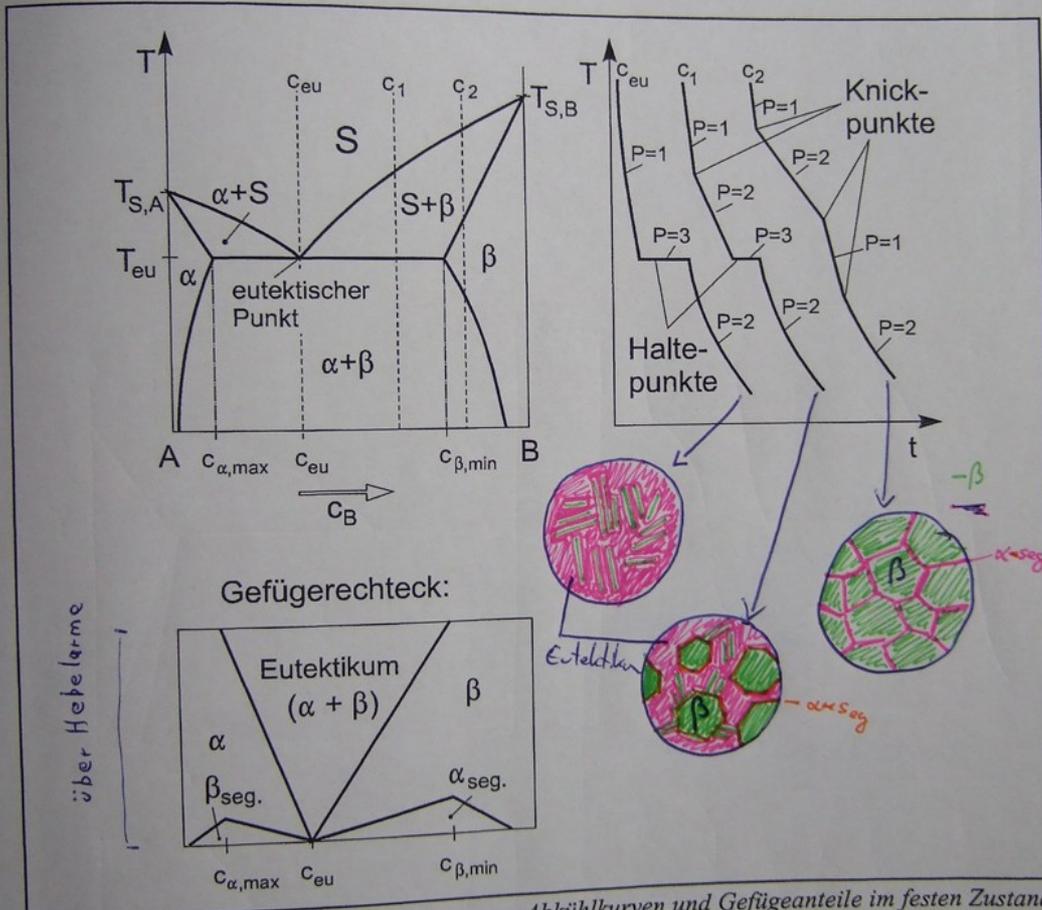
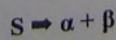


Bild 6.18: Schematisches Zustandsdiagramm, Abkühlkurven und Gefügeanteile im festen Zustand von Legierungen mit eutektischer Reaktion und beidseitig beschränkter Löslichkeit im festen Zustand

Alle Legierungen mit den Konzentrationen  $c_{B,max}^{\alpha} < c_0 < c_{B,min}^{\beta}$   
 schließen ihre Erstarrung ab mit der eutektischen Reaktion



Dabei ist:

$\alpha$  =  $\alpha$ -MK = A-reicher Mischkristall  
 $\beta$  =  $\beta$ -MK = B-reicher Mischkristall

### 6.9.3 Peritektische Reaktion

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

Tritt auf, wenn  $T_{S,A} \gg (<<) T_{S,B}$

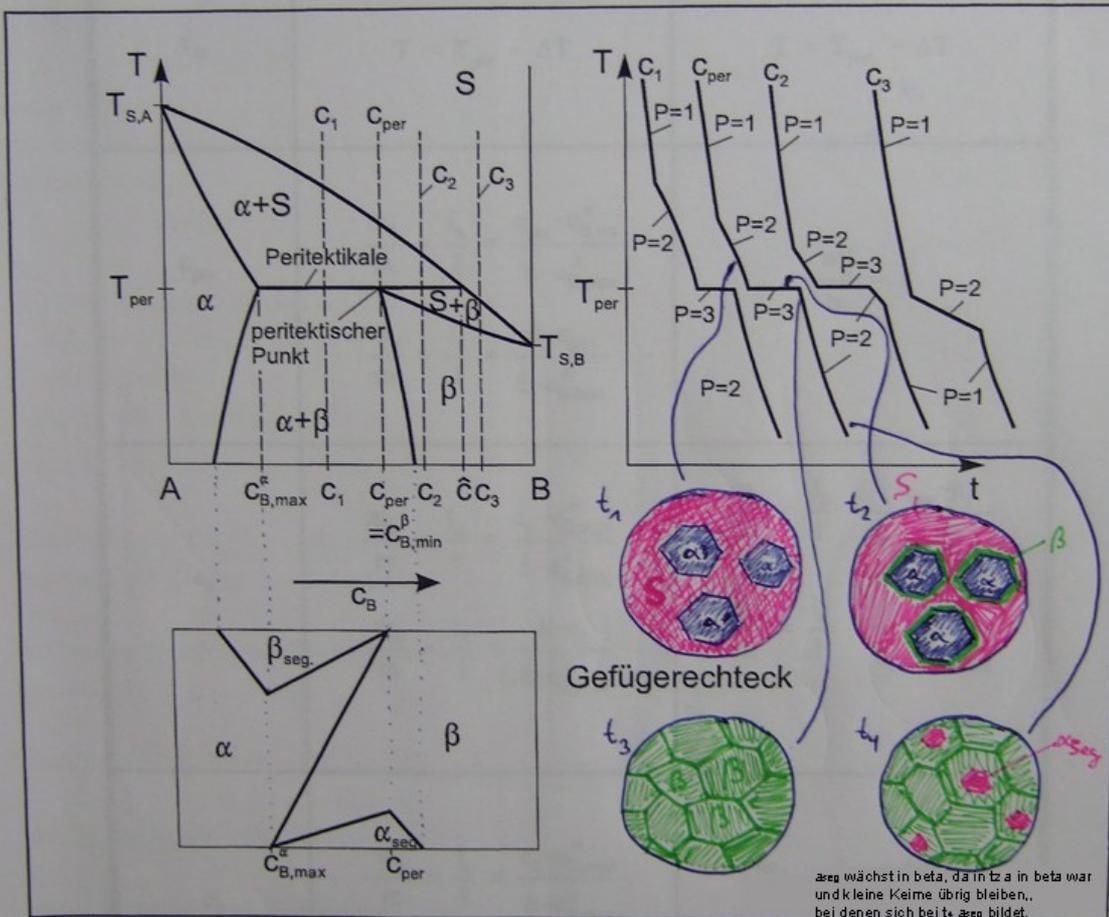
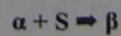


Bild 6.19: Schematisches Zustandsdiagramm, Abkühlkurven und Gefügeanteile im festen Zustand von Legierungen mit peritektischer Reaktion und beidseitig beschränkter Löslichkeit im festen Zustand

Alle Legierungen mit den Konzentrationen  $c_{B,max}^{\alpha} < c_B < \hat{c}$

durchlaufen während ihrer Erstarrung die **peritektische Reaktion**



Massenanteile von Schmelze,  $\alpha$ -MK und  $\beta$ -MK für verschiedene Konzentrationen bei  $T = T_{\text{per}} + \Delta T$  und  $T = T_{\text{per}} - \Delta T$  ( $\Delta T \ll$ )

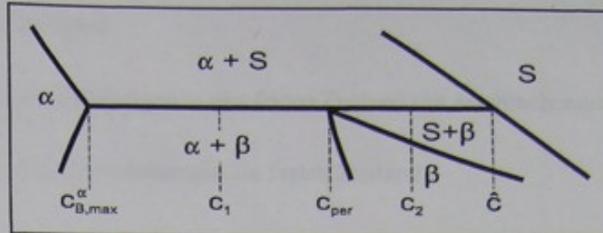


Bild 6.20: Ausschnitt aus Zustandsdiagramm in Bild 6.19

$c_B$	$T = T_{\text{per}} + \Delta T$	$T = T_{\text{per}} - \Delta T$
$c_{\text{per}}$	$\frac{m_S}{m} = \frac{l_\alpha}{l} = \frac{c_{\text{per}} - c_{B, \max}^\alpha}{\hat{c} - c_{B, \max}^\alpha}$ $\frac{m_\alpha}{m} = \frac{l_S}{l} = \frac{\hat{c} - c_{\text{per}}}{\hat{c} - c_{B, \max}^\alpha}$	$\frac{m_\beta}{m} = 1$
$c_1$	$\frac{m_S}{m} = \frac{l_\alpha}{l} = \frac{c_1 - c_{B, \max}^\alpha}{\hat{c} - c_{B, \max}^\alpha}$ $\frac{m_\alpha}{m} = \frac{l_S}{l} = \frac{\hat{c} - c_1}{\hat{c} - c_{B, \max}^\alpha}$	$\frac{m_\alpha}{m} = \frac{l_\beta}{l} = \frac{c_{\text{per}} - c_1}{c_{\text{per}} - c_{B, \max}^\alpha}$ $\frac{m_\beta}{m} = \frac{l_\alpha}{l} = \frac{c_1 - c_{B, \max}^\alpha}{c_{\text{per}} - c_{B, \max}^\alpha}$
$c_2$	$\frac{m_S}{m} = \frac{l_\alpha}{l} = \frac{c_2 - c_{B, \max}^\alpha}{\hat{c} - c_{B, \max}^\alpha}$ $\frac{m_\alpha}{m} = \frac{l_S}{l} = \frac{\hat{c} - c_2}{\hat{c} - c_{B, \max}^\alpha}$	$\frac{m_S}{m} = \frac{l_\beta}{l} = \frac{c_2 - c_{\text{per}}}{\hat{c} - c_{\text{per}}}$ $\frac{m_\beta}{m} = \frac{l_S}{l} = \frac{\hat{c} - c_2}{\hat{c} - c_{\text{per}}}$

Tabelle 6.1: Massenanteile von Schmelze,  $\alpha$ -MK und  $\beta$ -MK für verschiedene Konzentrationen bei  $T = T_{\text{per}} + \Delta T$  und  $T = T_{\text{per}} - \Delta T$  ( $\Delta T \ll$ )

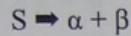
## 6.9.4 Umwandlungen im festen Zustand

Bisher behandelt: Übergang aus dem schmelzflüssigen in den festen Zustand mit entsprechenden "Reaktionen"

Aber auch möglich: Zustandsdiagramme mit Umwandlungen im festen Zustand

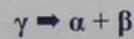
### a) Eutektoider Reaktion

Analogie zur eutektischen Reaktion:  
Statt Zerfall der **Schmelze** in zwei feste Phasen



jetzt:

Zerfall einer **festen Phase** in zwei andere feste Phasen



Beispiel: Zustandsdiagramm mit  
- völliger Löslichkeit von A und B in der Schmelze

- eutektischer Reaktion  $S \Rightarrow \gamma + \beta$

- eutektoider Reaktion  $\gamma \Rightarrow \alpha + \beta$

Das beim Zerfall des  $\gamma$ -Mischkristall entstehende Gefüge wird **Eutektoid** genannt

⇒ Gemenge aus  $\alpha$ - und  $\beta$ - Mischkristall

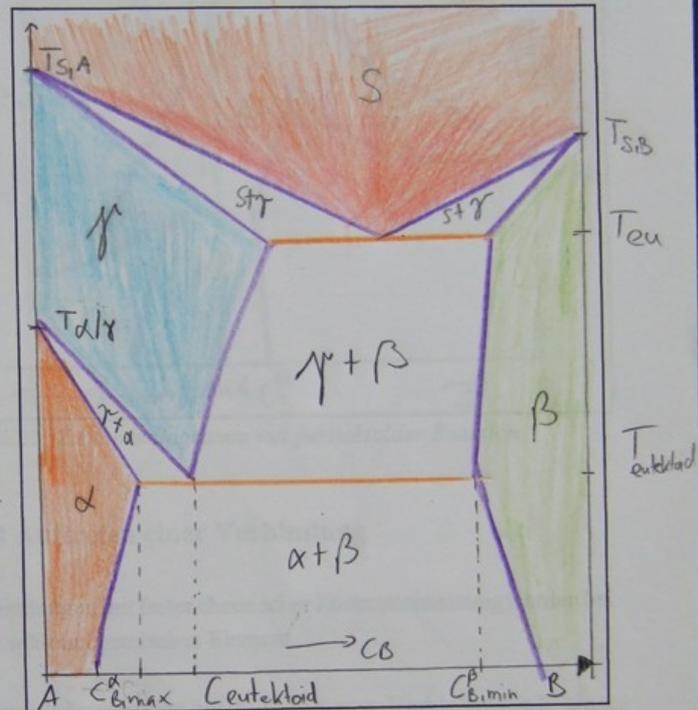


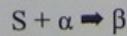
Bild 6.21: Zustandsdiagramm mit eutektoider Reaktion

Alle Legierungen mit  $c_{B,max}^{\alpha} < c_B < c_{B,min}^{\beta}$  wandeln im festen Zustand eutektoid um

### b) Peritektoider Reaktion

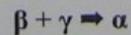
Analogie zur peritektischen Reaktion:

Statt Übergang aus **Schmelze und fester Phase** in eine andere feste Phase



jetzt:

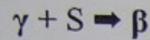
Übergang von **zwei festen Phasen** in eine andere feste Phase



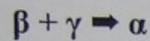
Beispiel:

Zustandsdiagramm mit

- völliger Löslichkeit von A und B in der Schmelze
- peritektischer Reaktion



- peritektoider Reaktion



Alle Legierungen mit

$$c_B^* < c_B < c_B^{**}$$

wandeln im festen Zustand peritektoid um.

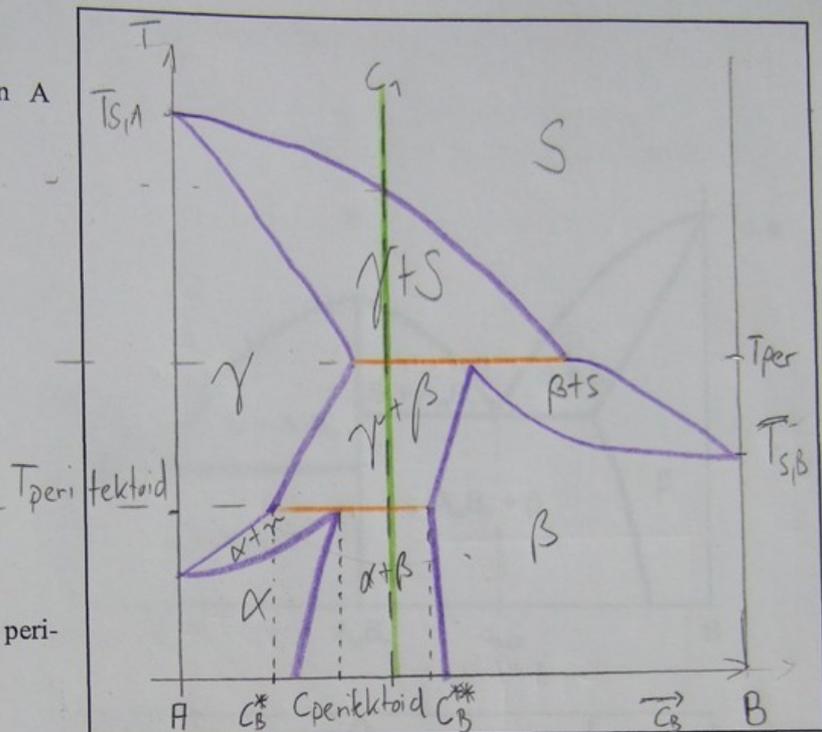


Bild 6.22: Zustandsdiagramm mit peritektoider Reaktion

### 6.9.5 Zustandsdiagramm mit Auftreten einer Verbindung

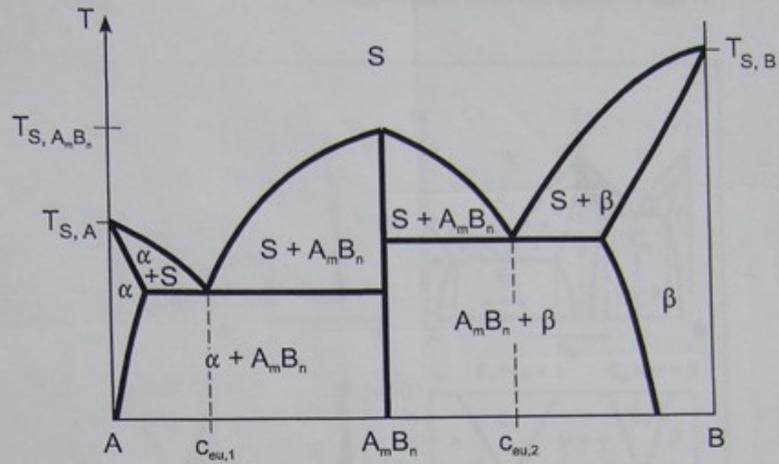
Bereits in Abschn. 6.3 besprochen: Verbindungen mit fester chemischer Zusammensetzung werden bei Anwendung der Phasenregel behandelt wie ein chemisches Element.

Konsequenz für die Bewertung von Zustandsdiagrammen mit Auftreten einer Verbindung, z.B. einer intermetallischen Verbindung: Aufteilung in Teildiagramme möglich!

Beispiel: Zustandsdiagramm mit den Komponenten A und B

- im flüssigen Zustand unbeschränkt ineinander löslich
- zwei eutektische Reaktionen
- im festen Zustand beidseitig beschränkt löslich und
- eine Verbindung  $A_mB_n$  bildend

Vollständiges Zustandsdiagramm mit  $T_{S,A} < T_{S,V} < T_{S,B}$



Gleichwertige Darstellung durch zwei Teildiagramme:

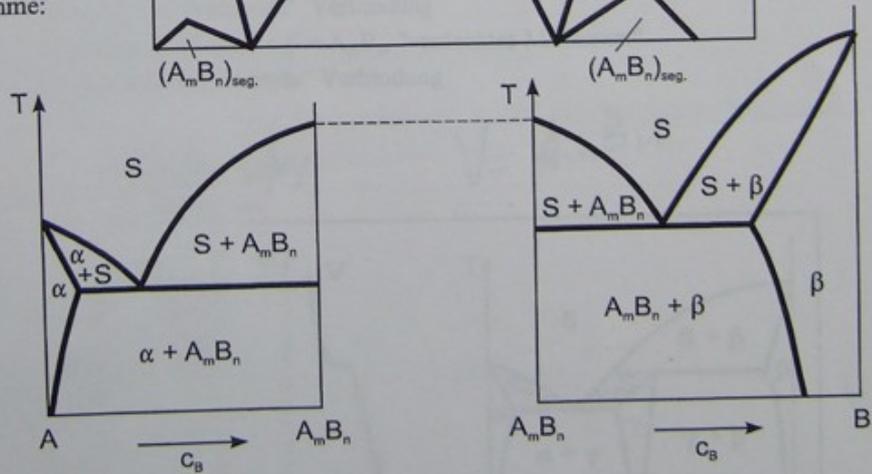
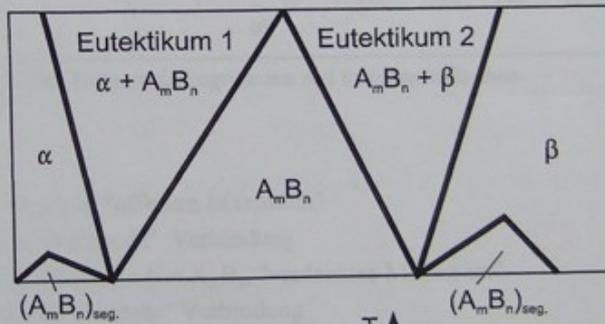


Bild 6.23: Schematisches Zustandsschaubild für A und B im flüssigen Zustand vollkommen ineinander löslich und im festen Zustand eine intermetallische Verbindung bildend

Weitere Beispiele für Zustandsdiagramme mit intermetallischen Verbindungen:

A und B im festen Zustand  
ineinander unlöslich

Intermetallische Verbindung mit  
beschränkter Löslichkeit für A und B

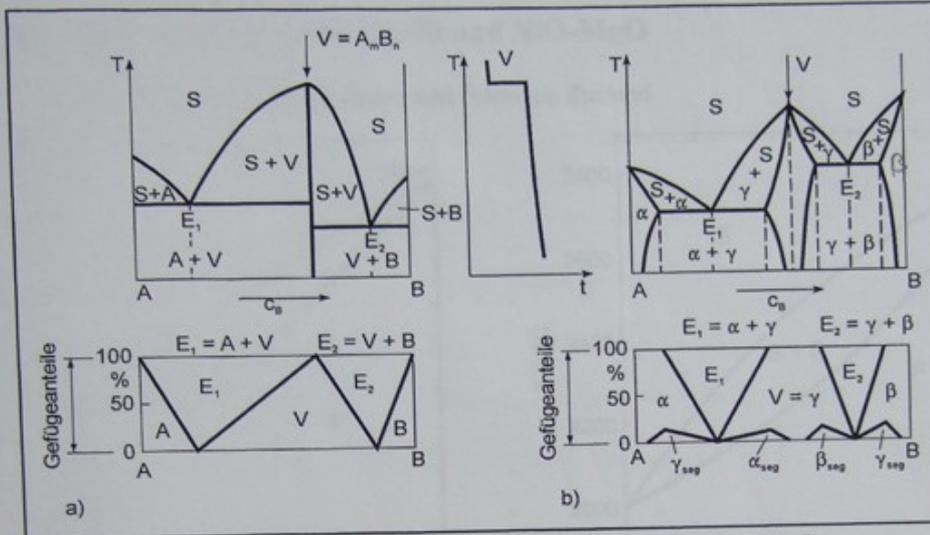


Bild 6.24: Weitere Beispiele für Zustandsdiagramme mit intermetallischen Verbindungen

- Bisher: Übergang  $S \Rightarrow A_m B_n$  in "offenem Maximum"  
 - "Kongruent schmelzende" Verbindung
- Aber auch: Peritektische Reaktion  $S + \beta \Rightarrow A_m B_n$ , "verdecktes Maximum"  
 - "inkongruent schmelzende" Verbindung

Beispiele:

$E = \text{eutektisches Gefüge}$   
 $e = \text{eutektikum}$

$V = A_m B_n$

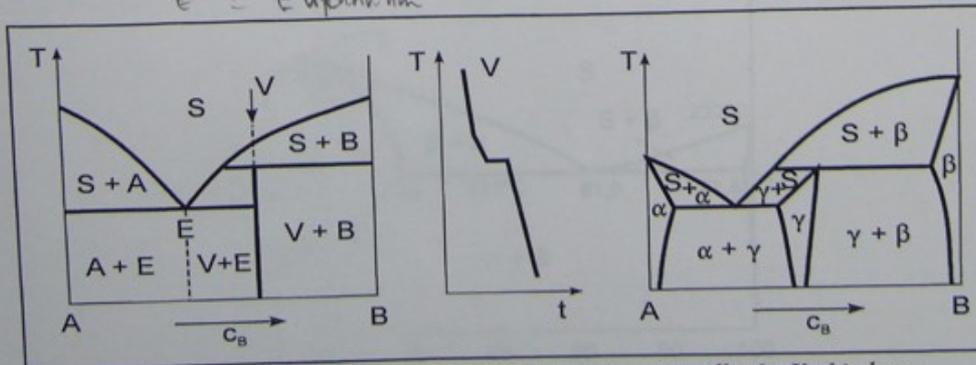


Bild 6.25: Beispiel für eine „Inkongruent schmelzende“ intermetallische Verbindung

## 6.10 Beispiele realer binärer Zustandsdiagramme

Nachfolgend werden einige Beispiele für reale binäre Zustandsdiagramme gegeben. Weitere Beispiele werden in den Kap. 12 bis 14 bei der Behandlung technisch wichtiger Werkstoffe vorgestellt.

### 6.10.1 Zustandsdiagramme Cu-Ni und NiO-MgO

➔ vollkommene Löslichkeit im festen und flüssigen Zustand

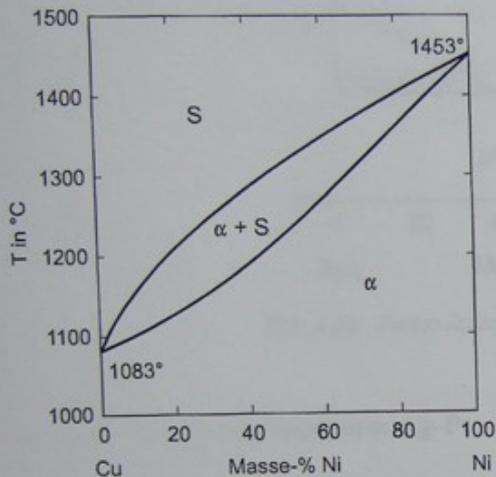


Bild 6.26: Zustandsdiagramm des Systems Cu-Ni

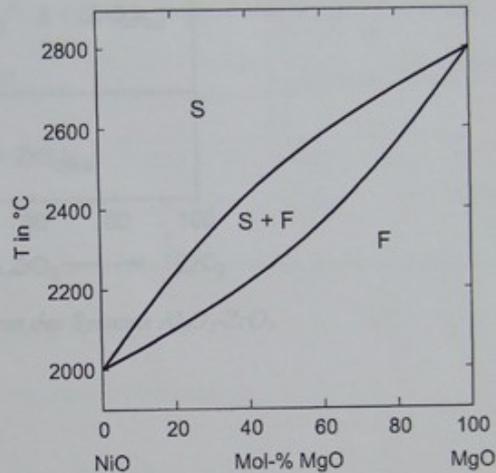


Bild 6.27: Zustandsdiagramm des Systems NiO-MgO

### 6.10.2 Zustandsdiagramme Pb-Sn und $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

➔ eutektische Reaktionen und beidseitig beschränkte bzw. keine Löslichkeit im festen Zustand

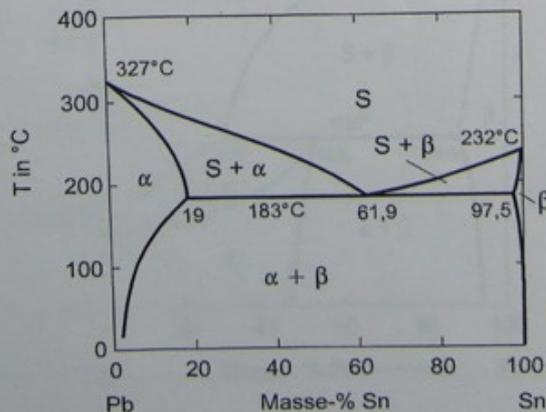


Bild 6.28: Zustandsdiagramm des Systems Pb-Sn

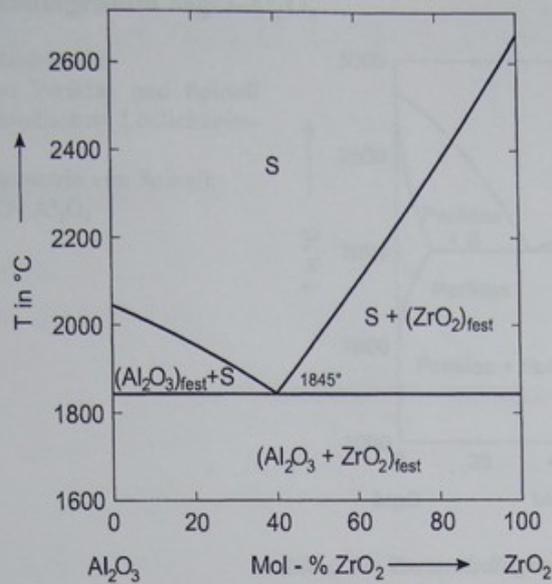


Bild 6.29: Zustandsdiagramm des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$

### 6.10.3 Zustandsdiagramm Ag-Pt

→ peritektische Reaktion

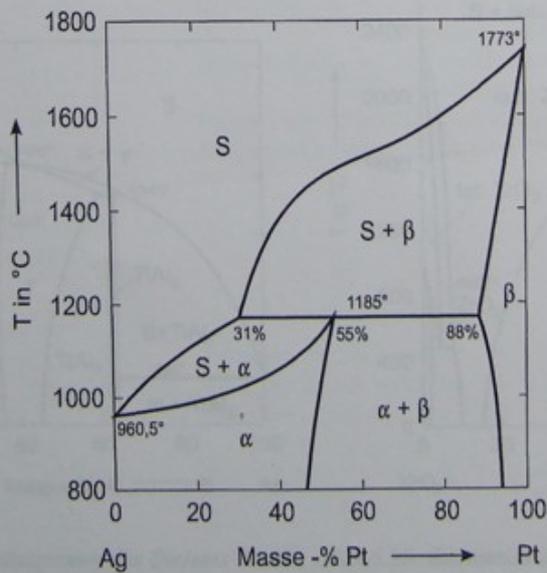


Bild 6.30: Zustandsdiagramm des Systems Ag-Pt

### 6.10.4 Zustandsdiagramm MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- ➔ eutektische Reaktionen
  - ➔ Verbindungen Periklas und Spinell mit unterschiedlichen Löslichkeitsbereichen
- Ideale Stöchiometrie von Spinell:  
MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

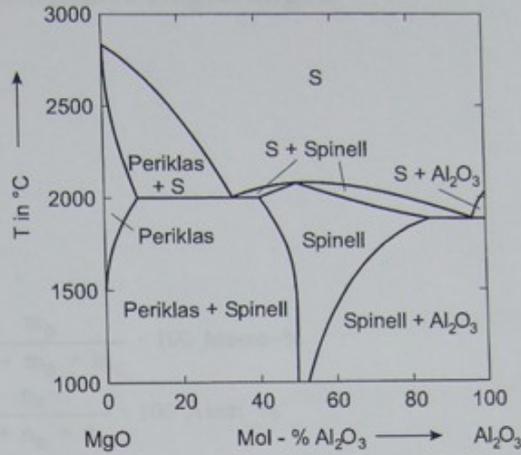


Bild 6.31: Zustandsdiagramm des Systems MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 6.10.5 Zustandsdiagramme Ti-Al und ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- ➔ eutektische, peritektische, eutektoide und peritektoide Reaktionen
- ➔ intermetallische Verbindungen Ti<sub>3</sub>Al, TiAl und TiAl<sub>3</sub> bzw. Zr<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>12</sub> und ZrY<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

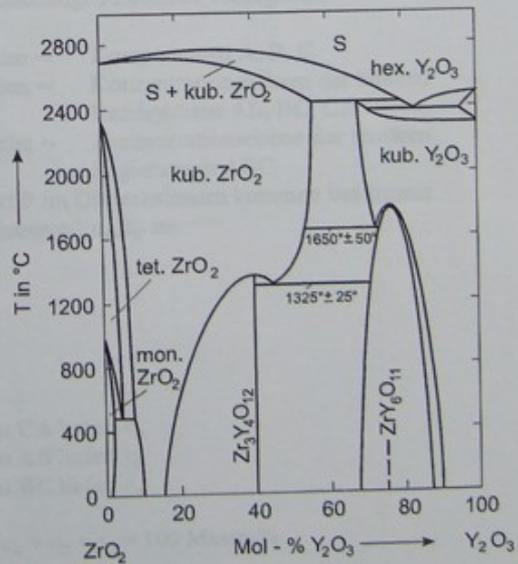
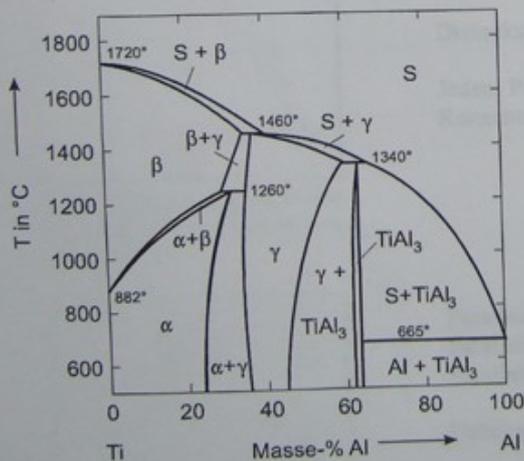


Bild 6.32: Zustandsdiagramm des Systems Ti-Al    Bild 6.33: Zustandsdiagramm des Systems ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 6.11 Darstellung der Zustände ternärer Legierungen

Anstelle von zwei Komponenten A, B  
jetzt drei Komponenten A, B, C

### 6.11.1 Konzentrationsangaben

a) Masse- bzw. Atom-%

Analoge Definitionen wie in 6.1.1 und 6.1.2

Für Komp. B gilt z.B.

$$c_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C} \cdot 100 \text{ Masse-\%}$$

$$\text{bzw. } c_B' = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C} \cdot 100 \text{ Atom-\%}$$

mit:  $m_B$  = Masse der Komp. B  
 $n_B$  = Atomzahl der Komp. B  
 $c_A, c_C$  sowie  $c_A', c_C'$  analog!

b) Darstellung in Dreieckskoordinaten

Konzentrationsachsen werden als Achsen eines gleichseitigen Dreiecks vorgegeben.

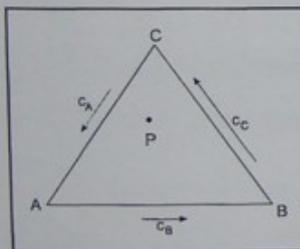
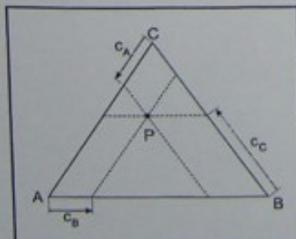


Bild 6.34: Konzentrationsachsen als Achsen eines gegenseitigen Dreiecks

Dreiecksecken  $\rightarrow$  Komponenten A, B, C  
Dreiecksseiten  $\rightarrow$  Konzentrationsachsen der binären Randsysteme AB, BC, CA  
Dreiecksfläche  $\rightarrow$  Konzentrationsebene der ternären Legierungen ABC  
Jedem Punkt P im Dreiecksinnern kommen bestimmte Konzentrationen  $c_A, c_B, c_C$  zu.

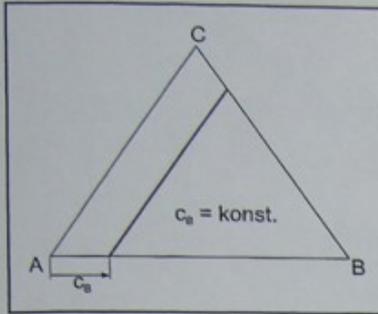


Parallele zu CA liefert  $c_B$   
Parallele zu AB liefert  $c_C$   
Parallele zu BC liefert  $c_A$

Dabei gilt  $c_A + c_B + c_C = 100 \text{ Masse-\%}$

Bild 6.35: Ermittlung der Konzentration

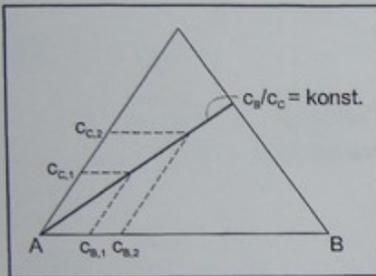
- Alle Legierungen mit  $c_i = \text{konst.}$  liegen auf einer Geraden parallel zu der  $i$  gegenüberliegenden Dreiecksseite



$c_B = \text{konst}$

Bild 6.36: Gerade mit Legierungen mit  $c_i = \text{konst.}$

- Alle Legierungen auf einer durch eine Dreiecksseite A (B, C) laufenden Geraden besitzen ein konstantes Konzentrationsverhältnis  $c_B/c_C$  ( $c_C/c_A$ ;  $c_A/c_B$ ) der Komponenten BC (CA, AB).



$c_B/c_C = \text{konst}$

Bild 6.37: Gerade mit konstantem Konzentrationsverhältnis  $c_B/c_C = \text{konst.}$

### c) Darstellung in Rechteckskordinaten

Wird bevorzugt, wenn eine Komponente, z.B. A, stark überwiegt.

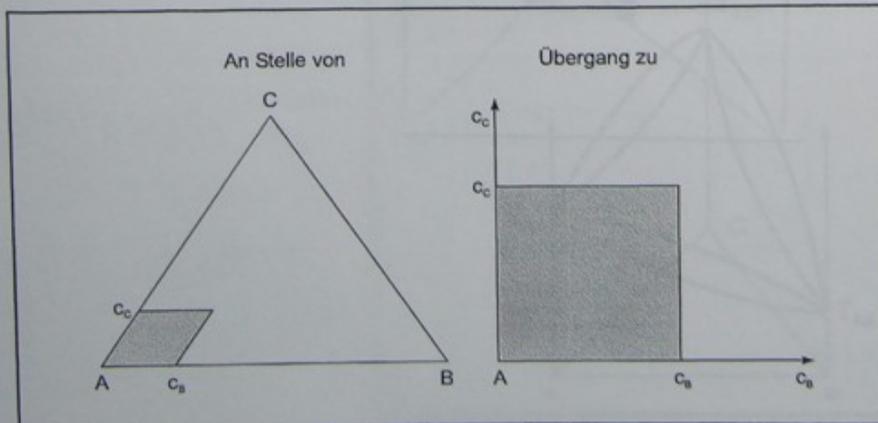


Bild 6.38: Übergang von Dreiecks- zu Rechteckskordinaten

## 6.11.2 Ternäre Zustandsdiagramme

### a) Grundsätzlicher Aspekt

Ternäre Zustandsdiagramme:

- beschreiben bei geg.  $T$  und  $c_i$  die vorliegenden Phasengleichgewichte
- erfordern also  $T$ -Achsen  $\perp$  zur Dreiecksfläche in den Dreiecksecken
- stellen somit räumliche Gebilde im  $T, c_i$ -Raum über der Konzentrationsebene dar
- sind komplizierter als binäre Zustandsdiagramme wegen

$$K = 3 \rightarrow F^* + P = K + 1 = 4 \text{ (für } p = \text{konst!)}$$

Also nonvariante 4-Phasengleichgewichte möglich!

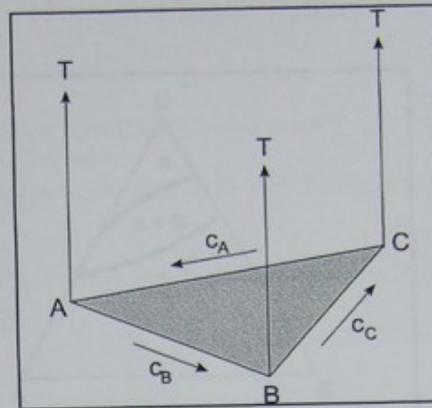


Bild 6.39: Ternäres Zustandsdiagramm (schematisch)

### b) Randsysteme

Ternäre Zustandsdiagramme werden stets durch binäre Randsysteme begrenzt.

Beispiel:

3 Randsysteme mit vollkommener Löslichkeit der 3 Komponenten im flüssigen und festen Zustand

$$T_{s,B} < T_{s,A} < T_{s,C}$$

(binäre Randsysteme in die Konzentrationsebene "geklappt")

⇒ ternäres Zustandsdiagramm

(Zweiphasenraum  $S+\alpha$ -Mk wird gegenüber dem Raum des  $\alpha$ -Mk durch die Solidusfläche und gegenüber dem Raum von  $S$  durch die Liquidusfläche begrenzt)

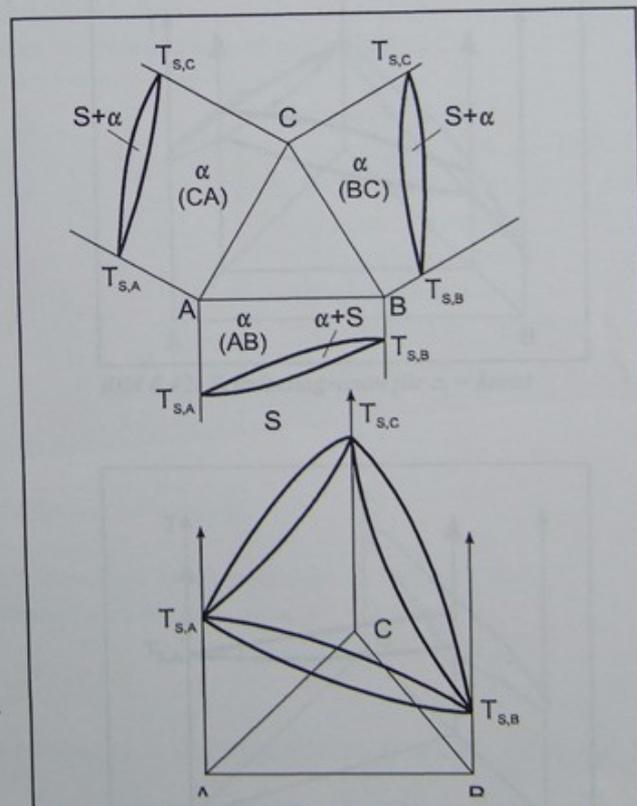


Bild 6.40: Schematisches ternäres Zustandsdiagramm für 3 Randsysteme mit vollkommener Löslichkeit der 3 Komponenten im flüssigen und festen Zustand

### 6.11.3 Ternäre Teildiagramme

#### a) Schnittdiagramm für $T_i = \text{konst}$

Horizontalschnitt im System von  
6.11.2 b mit:

$$T_{S,C} > T_{S,A} > T_{S,B}$$

Annahme:

$$T_{S,C} > T_i > T_{S,A}$$

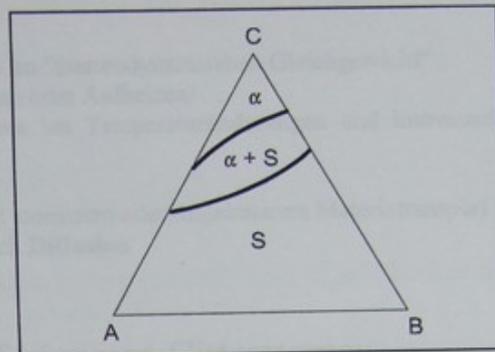


Bild 6.41: Schnittdiagramm für  $T_i = \text{konst}$

#### b) Schnittdiagramm für $c_i = \text{konst}$

Beispiel:  
Vertikalschnitt mit  $c_C = \text{konst}$

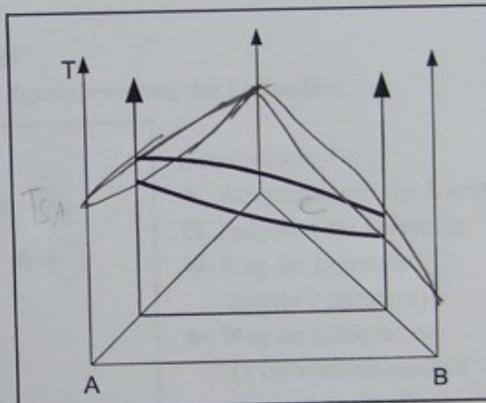


Bild 6.42: Schnittdiagramm für  $c_i = \text{konst}$

#### c) Schnittdiagramm für $c_i/c_K = \text{konst}$

Beispiel:  
Vertikalschnitt mit  $c_B/c_C = \text{konst}$

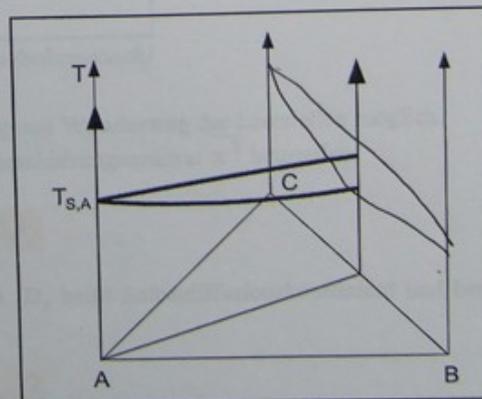


Bild 6.43: Schnittdiagramm für  $c_i/c_K = \text{konst}$

# 7 Materietransport und Umwandlung im festen Zustand

In Kap. 6 vorausgesetzt: Zustandsänderungen im "thermodynamischen Gleichgewicht"

- ➔ ist nur erfüllt für sehr langsames Abkühlen oder Aufheizen!
- ➔ Konzentrationsänderungen in den Phasen bei Temperaturänderungen und insbesondere bei Umwandlungen erfordern Zeit!

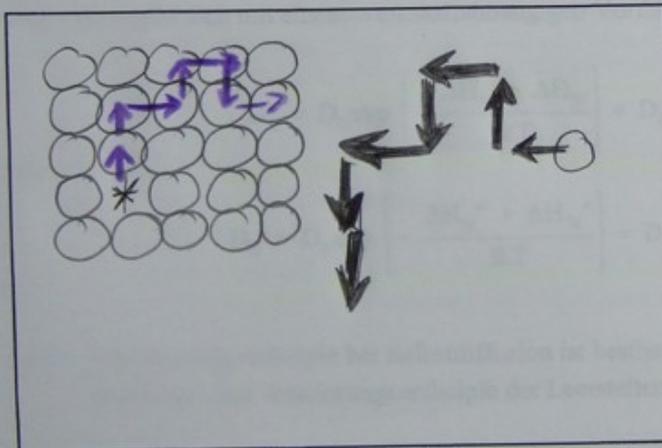
Grund: Konzentrationsänderungen sind mit atomarem oder molekularem Materietransport verbunden! Erfolgt im festen Zustand durch **Diffusion**

## 7.1 Leerstellenbedingte Diffusion von Gitteratomen

Leerstellenbenachbarte Gitteratome können bei lokal auftretenden Enthalpieschwankungen ihren Platz mit Leerstellen tauschen

→ Platzwechselfvorgänge der Gitteratome!

Man spricht von Selbstdiffusion als Folge der *Zufallsbewegung* der Leerstellen



Schematisch:

- \* Ausgangspunkt der Leerstelle
- Endpunkt der Leerstelle
- ➔ Weg der Leerstelle (macht 7 Sprünge!)
- ← Weg der Gitteratome (7 Gitteratome machen je einen Sprung!)

Bild 7.1: Elementarprozeß der Selbstdiffusion (schematisch)

Fazit: *Zufallsbewegung* wird durch **Bildung** und **Wanderung** der Leerstellen möglich. Sie läßt sich über das sog. mittlere Verschiebungsquadrat  $\bar{x}^2$  beurteilen.

Es gilt

$$\bar{x}^2 = D_s t \quad (7.1)$$

mit  $t$  = Zeit. Die Proportionalitätskonstante  $D_s$  heißt Selbstdiffusionskoeffizient und besitzt die Dimension  $[\text{cm}^2/\text{sec}]$ . Dabei ist

$$D_s \sim c_L \frac{1}{\tau_L} \quad (7.2)$$

$c_L$  = Leerstellenkonzentration (vgl. Abschn. 4.2.1):

$$c_L = c_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_B}{kT} \right] = c_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_B^*}{RT} \right] \quad (7.3)$$

$\Delta H_B$  bzw.  $\Delta H_B^*$  = Bildungsenthalpie für eine Leerstelle bzw. für ein Mol Leerstellen

$\tau_L$  = mittlere Verweilzeit zwischen Sprüngen:

$$\tau_L \sim \exp \left[ + \frac{\Delta H_W}{kT} \right] = \exp \left[ + \frac{\Delta H_W^*}{RT} \right] \quad (7.4)$$

mit  $\Delta H_W$  bzw.  $\Delta H_W^*$  = Wanderungsenthalpie für eine Leerstelle bzw. für ein Mol Leerstellen

Also:

$$D_S = \frac{\exp \left[ - \frac{\Delta H_B}{kT} \right]}{\exp \left[ + \frac{\Delta H_W}{kT} \right]} = \frac{\exp \left[ - \frac{\Delta H_B^*}{RT} \right]}{\exp \left[ + \frac{\Delta H_W^*}{RT} \right]} \quad (7.5)$$

Insgesamt ergibt sich mit einem werkstoffabhängigen Vorfaktor  $D_0$ :

$$D_S = D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_B + \Delta H_W}{kT} \right] = D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_S}{kT} \right] \quad (7.6)$$

oder

$$D_S = D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_B^* + \Delta H_W^*}{RT} \right] = D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_S^*}{RT} \right] \quad (7.6a)$$

Fazit: Aktivierungsenthalpie bei Selbstdiffusion ist bestimmt durch Summe aus Bildungs- und Wanderungsenthalpie der Leerstellen

$$\Delta H_S = \Delta H_B + \Delta H_W$$

bzw.

$$\Delta H_S^* = \Delta H_B^* + \Delta H_W^*$$

Beispiele:

	$\Delta H_S^*$ [kJ/mol]	$\Delta H_B^*$ [kJ/mol]	$\Delta H_W^*$ [kJ/mol]
Cu	196	100	96
Fe	280	140	140

Bei reinen Metallen gilt stets in guter Näherung  $\Delta H_W^* \approx \Delta H_B^*$

## 7.2 Diffusion von Substitutionsatomen

Voraussetzung für Diffusion von Substitutionsatomen sind **Leerstellen**.

$$D_{\text{Sub}} = \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{B}} + \Delta H_{\text{W}}^{\text{B/A}}}{kT} \right]$$

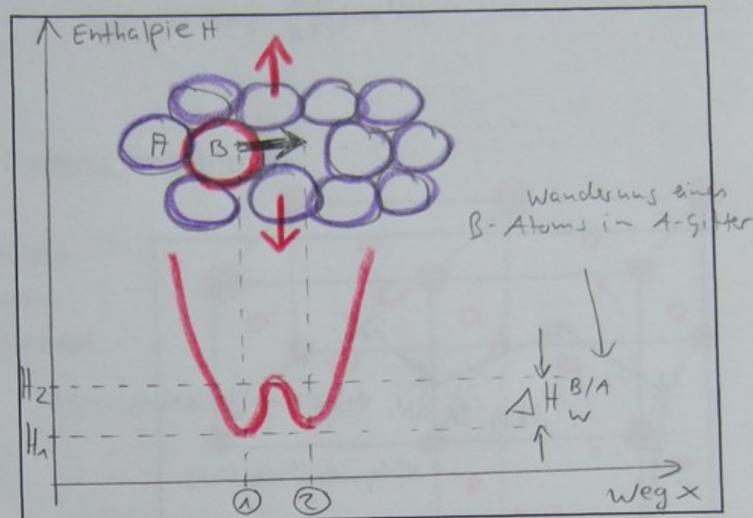
Darstellung eines Diffusionsschrittes:

reguläres Gitteratom A

Leerstelle

Substitutionsatom B

Zur Lageänderung von Position ① in Position ② ist **thermische Aktivierung** erforderlich.



Verweilzeit bis zu ihrem Auftreten beträgt

Bild 7.2: Elementarschritt bei der Diffusion von Substitutionsatomen (schematisch)

$$\tau_s \sim \exp \left[ + \frac{\Delta H_{\text{W}}^{\text{B/A}}}{kT} \right] \quad (7.7)$$

mit  $\Delta H_{\text{W}}^{\text{B/A}}$  = Aktivierungsenthalpie für Wanderung des B - Atoms im A - Gitter. Da aber Leerstellenangebot Voraussetzung für Diffusion, wird

$$D_{\text{Sub}} \sim c_L \frac{1}{\tau_s} \sim c_L \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{W}}^{\text{B/A}}}{kT} \right] \quad (7.8)$$

oder

$$D_{\text{Sub}} = D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{B}}}{kT} \right] \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{W}}^{\text{B/A}}}{kT} \right] \quad (7.9)$$

und schließlich mit  $\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{B/A}} = \Delta H_{\text{B}} + \Delta H_{\text{W}}^{\text{B/A}}$

$$D_{\text{Sub}} = D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{B/A}}}{kT} \right] \quad (7.10)$$

Dabei gilt

$$\frac{\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{B/A}}}{kT} \equiv \frac{\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{B/A}*}}{RT}$$

Beispiele:

Ni in Cu

$$D_{\text{Sub}} = 6 \cdot 10^{-5} \exp \left[ - \frac{150}{RT} \right] [\text{cm}^2/\text{s}]$$

mit  $\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{Ni/Cu}} = 150 \text{ kJ/mol}$

Ni in  $\alpha\text{-Fe}$

$$D_{\text{Sub}} = 1,4 \exp \left[ - \frac{245}{RT} \right] [\text{cm}^2/\text{s}]$$

mit  $\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{Ni/Fe}} = 245 \text{ kJ/mol}$

### 7.3 Diffusion von Interstitutionsatomen

Interstitutionsatome benötigen für ihre Zufallsbewegung keine Leerstellen, da Diffusion über Gitterlücken erfolgt!

Schematisches Beispiel:

In 4 Schritten von \* nach ●

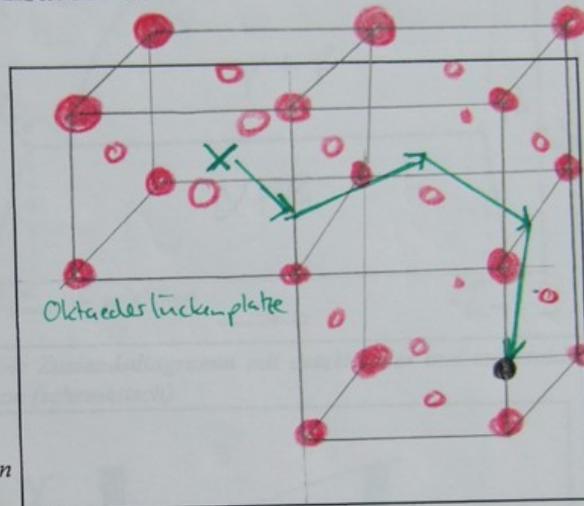


Bild 7.3: Elementarschritt bei der Diffusion von Interstitutionsatomen (schematisch)

Deshalb gilt:

$$\begin{aligned} D_{\text{Int}} &= D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{W}}^{\text{B/A}}}{kT} \right] \\ &\equiv D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{Int}}}{kT} \right] \equiv D_0 \exp \left[ - \frac{\Delta H_{\text{Int}}^{\star}}{RT} \right] \end{aligned} \quad (7.11)$$

Aktivierungsenthalpie ist **allein** durch Wanderungsenthalpie der Interstitutionsatome bestimmt!

Beispiele:

C in  $\alpha\text{-Fe}$ :

$$D_{\text{Int}} = 8,1 \cdot 10^{-3} \exp \left[ - \frac{82,5 \text{ kJ/mol}}{RT} \right] [\text{cm}^2/\text{s}]$$

H in  $\alpha\text{-Fe}$ :

$$D_{\text{Int}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \exp \left[ - \frac{11,5 \text{ KJ/mol}}{RT} \right] [\text{cm}^2/\text{s}]$$

Also stets:

$$\Delta H_{\text{Int}}^{\star} < \Delta H_{\text{Sub}}^{\star}$$

## 7.4 Diffusionskontrollierte Umwandlung bei gleichgewichtsnaher Abkühlung

eutektoider Gemisch<sup>4</sup> aus  $\alpha$  und  $\beta$

Zustandsänderungen im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgen nur bei sehr langsamen Abkühlungen

→ Im folgenden vorausgesetzt

Ausgangssituation:

- Binäre Legierung aus den Komponenten A und B
- Zustandsdiagramm mit eutektischer und eutektoider Reaktion, vgl. Abschn. 6.9.4 a), Bild 6.21

Analyse der Umwandlung des  $\gamma$ -MK bei Legierungskonzentrationen

$$c_{B,max}^{\alpha} < c_B < c_{B,max}^{\gamma}$$

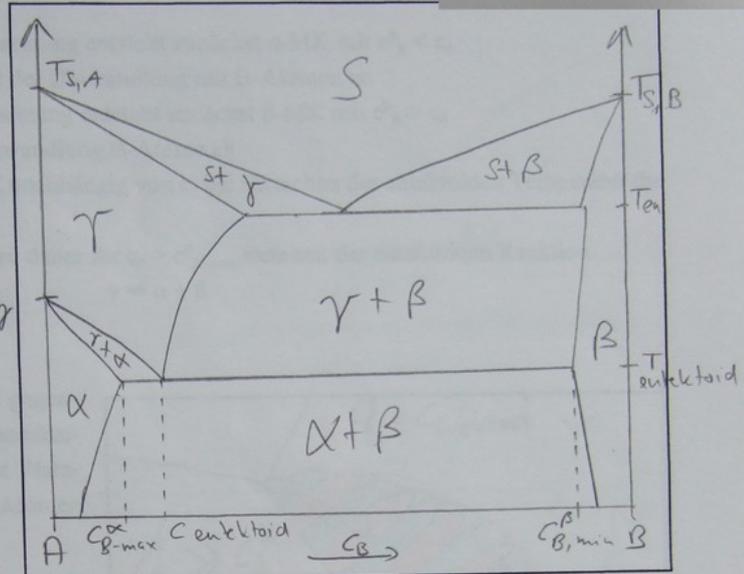


Bild 7.4: Zustandsdiagramm mit eutektischer und eutektoider Reaktion (schematisch)

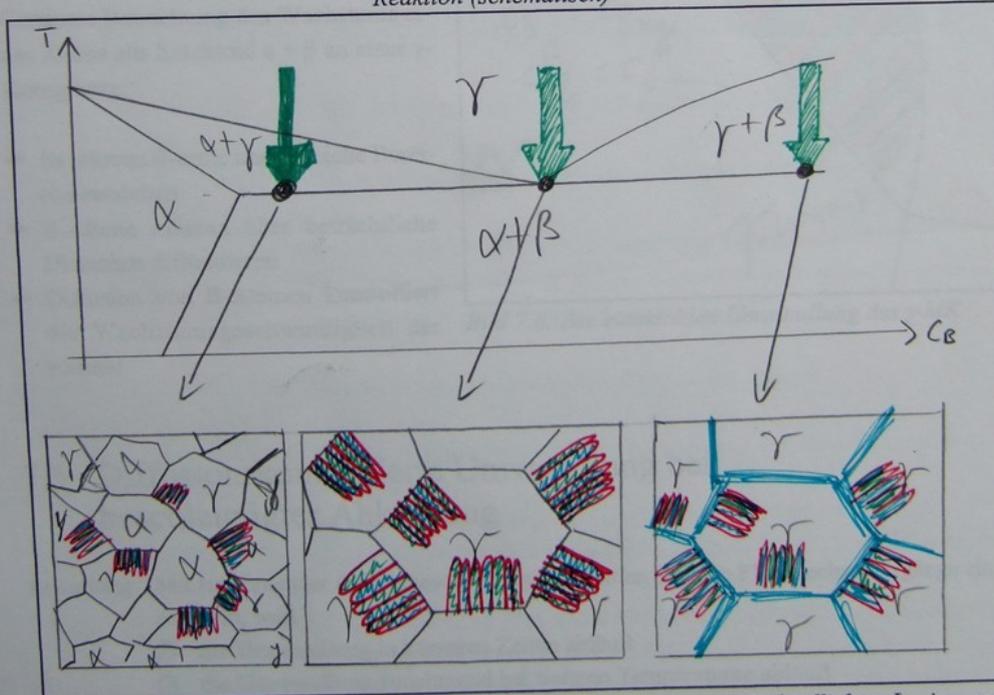


Bild 7.5: Ausschnitt aus Bild 7.4 und Gefügeentwicklung bei unterschiedlichen Legierungskonzentrationen  
da  $\beta$ -Segment

Folgerungen:

- Umwandlung des  $\gamma$ -MK beginnt stets an den Korngrenzen des  $\gamma$ -MK
  - ➔ sog. "heterogene" Keimbildung (Grenzflächenenergie der  $\gamma$ -Korngrenzen wird für die Keimbildung genutzt)
- Bei untereutektoider Zusammensetzung entsteht zunächst  $\alpha$ -MK mit  $c_B^{\alpha} < c_0$ 
  - ➔  $\gamma$ -MK reichert sich während der Umwandlung mit B-Atomen an
- Bei übereutektoider Zusammensetzung entsteht zunächst  $\beta$ -MK mit  $c_B^{\beta} > c_0$ 
  - ➔  $\gamma$ -MK gibt während der Umwandlung B-Atome ab
- Für  $c_0 > c_{B, \max}^{\alpha}$  nimmt der  $\gamma$ -MK unabhängig von  $c_0$  bei Erreichen der eutektoiden Temperatur die Konzentration  $c_{\text{eutektoid}}$  an
- Die Umwandlung des  $\gamma$ -MK wird daher für  $c_0 > c_{B, \max}^{\alpha}$  stets mit der eutektoiden Reaktion  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$  abgeschlossen.

Die Entstehung neuer Phasen mit gegenüber dem  $\gamma$ -MK veränderten Gitterstrukturen und Konzentrationen  $c_B^i$  setzt Platzwechselvorgänge von A- und B-Atomen voraus

➔ **Diffusion**

Genauere Betrachtung des Wachstums eines Keims aus Eutektoid  $\alpha + \beta$  an einer  $\gamma$ -Korngrenze:

- ➔ Es müssen B-arme und B-reiche Bereiche entstehen
- ➔ B-Atome müssen über beträchtliche Distanzen diffundieren
- ➔ Diffusion von B-Atomen kontrolliert die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime!

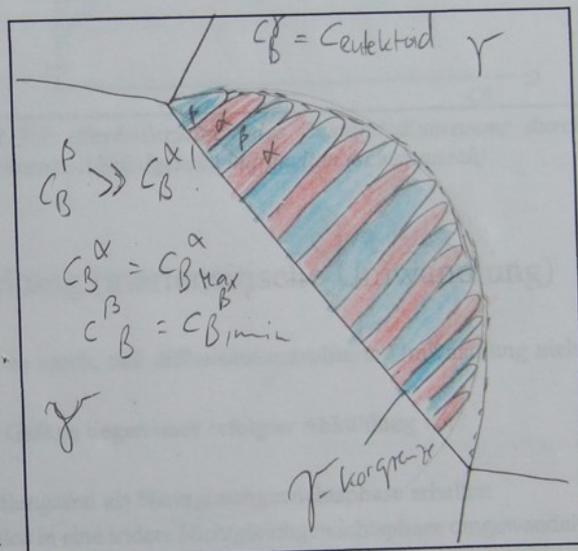


Bild 7.6: Zur eutektoiden Umwandlung des  $\gamma$ -MK

## 7.5 Diffusionskontrollierte Umwandlung bei beschleunigter Abkühlung

Erwartung: Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit werden atomare Platzwechselvorgänge eingeschränkt, weil

- die Umwandlung in kürzeren Zeiten abläuft
- die Umwandlung zunehmend bei tieferen Temperaturen abläuft
  - ➔ Diffusionskoeffizient nimmt ab!

Beobachtungen:

Mit wachsender Abkühlgeschwindigkeit

- werden die Umwandlungslinien zu tieferen Temperaturen verschoben
- spaltet der eutektoide Punkt in einen immer breiteren eutektoiden Bereich auf  $\longleftrightarrow$
- wird das eutektoide Gefüge aus  $\alpha$ -MK und  $\beta$ -MK immer feinstreifiger

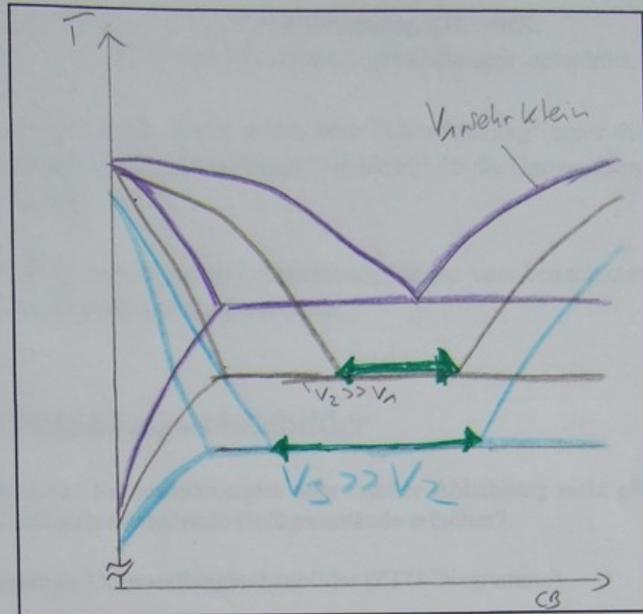


Bild 7.7: Veränderungen des Zustandsdiagramms durch wachsende Abkühlgeschwindigkeiten (schematisch)

## 7.6 Diffusionslose Umwandlung (martensitische Umwandlung)

Annahme: Abkühlung des  $\gamma$ -MK erfolgt so rasch, daß diffusionskontrollierte Umwandlung nicht mehr möglich ist

Also Frage: Welche Phasen bzw. welches Gefüge liegen nach erfolgter Abkühlung vor?

Antwort: Zwei Möglichkeiten!

- 1) Der  $\gamma$ -MK bleibt umwandlungsfrei als Nichtgleichgewichtsphase erhalten
- 2) Der  $\gamma$ -MK wird diffusionslos in eine andere Nichtgleichgewichtsphase umgewandelt, wobei auch unvollständige Umwandlungen möglich sind

Möglichkeit 2) ist Basis einer der wichtigsten Wärmebehandlung in der Technik

⇒ Härtung von Stahl

⇒ Erzeugung von Martensit durch diffusionslose Umwandlung des kfz  $\gamma$ -MK, vgl. Kap. 12

Daher auch: Martensitische Umwandlung

⇒ tritt auch in vielen anderen metallischen und keramischen Legierungen auf

Naheliegende Frage: Wie wird die Phasenumwandlung herbeigeführt, wenn keine diffusionskontrollierten Platzwechselforgänge von Atomen oder Molekülen möglich sind?

Antwort: Durch koordinierte Scherprozesse ähnlich wie bei der Zwillingsbildung, wobei aber eine andere Gitterstruktur erzeugt wird.

⇒ Diffusionslose Umwandlung, wird daher auch als Scherumwandlung bezeichnet

Voraussetzungen für diffusionslose Umwandlung einer Hochtemperaturphase, z.B.  $\gamma$ -MK:

- 1) Rasche Umwandlung mit  $v > v_{\text{krit}}$ , damit diffusionskontrollierte Umwandlungen unterdrückt werden
- 2) Abkühlung auf hinreichend tiefe Temperaturen, damit durch hohe "Unterkühlung" unter die Gleichgewichts-Umwandlungstemperatur eine hinreichend hohe "Triebkraft" für die Umwandlung in eine Nichtgleichgewichtsphase erzeugt wird.

Die kritische Abkühlgeschwindigkeit und die erforderliche Unterkühlung hängen vom betrachteten Legierungssystem und von der jeweiligen Legierungskonzentration ab.

## 7.7 Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder

**Problem:** Wenn Gleichgewichtsdiagramm bei beschleunigter oder rascher Abkühlung nicht gilt (vgl. Bild 7.7), wie sind dann sich einstellende Gefügestände erfaßbar?

**Lösung:** Aufstellen von Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder (ZTU-Diagramme)

**Wichtig:** ZTU-Diagramme gelten nur für **eine** chemische Zusammensetzung (Legierungskonzentration  $c_0$ ) und für **einen** Startpunkt aus der Hochtemperaturphase. Sie sind die Grundlage der Beurteilung von Wärmebehandlungen

### 7.7.1 Isothermes ZTU-Diagramm

Arbeitsschritte:

- 1) Erzeugung der Hochtemperaturphase (z.B.  $\gamma$ -MK) durch Aufheizen auf hinreichend hohe Temperaturen
- 2) Rasch (umwandlungsfrei!) Abkühlen auf Umwandlungstemperatur  $T_U$
- 3) Halten bei  $T_U$
- 4) Analyse der Umwandlungsvorgänge
  - mit Hochtemperaturmikroskopie
  - anhand von Schliffen von nach bestimmten Zeiten auf Raumtemperatur abgeschreckten Proben
  - mit physikalischen (z.B. dilatometrischen oder magnetischen) Methoden
- 5) Bestimmung des umgewandelten Anteils der Hochtemperaturphase nach Menge und Art

Schematisches Beispiel: Abschrecken einer Legierung aus dem System in Bild 7.4 bzw. 7.5 mit der Konzentration  $c_0$  aus dem Gebiet des  $\gamma$ -MK auf eine Umwandlungstemperatur  $T_U < T_{\text{eutektoid}}$ , vgl. Bild 7.8

Wiederholung der Arbeitsschritte unter Variation von  $T_U$  liefert Befund in Bild 7.9

( $T_1 < T_2 < T_3$ ):

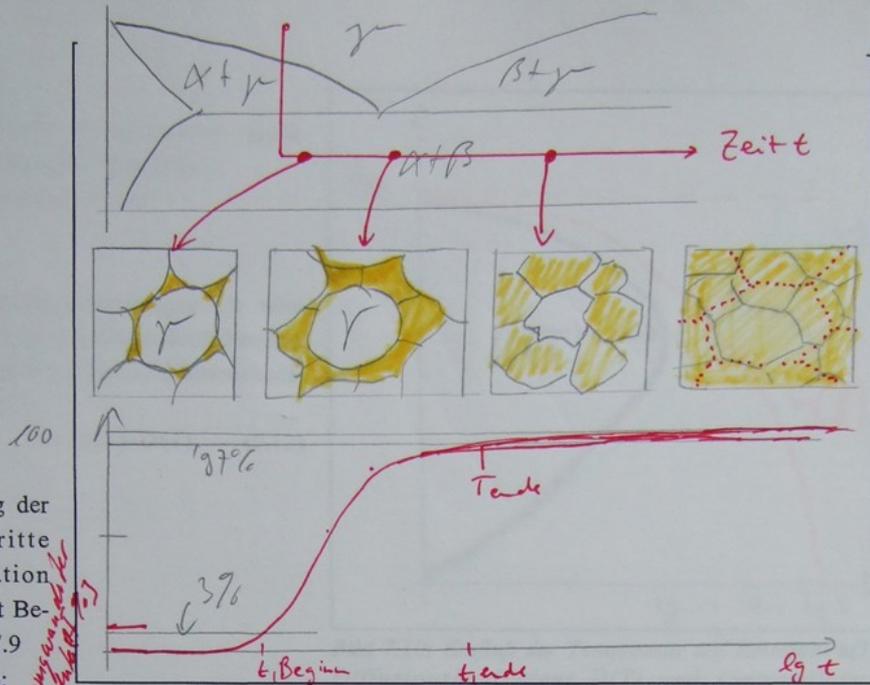
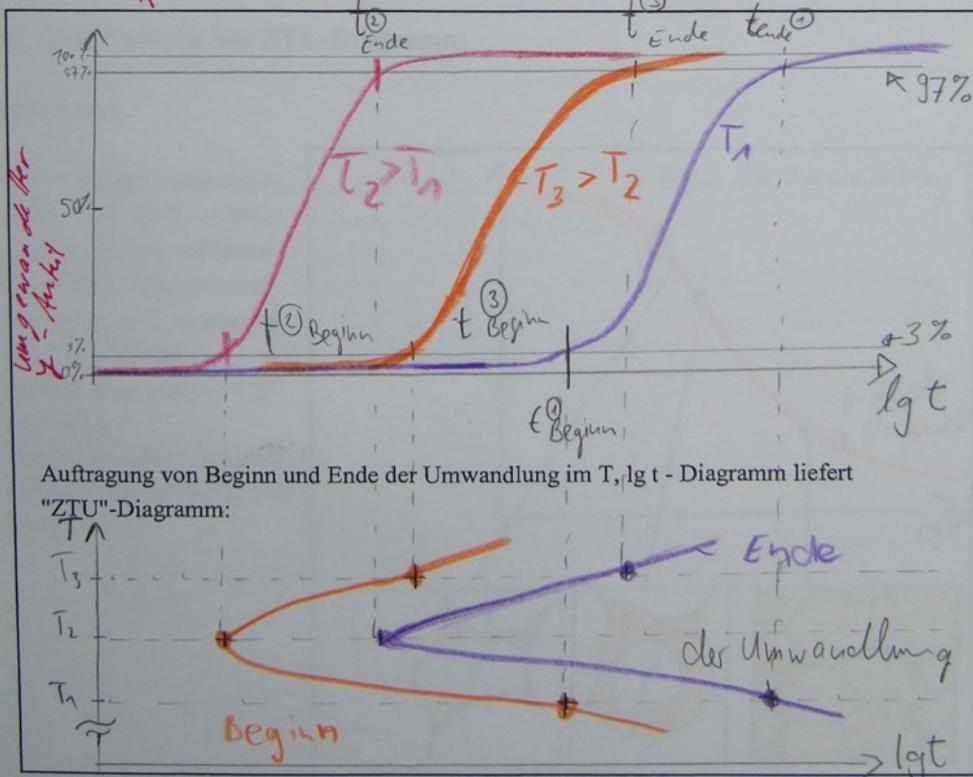


Bild 7.8: Zur Bestimmung eines isothermen ZTU-Diagramms (schematisch)



Auftragung von Beginn und Ende der Umwandlung im  $T, \lg t$  - Diagramm liefert "ZTU"-Diagramm:

Bild 7.9: Einfluß der Umwandlungstemperatur auf isotherme Umwandlung (oben) und isothermes ZTU-Diagramm (unten)

Beobachtung:

Bei mittleren Temperaturen große  
Umwandlungsgeschwindigkeit  
→ Bildung einer "Nase"

Grund:

Umwandlungsgeschwindigkeit  $u$  wird  
näherungsweise bestimmt durch Produkt  
aus Keimzahl  $n(T)$  und Diffusionskoeffizient  $D(T)$

$$u = n(T) \cdot D(T) \quad (7.12)$$

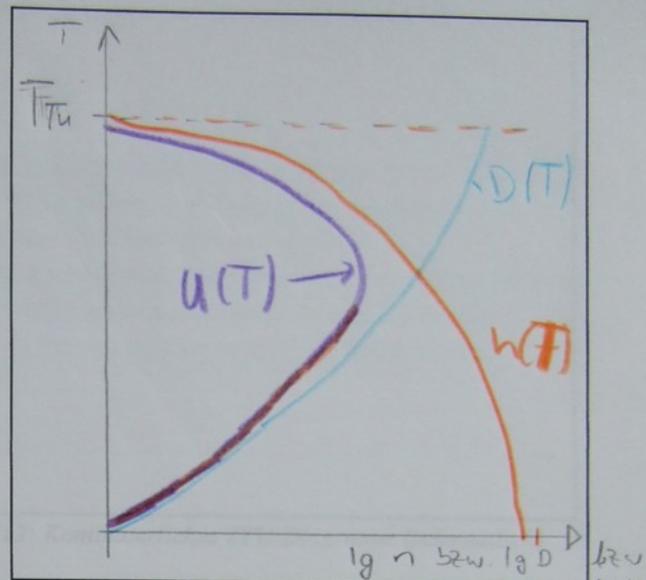


Bild 7.10: Einfluß der Temperatur auf Keimzahl  $n(T)$ ,  
Diffusionskoeffizient  $D(T)$  und Umwandlungsgeschwindigkeit  $u(T)$

### 7.7.2 Kontinuierliches ZTU-Diagramm

Arbeitsschritte:

- 1) Erzeugung der Hochtemperaturphase (z.B.  $\gamma$ -MK) durch Aufheizen auf hinreichend hohe Temperaturen
- 2) Abkühlen mit vorgegebenem  $T, t$ -Verlauf
- 3) Beobachtung der Gefügeentwicklung
- 4) Beurteilung der Umwandlungsprodukte nach Art und Menge

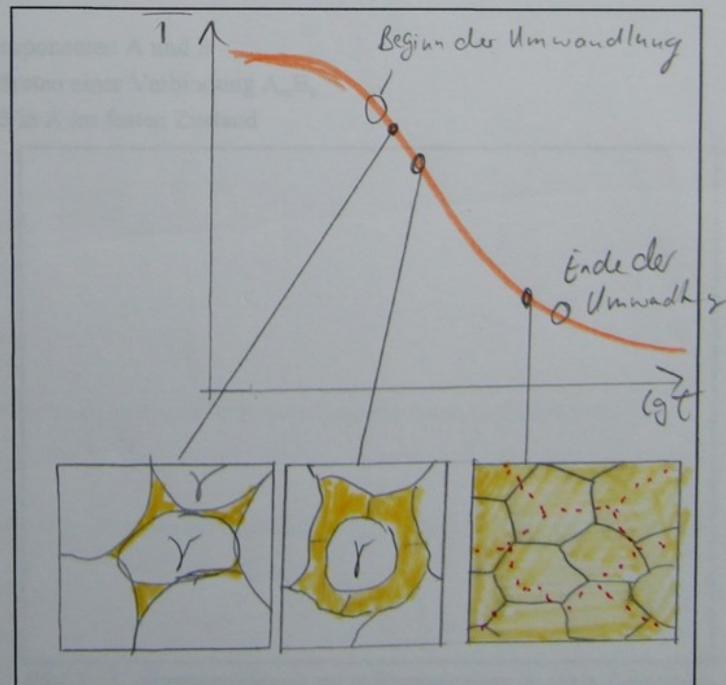


Bild 7.11: Umwandlung bei kontinuierlicher Abkühlung

Variation des  $T, t$  - Verlaufs und Verbinden der Anfangs- sowie Endpunkte der Umwandlung liefert

kontinuierliches "ZTU"-Diagramm

→ wichtigstes Diagramm für die Beurteilung der Wärmebehandlung von Bauteilen

Leine  
Umwandlung  
→ "Martensitische Bereich"

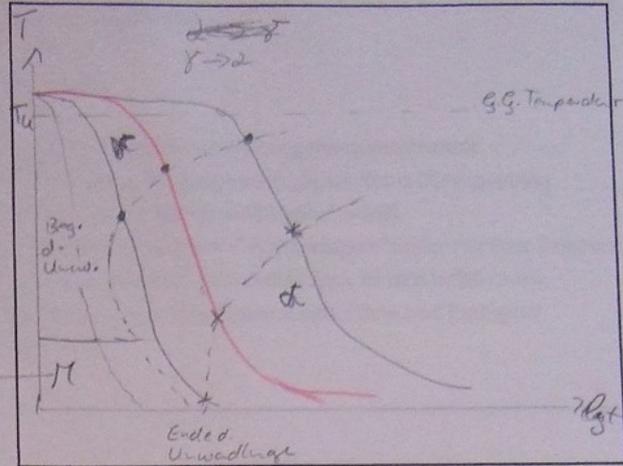


Bild 7.12: Kontinuierliches ZTU-Diagramm (schematisch)

## 7.8 Ausscheidungsbildung

In vielen Legierungssystemen lassen sich Festigkeitssteigerungen durch eine Wärmebehandlung, bei der Ausscheidungen gebildet werden, herbeiführen

→ insbesondere wichtig für Aluminium- sowie einige Nickelbasislegierungen

Ausgangssituation:

- Legierungssystem mit den Komponenten A und B
- Eutektische Reaktion und Auftreten einer Verbindung  $A_mB_n$
- Beschränkte Löslichkeit von B in A im festen Zustand

Bild 7.13 zeigt die A-reiche Seite dieses Zustandsdiagramms

Langsame Abkühlung einer Legierung mit der Konzentration

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

führt zur Bildung von Segregat  $A_mB_n$  an den Korngrenzen des  $\alpha$ -MK

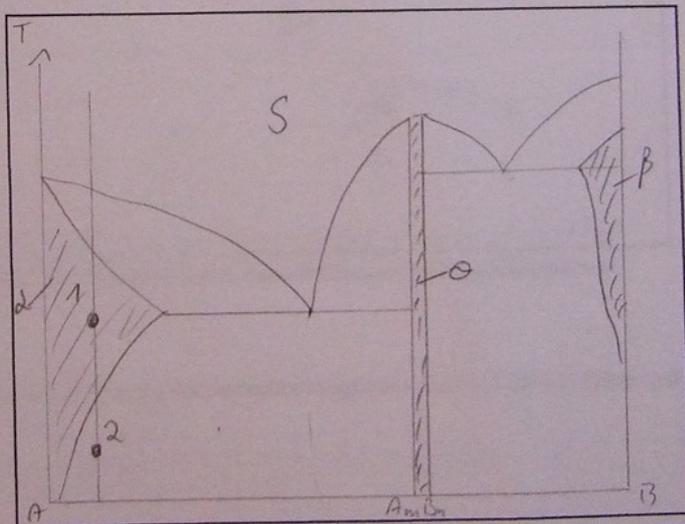


Bild 7.13: Segregatbildung an  $\alpha$ -Korngrenzen in einer Legierung mit beschränkter Löslichkeit im festen Zustand

Ausscheidungsbildung erfordert folgende Arbeitsschritte:

- 1) Aufheizen in das Einphasengebiet des  $\alpha$ -MK
  - ➔ Erzeugung eines homogenen  $\alpha$ -MK
- 2) Rasches Abkühlen auf hinreichend tiefe Temperatur, meist Umgebungstemperatur
  - ➔ Unterdrückung der diffusionskontrollierten Bildung von  $A_mB_n$  an den  $\alpha$ -Korngrenzen
  - ➔ Erzeugung eines mit B-Atomen und Leerstellen "übersättigten"  $\alpha$ -MK
- 3) Hinreichend langes Auslagern bei Umgebungstemperatur ("Kaltauslagern") oder erhöhter Temperatur ("Warmauslagern") führt zur Bildung von feinen Ausscheidungen **in den  $\alpha$ -Körnern**
  - ➔ Sind Hindernisse für Versetzungsbewegung und erhöhen somit Härte und Festigkeit
  - ➔ man spricht von Ausscheidungshärtung

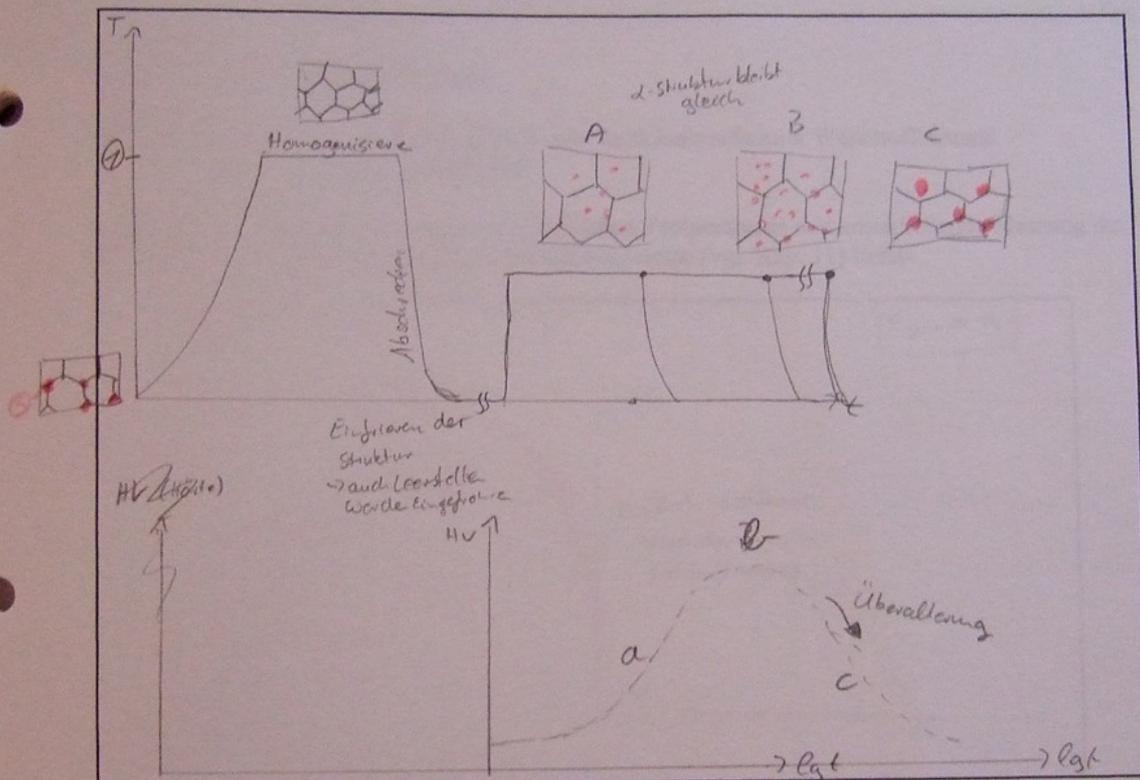


Bild 7.14: Temperatur, Zeit-Verlauf und Gefüge bei der Ausscheidungshärtung (schematisch)

Zu langes Warmauslagern führt zur Vergrößerung der Ausscheidungen und zum Abfall von Härte und Festigkeit

➔ "Überalterung"

↳ energetisch günstiger

## 7.9 Erholung und Rekristallisation

### Wesentlich:

- Verformte Werkstoffe sind thermodynamisch weniger stabil als unverformte
- Zufuhr thermischer Energie führt zur Erniedrigung der inneren Energie durch Umlagerung und Abbau der Gitterstörungen.

**Folge:** Glühbehandlungen bewirken Zustandsänderungen verbunden mit Änderungen der  
mechanischen      elektrischen      magnetischen  
Eigenschaften.

### 7.9.1 Grundsätzlicher Befund

Ausgangssituation: Durch Walzen, Ziehen usw. stark kaltverformter Werkstoffzustand  
→ relativ hohe Versetzungsdichte!

Glühbehandlung dieses Zustands bei verschiedenen Temperaturen und anschließende Messung der Härte HV oder der Streckgrenze  $R_{eS}$  bei Raumtemperatur (vgl. Kap. 11) liefert

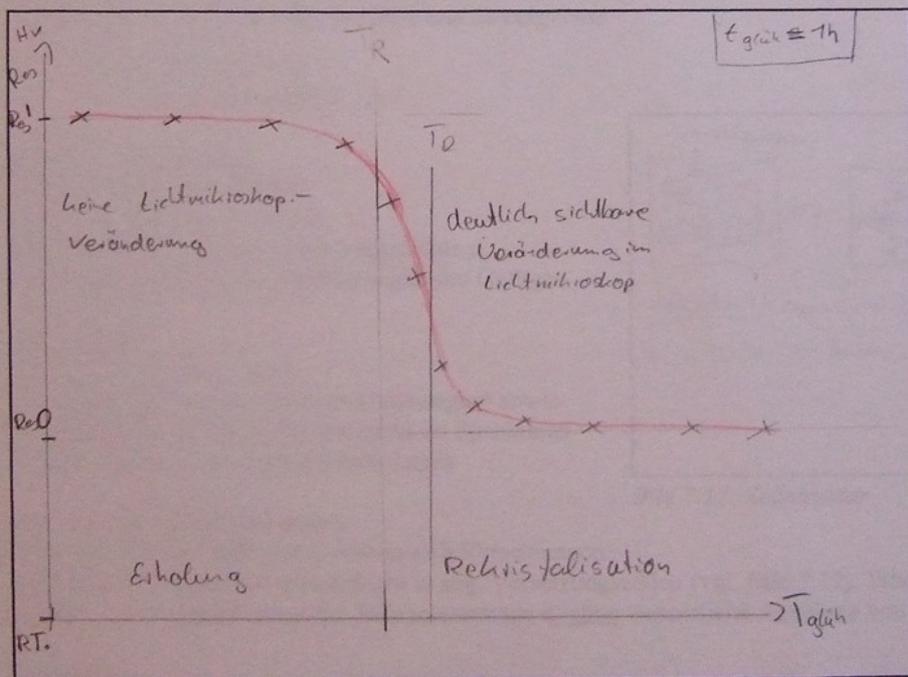


Bild 7.15: Härte und Streckgrenze eines kaltverformten und dann geblühten Werkstoffs als Funktion der Glühzeit (schematisch)

nach 1h. Auslagern, bei  $T_R$  vollständige Rekristallisation  
147

## 7.9.2 Erholung

Wird bewirkt durch thermisch aktivierte Prozesse, die zu submikroskopischen Veränderungen der Anordnung von Gitterstörungen (insbesondere Versetzungen) führen.

Experiment:

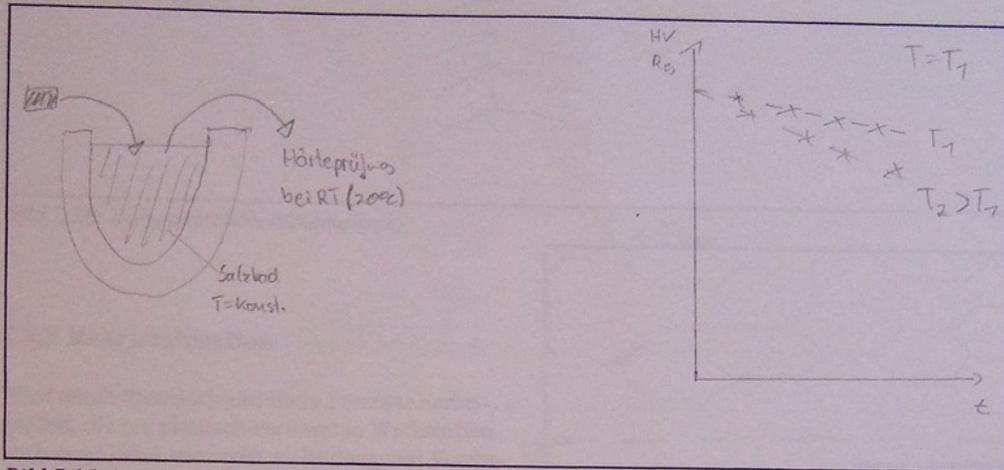


Bild 7.16: Auswirkung der Erholung auf Härte und Streckgrenze

Befund: Erholung setzt sofort ein  
" wird stärker mit  $T$ ,  $t$

### Charakteristisch für Erholung:

- 1) Keine Keimbildung erforderlich
- 2) Keine Inkubationszeit erforderlich
- 3) Nur schwache Abnahme der Versetzungsdichte  $\rho_t$
- 4) Keine lichtmikroskopischen Veränderungen des Gefüges

### Mögliche Prozesse:

- 1) Umordnung von Versetzungen:  
Gleiten und Quergleiten (Schraubenversetzungen) sowie Gleiten und Klettern (Stufenversetzungen) im Spannungsfeld anderer Versetzungen (ohne äußere Last!)

- 2) Vergrößerung der Zellabmessungen:

Als Folge plastischer Verformung ordnen sich Versetzungen bei bestimmten Werkstoffen räumlich um in sog. Versetzungszellen (vgl. Bild 7.17). Erholungsglühung führt zur Vergrößerung der Zellabmessungen  $d_z$  ohne wesentliche Abnahme von  $\rho_t$ .

- 3) Polygonisation

Gleiten und Klettern von  $\perp$ -Versetzungen führt zur Bildung von Kleinwinkel-Korngrenzen (KWKG), vgl. Bild 7.18.

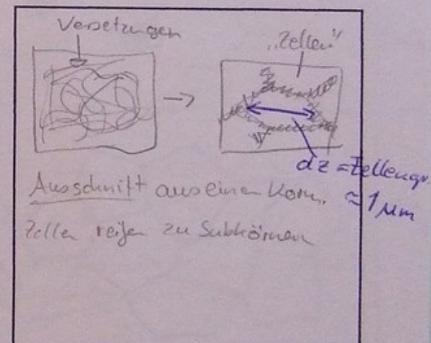


Bild 7.17: Zellstruktur

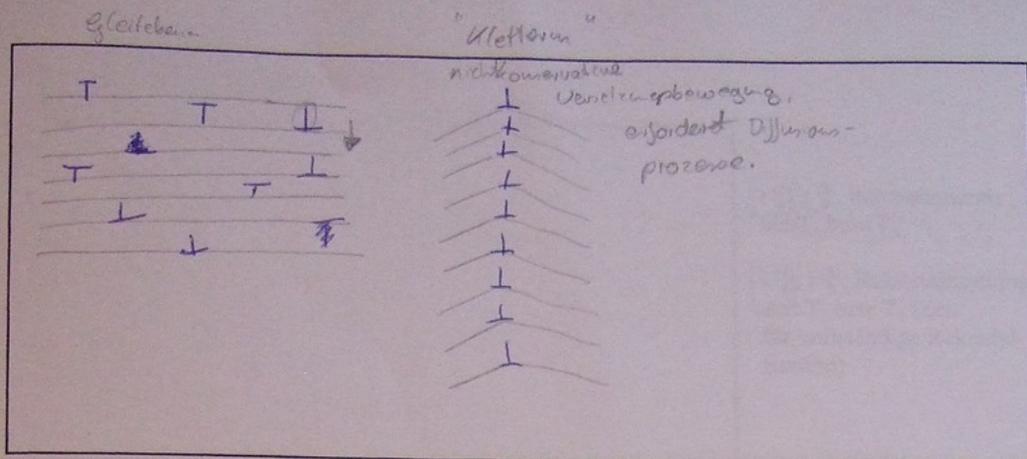


Bild 7.18: Polygonisation (schematisch)

### 7.9.3 Rekristallisation

Wird durch thermisch aktivierte Prozesse herbeigeführt, die bei plastisch verformten Werkstoffen nach einer Inkubationszeit zu Bildung und Wachstum neuer Kristallite (Körner) führen.

#### a) Grundsätzlicher Ablauf

- 1) Entstehung von Kristallkeimen in stark verformten Bereichen
- 2) Abgrenzung der Keime durch (Großwinkel) Korngrenzen gegenüber Umgebung
- 3) Keimwachstum durch Wanderung der (Großwinkel) Korngrenzen

Treibende Kraft:

- Differenz der elastisch gespeicherten Energien der Versetzungen in nicht rekristallisierten und rekristallisierten Körnern!

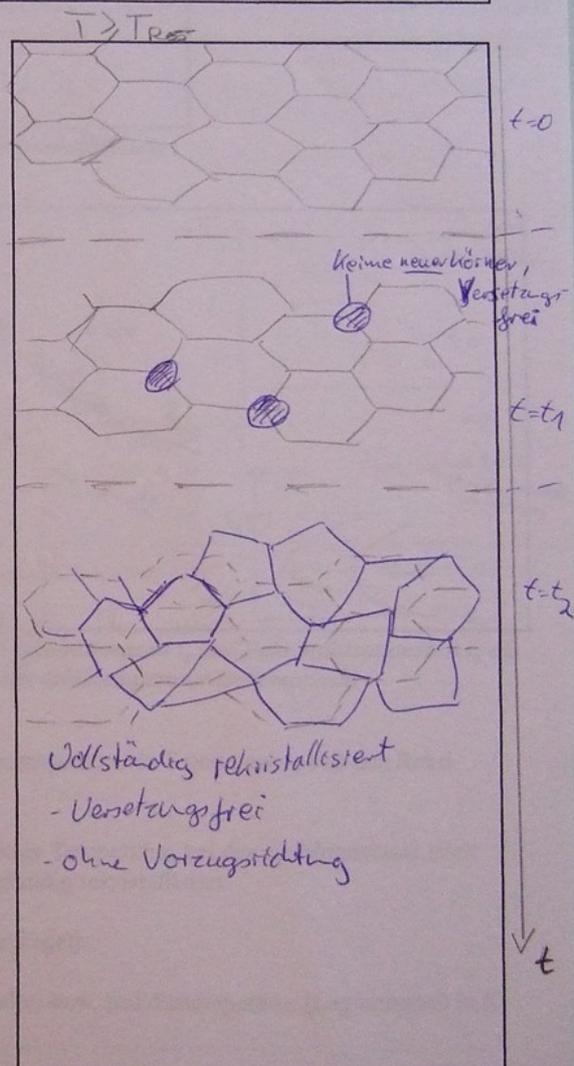
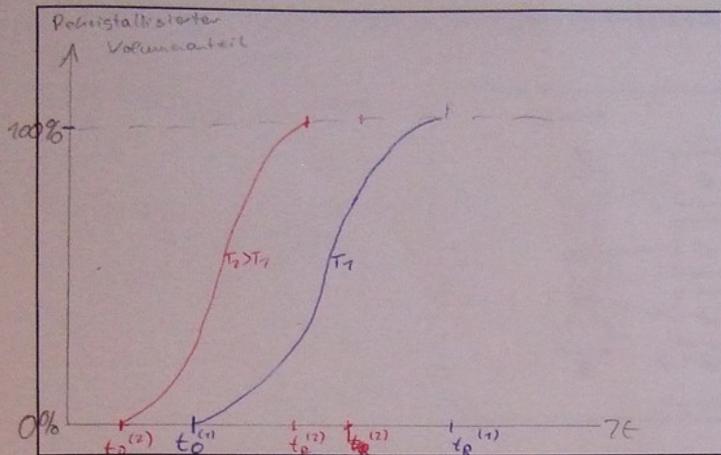


Bild 7.19: Rekristallisation (schematisch)

Quantitative Auswertung liefert:



$t_0^{(1)}, t_0^{(2)}$ : Inkubationszeit bei  $T_1$  bzw.  $T_2$   $T_2 > T_1$

$t_R^{(1)}, t_R^{(2)}$ : Rekristallisationszeit  $T_1$  bzw.  $T_2$  (Zeit für vollständige Rekristallisation)

Bild 7.20: Rekristallisierte Volumenanteil als Funktion von Glüh Temperatur und Glühzeit (schematisch)

Charakteristisch für Rekristallisation

- 1) Keimbildung erforderlich
- 2) Auftreten einer Inkubationszeit
- 3) Wachstum neuer Körner (Wanderung von Großwinkel-Korngrenzen)
- 4) Starke Abnahme der Versetzungsdichte  $\rho_i$

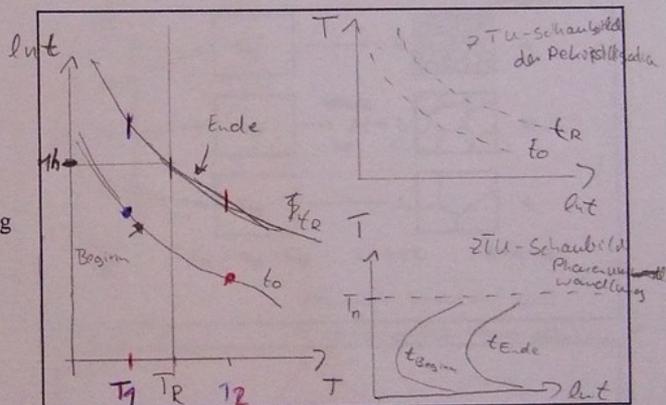


Bild 7.21: Inkubationszeit  $t_0$  und Rekristallisationszeit  $t_R$  als Funktion der Glüh Temperatur (schematisch)

**Problem:** Festlegung "einer" Rekristallisationstemperatur, da T und t gekoppelt den Rekristallisationsprozeß beeinflussen

**Festlegung:** Rekristallisationstemperatur = diejenige Temperatur, bei der ein hinreichend stark verformter Werkstoff in  $t = 1$  h vollständig rekristallisiert

**Erfahrung:**  $T_R \approx 0,4 \cdot T_S$  (Tammann'sche Regel)

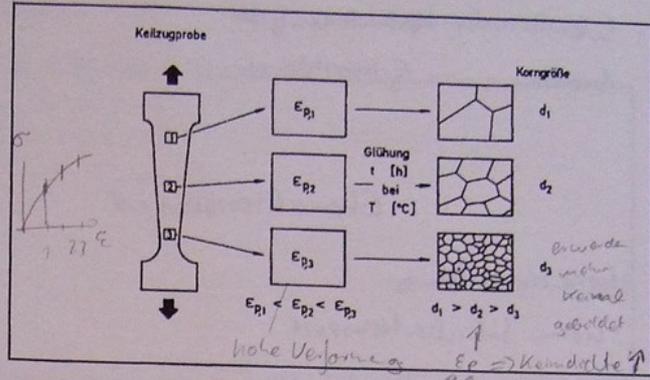
mit  $T_S =$  Schmelztemperatur (reine Metalle) bzw. Solidustemperatur (Legierungen) in K

b) Korngröße rekristallisierter Werkstoffe

Wesentlich: Rekristallisation ist wichtige Methode für die Variation der Korngröße  $d$

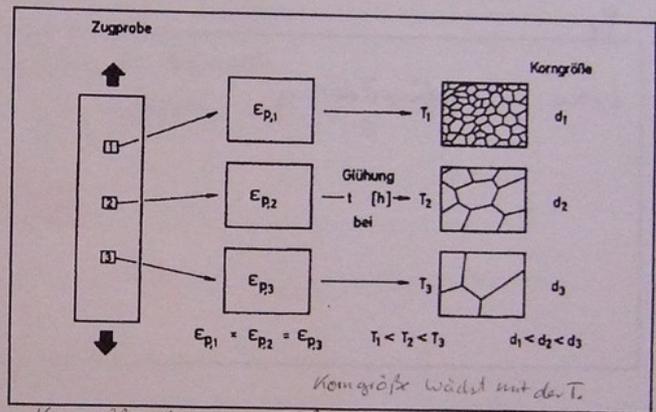
Einfluß des Verformungsgrades

Bild 7.22: Einfluß des Kaltverformungsgrades auf das rekristallisierte Gefüge (schematisch)



Einfluß der Glüh Temperatur

Bild 7.23: Einfluß der Glüh-temperatur auf das rekristallisierte Gefüge (schematisch)

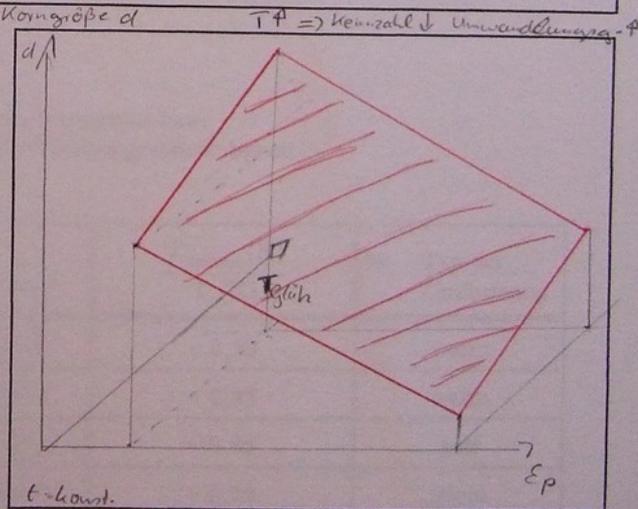


c) Rekristallisationsschaubild

Liefert Zusammenhang zwischen Korngröße, Glüh-temperatur und Verformungsgrad.

$$d = f(\epsilon_p, t)$$

Bild 7.24: Rekristallisationsschaubild



### 7.9.4 Warm- und Kaltumformung

Warmumformung: Während der Verformung gebildete Gitterstörungen heilen **weitgehend** aus  
 Kaltumformung: Während der Verformung gebildete Gitterstörungen heilen **nicht** aus

$T_{Umform} < T_R$ : Kaltumformung

$T_{Umform} > T_R$ : Warmumformung

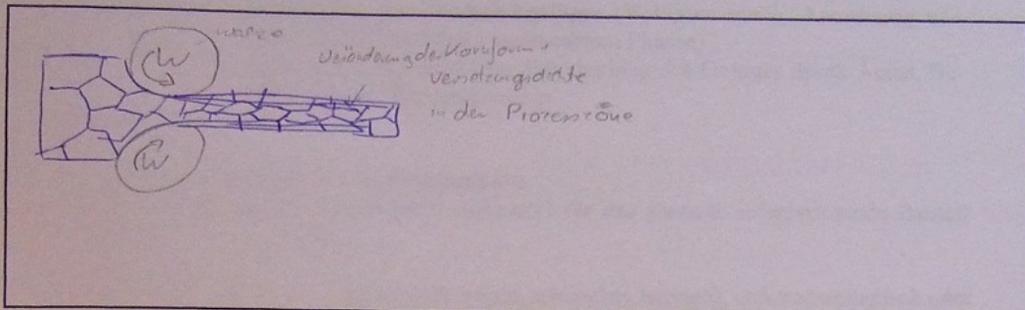


Bild 7.25: Kaltumformung (schematisch)

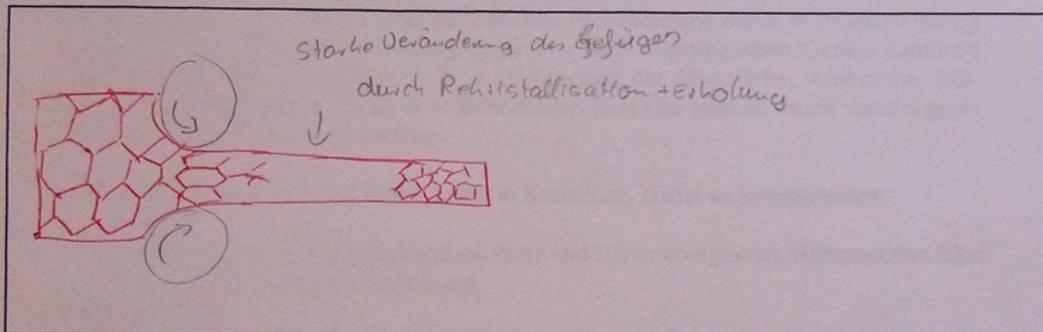


Bild 7.26: Warmumformung (schematisch)

Allgemein gilt:

Kraftbedarf umso höher, je tiefer Temperatur bzw.  
 je höher Umformgeschwindigkeit

Beispiele:

Werkstoff	$T_{Umform}$	$\frac{T_{Umform} [K]}{T_s [K]}$	→ Typ der Umformung
Pb - Leg.	20 °C	≈ 0,50	warm
Al - Leg.	150 °C	≈ 0,45	warm
Fe - Leg.	350 °C	≈ 0,35	kalt
Fe - Leg.	1000 °C	≈ 0,70	warm

# 8 Mikroskopische Methoden

## 8.1 Lichtmikroskopie

**Aufgabenstellung:** Beurteilung des Werkstoffgefüges (Volumenanteile, Anordnung und Form der im Festkörper vorhandenen Phasen)

**Lösung:** Präparation von Schlifflinien, Entwicklung des Gefüges durch Ätzen, Beobachtung im Lichtmikroskop

**Arbeitsschritte:**

- Festlegung** der Stelle(n) für die **Probenahme**.
  - ➔ Auswahl einer (oder gegebenenfalls mehrerer) für das gesamte interessierende Bauteil repräsentativer Probe(n).
  
- Probenahme:** Erfolgt mechanisch (z.B. sägen, schneiden, trennen), elektromechanisch oder elektrochemisch. Die Größe der zu präparierenden Schlifflinien liegt in der Regel zwischen einigen mm<sup>2</sup> bis einigen cm<sup>2</sup>. Dabei ist zu beachten, daß bei manchen Verfahren die nach der Probenahme vorliegenden oberflächennahen Probebereiche durch Wärmeeinwirkung oder zu starke plastische Verformung gegenüber dem ursprünglichen Gefüge deutliche Veränderungen erfahren können (z.B. Aufschmelzen der Oberfläche, Ausbrüche, Rißbildung, Anlaßvorgänge). Diese oberflächennahen Bereiche müssen durch nachfolgende Präparationsschritte beseitigt werden.
  
- Einfassen ("Einbetten")** der Probe, meist in Kunstharz. Dabei zu unterscheiden:
  - Kalteinbetten:**  
Probe wird in eine Form gelegt und mit Harz und Härter übergossen. Härtereaktion führt nur zu geringer Temperaturerhöhung.
  - Warmeinbetten:**  
Probe wird in eine Einbettpresse gelegt und das pulverförmige Kunstharz wird zugegeben. Unter erhöhter Temperatur (bis 150 °C) und erhöhtem Druck schmilzt das Kunstharz und härtet aus.
  
- Schleifen:** Stufenweise Reduzierung der Oberflächenrauigkeit mit Hilfe von Schleifpapieren mit immer feinerer Körnung, z.B. 120, 320, 600 und 1000. Erfolgt meist auf automatischen Geräten, die - je nach verwendeter Haltevorrichtung - bis zu 10 Proben gleichzeitig präparieren können. Sowohl der Probenhalter als auch der mit Schleifpapier bespannte Teller rotieren
  - ➔ Relativbewegung unter Druck führt zum Materialabtrag
  - Durch das stufenweise Schleifen werden Beschädigungen oder verformtes oberflächennahes Material unter Zufügung immer kleiner werdender neuer Verformungen beseitigt. Eine Erwärmung der Proben während des Schleifens muß vermieden werden. Man benutzt dazu Leitungswasser, das als Kühlmittel dient, gleichzeitig aber abgeschliffene Werkstoffpartikel und ausgebrochene Schleifmittelkörner wegschwemmt. Nach der letzten Schleifstufe ist eine weitgehende Einebnung der Schlifflinien erreicht
  - ➔ Voraussetzung für das Polieren

- **Polieren:** Erfolgt auf rotierender Scheibe, auf der Poliertücher aufgeklebt werden. Es gibt verschiedene Qualitäten von Poliertüchern:

Kurzfaserige, harte Tücher ⇒ plane, aber kratzerbehaftete Oberflächen

Langfaserige, weiche Tücher ⇒ kratzerfreie Oberflächen, aber Kantenabrundung und Reliefbildung auf der Schlifffläche nach längeren Polierzeiten

Poliermittel:

Meist Diamantpasten bzw. Diamantsuspensionen oder Diamantsprays mit Körnungen von 30 µm bis 0,25 µm.

Die Feuchtigkeit der Poliertücher wird mit Schmierflüssigkeiten konstant gehalten. Der letzte Polierschritt wird in der Regel auf feinem kurzfaserigem Tuch mit koloidaler SiO<sub>2</sub>-Lösung und Polierzeiten von 1-2 min durchgeführt.

Die Art der Schliffpräparation (Auswahl der jeweiligen Schritte, der Umdrehungsgeschwindigkeit, des Probendrucks und der Polierzeit) ist abhängig vom Werkstoff und von der geforderten Schliffqualität. Nach der letzten Polierstufe ist der Schliff kratzerfrei und somit eine für die Gefügebeurteilung geeignete Schlifffläche geschaffen.

- **Ätzen:** Eine unmittelbare lichtmikroskopische Beurteilung des fertigen Schliffs kann nur dann erfolgen, wenn Gefügebestandteile mit unterschiedlicher Eigenfärbung und/oder mit unterschiedlichem Reflexionsvermögen vorliegen. Das ist vielfach nicht der Fall.

Daher erforderlich: Sichtbarmachung des Gefügens durch Anätzen in geeigneten Lösungen.

⇒ Nutzung von Reduktions-Oxidationsvorgängen.

Dazu wesentlich: Elektrochemische Spannungsreihe der Elemente:

Li°, Na°, K°, Ca°, Be°, Mg°, Al°, Mn°, Zn°, Cr°, Cd°, Tl°, Co°, Ni°, Pb°, Fe°, H°, Sb°, Bi°, As°, Cu°, Ag°, Hg°, Au°, Pt°

Stellung eines Elementes vor Wasserstoff:

⇒ Angriff durch Säuren unter Entwicklung von H<sub>2</sub>.

Stellung eines Elementes hinter Wasserstoff:

⇒ Angriff durch Säuren nur bei Zugabe von Oxidationsmitteln.

Konsequenz: Gefügebestandteile mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen werden unterschiedlich stark angegriffen.

Durch die Potentialunterschiede entstehen auf der Schliffoberfläche kathodische und anodische Gefügebereiche

- ⇒ Lokalelemente! Beispiele: Verschiedene Phasen, gleiche Phasen unterschiedlicher Orientierung, Korngrenzen, Ausscheidungen, verformte und nicht verformte Bereiche, geseigerte und nicht geseigerte Zonen (vergl. Bild 8.1). Dadurch beispielsweise:

Korngrenzenätzung: Bevorzugter Angriff an Korngrenzen führt zu ihrer Sichtbarmachung.

Kornflächenätzung: Orientierungsabhängiger Abtrag von Kornflächen oder orientierungsabhängige Schichtbildung auf Kornflächen führt zu ihrer Sichtbarmachung, vgl. Bild 8.2.

Die meisten Ätzmittel sind empirisch gefunden worden und sind in entsprechenden Nachschlagwerken aufgeführt. In Tabelle 8.1 sind für einige wichtige Werkstoffgruppen die üblichen Ätzmittel angegeben.

Ätzzvorgang: Schliiff wird für Sekunden bis Minuten mit der Zange in das Ätzmittel eingetaucht, dann mit Wasser abgespült, im Ultraschallbad in Alkohol gereinigt und zuletzt unter dem Föhn mit warmer Luft getrocknet.

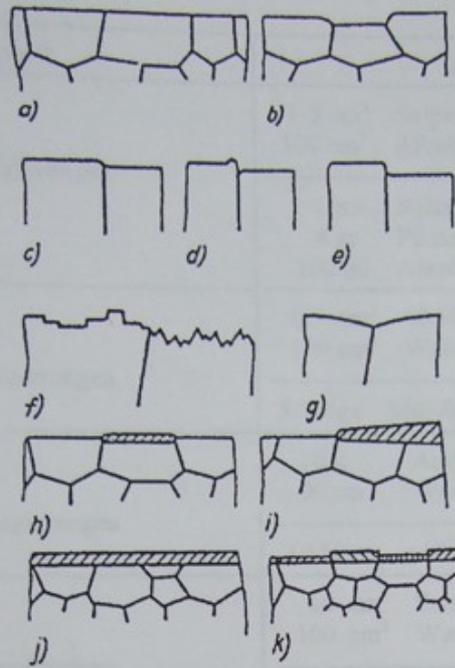


Bild 8.1: Selektive Relief- und Schichtbildung bei der metallographischen Gefügeentwicklung  
 a) ideal glatte Oberfläche; b) Relief durch mechanisches Polieren; c) bis e) Korngrenzenmarkierung durch Ätzen; f, g) Korngrenzenabtrag durch Diffusion und Verdampfung im Vakuum; h), i) partielle Schichtbildung; j) gefügeunabhängige Schichtbildung; k) orientierungsabhängige Schichtbildung

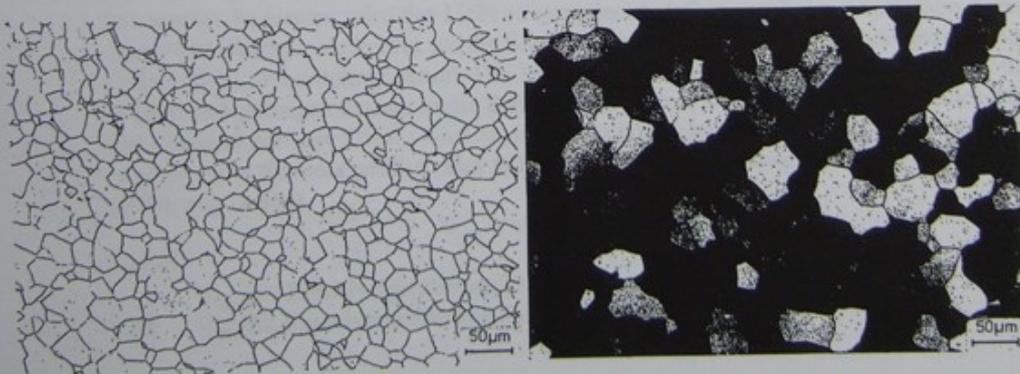


Bild 8.2: Beispiel für Korngrenzenätzung (links) und Kornflächenätzung (rechts)

Werkstoff	Ätzmittel
Fe-Basislegierungen	1-5 cm <sup>3</sup> Salpetersäure ( $\rho = 1,40\text{g/cm}^3$ ) 100 cm <sup>3</sup> Alkohol
	1 ml Salzsäure 4 gr Pikrinsäure 100 ml Alkohol
Al-Basislegierungen	0,5 cm <sup>3</sup> 40 %-ige Flußsäure 100 cm <sup>3</sup> Wasser
	5 %-ige Molybdänsäure
Cu-Basislegierungen	10 g Ammoniumsulfat 90 cm <sup>3</sup> Wasser
	10 % wäßrige Eisennitratlösung
Ni-Basislegierungen	10 cm <sup>3</sup> Salzsäure 100 cm <sup>3</sup> Wasser
	50 ml Salzsäure 10 ml Salpetersäure

Tabelle 8.1: Ätzmittel zur Entwicklung des Gefüges von Metallegierungen

- **Lichtmikroskopische Untersuchung:** Bild 8.3 zeigt ein modernes Metallmikroskop mit Kameraaufsatz für die Gefügeuntersuchung. Am häufigsten benutzt:  
Senkrechte Hellfeldbeleuchtung

➔ Das Licht geht von einer Quelle aus und gelangt durch die Kondensorlinse in den Illuminator. In diesem wird das Licht so ausgelenkt, daß es parallel zur optischen Achse durch das Objektiv senkrecht auf die Schlißfläche fällt. Dort wird das Licht gebeugt und in das Objektiv zurückreflektiert. Die Lichtwellen interferieren miteinander im Tubussystem und gelangen danach in die Zwischenbildebene, wo ein vergrößertes reelles Bild des Gefüges vorliegt. Dieses wird in einem Okular nachvergrößert und zum Beobachter oder zu einer Kamera geführt. Das Bild ist höhen- und seitenverkehrt. Die Gesamtvergrößerung beträgt

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{Obj}} \cdot V_{\text{Ok}}$$

wobei

$V_{\text{Obj}}$  die Einzelvergrößerung des Objektivs  
und  $V_{\text{Ok}}$  die Einzelvergrößerung des Okulars ist.

Die Objektive und Okulare in Mikroskopen für Gefügeuntersuchungen sind Mehrlinsensysteme. Die Vergrößerung wird auf der Fassung angegeben. Bei Objektiven ist ferner die numerische Apertur

$$A = n \cdot \sin \alpha$$

vermerkt.  $n$  ist der Brechungsindex des Mediums zwischen Objektiv und Schliff,  $\alpha$  der halbe Öffnungswinkel der Frontlinse des Objektivs.  $A$  ist demnach ein Maß für die Größe des Lichtkegels, den das Objektiv von der Schlifffläche aufnimmt. Für Luft als Medium gilt  $n = 1$  und  $A < 1$ . Bei den Immersionsobjektiven wird zwischen Schliff und Objektiv eine Immersionsflüssigkeit mit  $n > 1$  aufgebracht und somit  $A$  (bei gegebenem  $\alpha$ ) vergrößert.



Bild 8.3: Modernes Mikroskop für Gefügeuntersuchungen

Das Auflösungsvermögen hängt nach der Abbe'schen Bedingung

$$X = \frac{\lambda}{A} \quad (8.1)$$

von der Wellenlänge  $\lambda$  und der numerischen Apertur  $A$  ab.  $X$  ist der kleinste Abstand zweier getrennt zu beobachtender Punkte. Bei Beobachtung mit einer Natriumdampflampe als Lichtquelle ( $\lambda = 590 \text{ nm}$ ) ergibt sich für  $A = 0,7$  also als Auflösungsvermögen  $X = 0,84 \text{ }\mu\text{m}$ .

Neben der Auflösung ist die Schärfentiefe  $S$  von erheblicher Bedeutung. Sie gibt den maximalen Abstand  $S$  zweier in Richtung der optischen Achse hintereinander gelegener Objektpunkte an, die scharf abgebildet werden. Es gilt

$$S = \frac{0,07}{AV} \left( 1 + \frac{1}{V} \right) \text{ [mm]} \quad (8.2)$$

Für  $A = 0,7$  und  $V = 500$  gilt beispielsweise  $S = 0,20 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Schärfentiefe ist folglich bei lichtmikroskopischen Untersuchungen sehr klein, und hohe Vergrößerungen stellen erhebliche Ansprüche an die Planheit der Schliffe.

## 8.2 Elektronenmikroskopie

### 8.2.1 Einführung

In vielerlei Hinsicht unterscheidet sich die Elektronenoptik nicht wesentlich von der Lichthoptik. Zusätzlich zur Charakterisierung als Teilchen eines Atoms können Elektronen nämlich auch als Wellen mit einer für Elektronenmikroskope nutzbaren Wellenlänge von 0,001 bis 0,01 nm beschrieben werden. Ein deutlicher Unterschied zwischen Elektronen und Licht liegt dabei in den um vier bis fünf Größenordnungen kürzeren Wellenlängen der Elektronenstrahlen. Ein weiterer Unterschied zwischen Elektronen- und Lichtwellen ist die starke Streuung der Elektronen an Gas. Elektronen haben bei atmosphärischem Druck eine freie Weglänge von nur einigen Millimetern. Daher muß das Innere eines Elektronenmikroskops auf mindestens  $10^{-2}$  Pa ( $10^{-7}$  bar) evakuiert werden.

Bild 8.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Elektronenmikroskops. Mit Hilfe einer Kathode, die auf unterschiedlichen physikalischen Wirkprinzipien beruhen kann, wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der im sogenannten Wehneltzylinder gebündelt wird. Durch die große Potentialdifferenz von 40 bis 400 kV werden die Elektronen auf eine sehr große Geschwindigkeit beschleunigt. Da Elektronen nicht wie Lichtwellen durch herkömmliche Linsen gebeugt werden können, nutzt man die Fähigkeit von Magnetfeldern, sich bewegende Elektronen in ihrer Bahn abzulenken. Es werden daher Spulen als magnetische Linsen eingesetzt. Durch ein Magnetlinsensystem wird der beschleunigte Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe auf einen Durchmesser von wenigen  $\mu\text{m}$  fokussiert. Dort treten die Elektronen mit den Atomen und dem Atomgitter der Proben in Wechselwirkung. Bild 8.5 zeigt die dabei auftretenden Effekte.

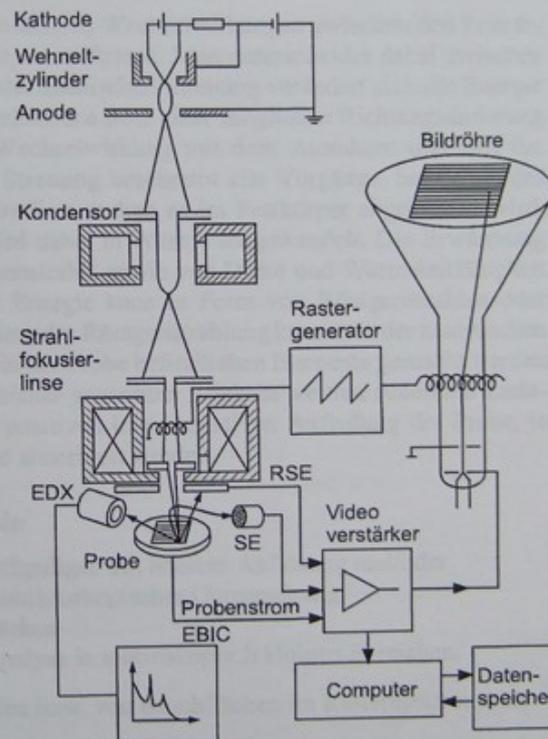


Bild 8.4: Prinzipieller Aufbau eines Elektronenmikroskops am Beispiel eines Rasterelektronenmikroskops

Sekundärelektronen sind per Definition Elektronen, welche die Oberfläche des Festkörpers (der Probe) mit einer Energie von höchstens 50 eV wieder verlassen. Es kann sich dabei zum einen um Primärelektronen handeln, die aus der Probe mit einer Restenergie von wenigen eV wieder austreten. Im häufigeren Fall sind es jedoch Elektronen des Probenmaterials, auf die eine Energiemenge, die gerade zum Austreten aus der Oberfläche ausreicht, übertragen wurde. Sekundärelektronen sind in der Regel in großer Zahl vorhanden. Rückgestreute Elektronen sind dagegen Primärelektronen mit noch hohem Energieniveau ( $>50\text{eV}$ ), die in geringerer Zahl auftreten. Beim Durchgang des Strahls durch eine dünne Folie erfährt ein Teil der Primärelektronen keinerlei Ablenkung und tritt als direkt durchgehender Strahl aus der Probe wieder aus.

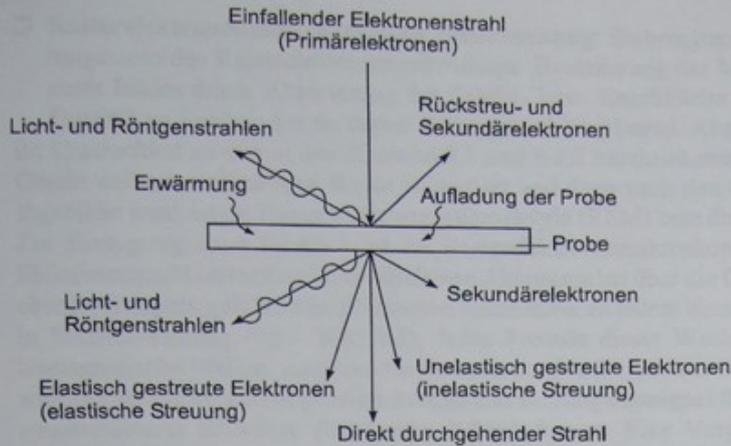


Bild 8.5: Wechselwirkungen Elektronenstrahl-Probe

Bei diesem Durchgang können aber auch zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und dem Atomgitter des Festkörpers auftreten. Man unterscheidet dabei zwischen elastischer und inelastischer Streuung. Bei der elastischen Streuung verändert sich die Energie und damit die Geschwindigkeit des Primärelektrons trotz einer möglichen Richtungsänderung nicht. Das Primärelektron tritt dabei in Wechselwirkung mit dem Atomkern und den ihn umgebenden Elektronen. Die inelastische Streuung beschreibt alle Vorgänge, bei denen das Primärelektron einen Teil seiner Energie verliert, indem es im Festkörper abgebremst wird. Nahezu die gesamte kinetische Energie wird dabei in Wärme umgewandelt. Die Erwärmung hängt stark von der Intensität des Elektronenstrahls sowie von Dicke und Wärmeleitfähigkeit des Präparats ab. Ein geringer Anteil der Energie kann in Form von Röntgenstrahlen oder Sekundärelektronen austreten. Durch Messung der Röntgenstrahlung können in der analytischen Elektronenmikroskopie Aussagen über die in der Probe befindlichen Elemente gemacht werden (vergl. Abschn. 9.1.2). Zusätzlich zu den bisher genannten Effekten werden außerdem Lichtstrahlen emittiert und es kommt zu einer positiven bzw. negativen Aufladung der Probe, je nachdem ob mehr Elektronen emittiert oder absorbiert werden.

### 8.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

**Aufgabenstellungen:** Beurteilung des Werkstoffgefüges mit höherer Auflösung und/oder Schärfentiefe als bei lichtmikroskopischer Untersuchung  
 Beurteilung von Bruchflächen  
 Qualitative chemische Analyse in mikroskopisch kleinen Bereichen.

**Lösung:** Beobachtung von Schliffen bzw. von Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop  
 Qualitative Analyse der erzeugten Röntgenstrahlung

**Arbeitsschritte:**

- **Schliffherstellung:** Erfolgt im wesentlichen wie für lichtmikroskopische Untersuchungen, vgl. Abschn. 8.1. Schliffe aus nicht elektrisch leitfähigen Materialien müssen grundsätzlich und solche aus elektrisch leitfähigen Werkstoffen ggf. zur Kontrastverbesserung geeignet beschichtet werden, z.B. mit Gold.
- **Bruchflächenpräparation:** Aus dem interessierenden Bereich der Bruchfläche werden eine Probe bzw. ggf. mehrere Proben entnommen, deren Bruchflächenanteil üblicherweise einige mm<sup>2</sup> bis einige cm<sup>2</sup> betragen. Verschmutzte Bruchflächen werden geeignet (z.B. im Ultraschallbad) gereinigt. Wie bei der Schliffherstellung kann eine Beschichtung erforderlich sein.

□ **Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung:** Einbringen der Probe in den Beobachtungsraum des Rasterelektronenmikroskops. Evakuierung der Mikroskopsäule. Erzeugung eines Bildes durch Abrasterung der Schlift- bzw. Bruchfläche mit dem Elektronenstrahl. Qualitative Analyse der erzeugten Röntgenstrahlung (vergl. Abschn. 9.1.2).

Im Unterschied zu den in den Kapiteln 8.1 und 8.2.2 beschriebenen Verfahren, bei denen ein Objekt auf unterschiedliche Weise beleuchtet und dann nach den Gesetzen der Strahlenoptik abgebildet wird, ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM) kein direktes Abbildungsverfahren. Zur Erzeugung eines Bildes wird im Rasterelektronenmikroskop ein sehr fein fokussierter Elektronenstrahl zeilenförmig mit Hilfe von Ablenkspulen über die Oberfläche eines zu untersuchenden Körpers geführt. Die Elektronen treten dabei an jedem einzelnen Punkt mit der Materie in Wechselwirkung (vgl. Bild 8.5). Jedes Produkt dieser Wechselwirkung, seien es elektromagnetische Wellen, ausgesandte Elektronen oder der von der Probe über den Probenhalter abfließende Strom kann registriert werden und als Eingangssignal für eine mit dem Rasterstrahl synchronisierte Bildröhre (Braunsche Röhre) dienen. Eine Vergrößerung wird dabei über unterschiedliche Zeilenlängen des Elektronenstrahls auf der Probe und auf dem Beobachtungsschirm realisiert. So ergibt z.B. eine Abrasterung einer Fläche von  $1 \times 1 \mu\text{m}$  auf der Probenoberfläche bei einer Größe des Beobachtungsschirms von  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  eine Vergrößerung von  $10 \text{ cm} : 1 \mu\text{m} = 10^5$ . Zur Kontrastentstehung, d.h. zur Entstehung von Hell-Dunkel-Unterschieden, die die Information des Bildes auf dem Beobachtungsschirm beinhalten, können unterschiedliche Effekte verantwortlich sein. Die wichtigsten werden im folgenden aufgeführt.

• **Kantenkontrast**

Bei rauen Oberflächen wie z.B. Bruchflächen, angeätzten metallographischen Schliffen oder bei jeder nicht polierten, technischen Oberfläche ist dies der wichtigste Kontrastentstehungsmechanismus. Wie zuvor beschrieben sind Sekundärelektronen, die am häufigsten zur Bilderzeugung benutzt werden, das Produkt der Wechselwirkung zwischen einfallendem Primärstrahl und der oberflächennahen Materie. Sie müssen also von ihrem Entstehungsort in der Probe wieder nach außen gelangen. Bild 8.6 a) veranschaulicht, daß dies an einer Kante einfacher und damit wahrscheinlicher ist als an einer glatten, ebenen Oberfläche. Kanten, Aufwerfungen und Grate erscheinen deshalb im Rasterelektronenmikroskop heller als andere Bereiche, wie in Bild 8.6 b) an einer Bruchfläche beispielhaft ersichtlich.

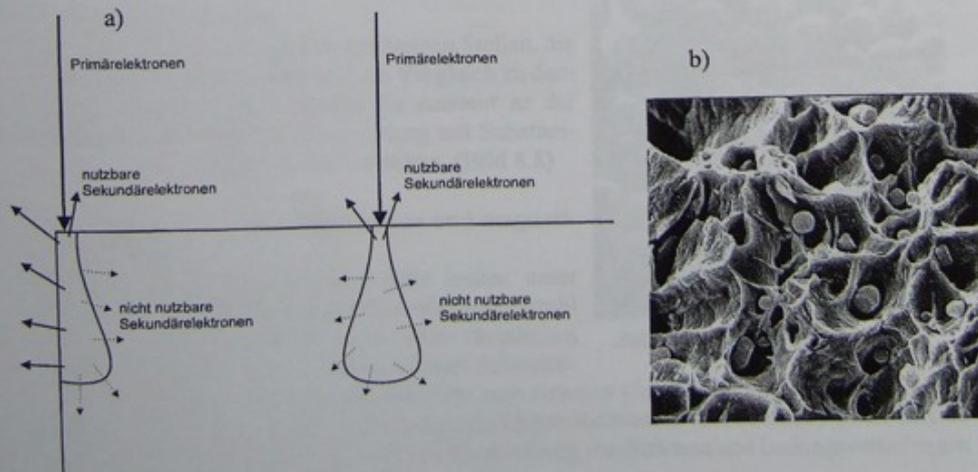


Bild 8.6: Sekundärelektronenausbeute an einer Kante bzw. auf einer ebenen Fläche und die Auswirkung auf Kontraste im REM

- **Materialkontrast**

Abhängig von der Ordnungszahl der mit dem eintreffenden Primärelektronenstrahl wechselwirkenden Atome sind die zuvor beschriebenen Effekte unterschiedlich stark ausgeprägt. Deshalb erscheinen Bereiche mit unterschiedlichen Elementzusammensetzungen unterschiedlich hell.

- **Chanelling Effekt (Orientierungskontrast)**

Beim Chanelling Effekt liegen die Gitterebenen des wechselwirkenden Probenbereiches parallel zum eintreffenden Elektronenstrahl (siehe Bild 8.7). Dies führt dazu, daß die Elektronen sehr tief in die Materie eindringen können, und die in großer Tiefe erzeugten Sekundärelektronen nur sehr schwer wieder austreten können, was zur Folge hat, daß derartig ausgerichtete Körner im Vergleich zu anderen dunkel erscheinen.

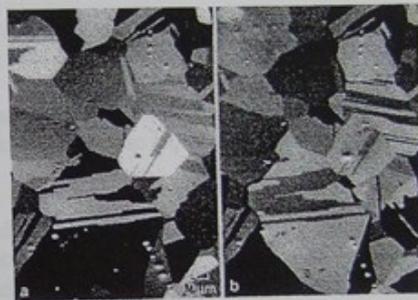
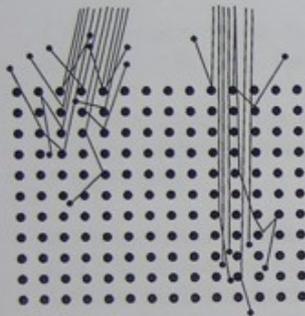


Bild 8.7: Veranschaulichung und Beispiel für den Chanelling Effekt bei veränderter Probenkippung

- **Topographiekontrast**

Bei gekrümmten Oberflächen erscheinen Stellen, die zum Detektor geneigt sind hell, im Vergleich zu dem Detektor abgewandten Stellen. Es entsteht so der Eindruck einer schrägen Beleuchtung mit Schattenwürfen aus der Richtung des Detektors. (Bild 8.8)

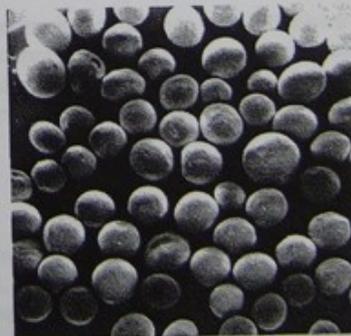


Bild 8.8: Topographiekontrast

- **Sichtbarmachung von elektrischen und magnetischen Feldern**

Elektrische und magnetische Felder lenken unter Umständen den eintreffenden Primärelektronenstrahl leicht ab. Dadurch kommt es zu einer räumlichen Umverteilung der Primär- und damit auch Sekundär- und Rückstreuelektronenintensitäten, was zum einen zu Unschärfen und verschwommenen Bildern, zum andern aber auch zu aussagekräftigen Kontrasten führen kann. Solche Effekte werden in der Halbleitertechnik zur Sichtbarmachung von Strömen und Ladungsverteilungen in elektronischen Bauteilen genutzt.

### 8.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

**Aufgabenstellungen:** Beurteilung von Gitterstörungen wie Versetzungen, Stapelfehler, Ausscheidungen.

Strukturanalyse und (qualitative) chemische Analyse in submikroskopisch kleinen Bereichen.

**Lösung:** Durchstrahlung von hinreichend dünnen Werkstoffbereichen ("Folien") mit Elektronen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Bewertung von Hellfeldabbildungen, Dunkelfeldabbildungen und Beugungsbildern. Qualitative Analyse der erzeugten Röntgenstrahlung.

**Arbeitsschritte:**

- Probenahme:** Heraustrennen eines repräsentativen Bereichs aus dem Bauteil oder der Probe ähnlich wie in Abschn. 8.1.
- Plättchenherstellung:** Aus dem interessierenden Bereich werden z.B. mit einer Diamantsäge oder durch Funkenerosion etwa 1 mm dicke Plättchen hergestellt.
- Schleifen:** Ähnlich wie bei der Schliiffpräparation für lichtmikroskopische Untersuchungen werden die Plättchen durch stufenweises Schleifen auf eine Dicke von etwa 0,1 mm gebracht.
- Polieren, Folienherstellung:** Durch chemisches und/oder elektrolytisches Polieren oder durch Materialabtrag mit Hilfe von Ionenstrahlen werden die Plättchen auf eine für Elektronenstrahlen durchdringbare Dicke gebracht. Sie beträgt je nach Materialdicke und Beschleunigungsspannung des Elektronenmikroskops 50 bis 500 nm. Man spricht daher auch von Folien. Häufig wird so lange poliert bzw. geätzt, bis in der Folie ein Loch entsteht, das von Materialbereichen mit der oben genannten Dicke berandet ist. Diese Bereiche sind der Untersuchung im TEM zugänglich.
- Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung:** Einbau des Plättchens in einen Probenhalter. Einbringen in den Beobachtungsraum des Transmissionselektronenmikroskops. Erzeugung einer Abbildung oder eines Beugungsbildes durch Durchstrahlung der Folie mit Elektronen. Qualitative Analyse der erzeugten Röntgenstrahlung (vergl. Abschn. 9.1.2).

Bild 8.9 zeigt den schematischen Aufbau eines TEM, in dem der Elektronenstrahl wie in der zuvor beschriebenen Weise auf die Probe fokussiert wird. Nach Durchtritt des Strahls durch die Probe wird der abgebeugte Anteil durch die Objektivaperturblende aufgefangen. Das durch Objektiv-, Zwischen- und Projektivlinse vergrößerte Bild wird auf dem Endbildschirm bzw. einer Photoplatte abgebildet. Der gesamte Aufbau summiert sich zu einer Mikroskoprohrlänge von über 1 Meter.

Um Transmissionselektronenmikroskopie betreiben zu können, müssen die verwendeten Proben ganz bestimmte Eigenschaften erfüllen. Je nach Dichte des Materials und Höhe der Beschleunigungsspannung des Mikroskops dürfen die Proben, wie oben bereits angesprochen, höchstens eine Dicke von 50 bis 500 nm haben. Man spricht deshalb auch von Folien.

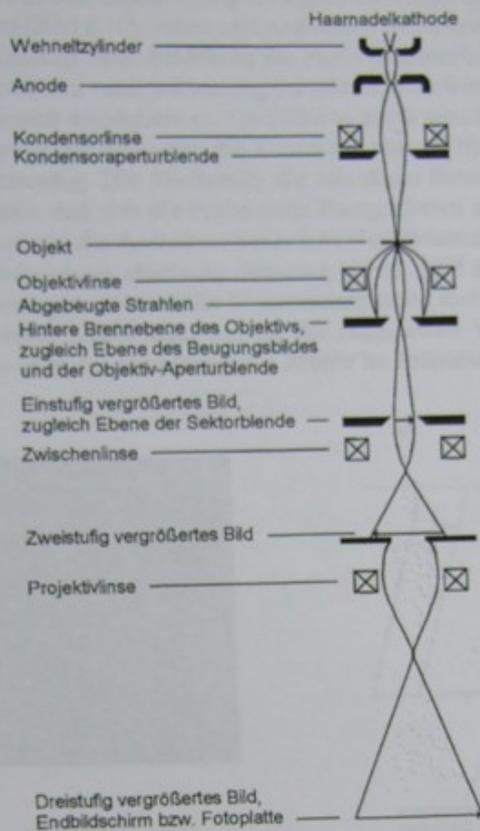


Bild 8.9: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Die Folien sollten eine möglichst gleichbleibende Dicke über einen größeren Bereich aufweisen mit einer beidseitig polierten und sauberen Oberfläche. Es muß außerdem gewährleistet sein, daß sich das Material bei der Folienherstellung nicht verändert. Solche Veränderungen können z.B. durch plastische Verformung, Eindiffusion von Wasserstoff bei der Elektrolyse usw. hervorgerufen werden. Eine sorgfältige Probenpräparation ist deshalb Voraussetzung für eine erfolgreiche TEM-Untersuchung.

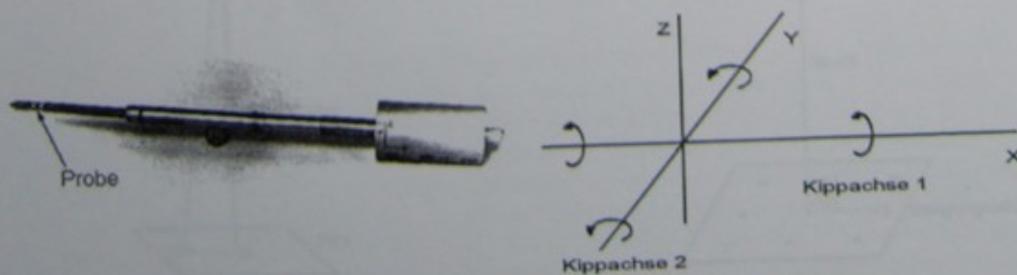


Bild 8.10: Probenhalter und zugehörige Achsen und Verkippungen

Das Einbringen der Probe in den Strahlengang erfolgt in der Regel mittels eines sogenannten "Side-entry"-Probenhalters (Bild 8.10). Halter und Aufnahme am Mikroskop sind so konstruiert, daß das Vakuum im Mikroskop beim Einführen der Probe erhalten bleibt. Die Probe läßt sich mit dem Probenhalter 2 mm in x- und y-Richtung verfahren. Eine Verschiebung in z-Richtung um wenige Zehntel Millimeter ermöglicht es, die Probe in die Gegenstandsebene des Objektivs zu bringen. Eine Verkippung der Probe um die x- und y-Achse ist für die effektive Arbeit mit dem TEM ebenfalls notwendig. Die Mechanik, die alle diese Bewegungen und Kippungen ausführt, muß so stabil sein, daß sich die Probe beim Fotografieren um nicht mehr als 0,1 nm bewegt. Andernfalls verwischt die Aufnahme bei hohen Vergrößerungen.

Die in Abschn.8.2.1 beschriebene elastische Streuung (vergl. Bild 8.5) ist der für die Transmissionselektronenmikroskopie wesentliche Streumechanismus und wird zur Erzeugung von Beugungsbildern verwendet. Dabei kann mittels der räumlichen Verteilung der gestreuten Elektronen eine Aussage über die Anordnung der Atome im Präparat gemacht werden.

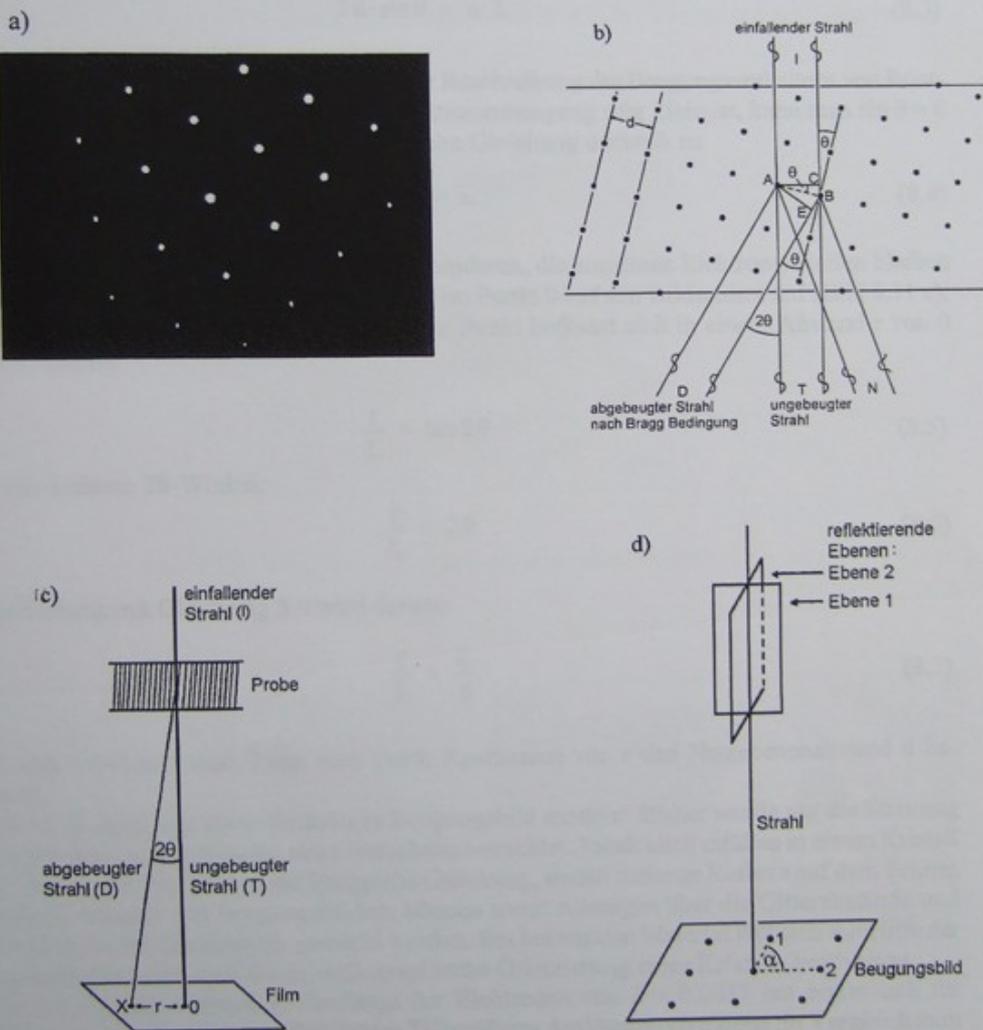


Bild 8.11: Entstehung von Beugungsbildern

Anhand von Bild 8.11 b)-d) soll das Zustandekommen eines Beugungsbildes genauer erläutert werden. Aufgrund des Wellencharakters der Elektronen kann der einfallende Elektronenstrahl in Bild 8.11 b) als kohärente Welle aufgefaßt werden, dessen einzelne Elektronenwellen sich in Phase befinden, wie bei I angedeutet. Trifft ein solcher Elektronenstrahl auf eine Probe, dann werden einige Elektronenwellen an den Atomen (z.B. an den Atomen A und B) elastisch gestreut. Alle gestreuten Wellen, die miteinander in Phase sind, verstärken sich gegenseitig und bilden damit einen abgebeugten Elektronenstrahl (D). Gestreute Wellen, die außer Phase sind, verstärken sich dagegen nicht (N). Die gestreuten Wellen sind dann in Phase, wenn die Weglängen der Wellen von I nach D um ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge verschoben sind. Das ist dann der Fall, wenn  $CB + BE = n \cdot \lambda$ , wobei  $n$  eine ganze Zahl und  $\lambda$  die Wellenlänge ist. Nach Bild 8.11 b) gilt  $BE = CB = d \cdot \sin \theta$  mit  $d$  als Netzebenenabstand und  $\theta$  als Winkel zwischen Netzebene und einfallendem bzw. ausfallendem Strahl. Es muß also für die Verstärkung gelten:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (8.3)$$

Dies ist die Braggsche Gleichung, die auch zur Beschreibung des Beugungsverhaltens von Röntgenstrahlen verwendet wird. Da  $\theta$  bei der Elektronenbeugung sehr klein ist, kann man  $\sin \theta \approx \theta$  setzen. Mit  $n = 1$  vereinfacht sich die Braggsche Gleichung dadurch zu

$$2d \cdot \theta = \lambda \quad (8.4)$$

Der Strahl T geht ungebeugt durch die Probe hindurch, die einzelnen Elektronenwellen bleiben in Phase. Im Abstand  $L$  von der Probe trifft er im Punkt 0 auf den Bildschirm auf (Bild 8.11 c). Der gebeugte Strahl D trifft bei X auf. Dieser Punkt befindet sich in einem Abstand  $r$  von 0 entfernt. Es gilt:

$$\frac{r}{L} = \tan 2\theta \quad (8.5)$$

bzw. mit kleinem  $2\theta$ -Winkel:

$$\frac{r}{L} = 2\theta \quad (8.6)$$

In Verbindung mit Gleichung 8.4 wird daraus:

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d} \quad (8.7)$$

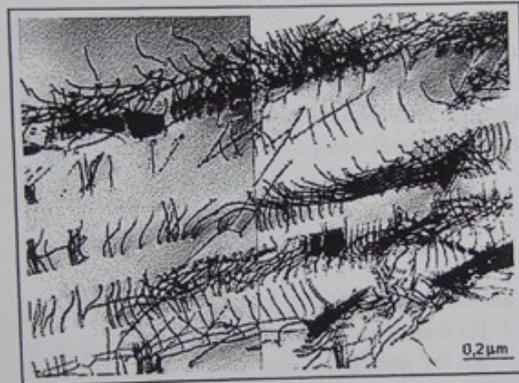
Da  $L$  und  $\lambda$  bekannt sind, kann man durch Ausmessen von  $r$  den Netzebenenabstand  $d$  berechnen.

Bild 8.11 d) zeigt, wie ein vollständiges Beugungsbild entsteht. Bisher wurde nur die Streuung der Elektronen an den Atomen einer Netzebene betrachtet. Tatsächlich erfüllen in einem Kristall in der Regel mehrere Ebenen die Braggsche Gleichung, so daß mehrere Reflexe auf dem Schirm entstehen. Anhand von Beugungsbildern können somit Aussagen über die Gitterabstände und damit über die Art des Kristalls gemacht werden. Bei bekanntem Material läßt sich mit Hilfe der Beugungsbilder aber auch die kristallographische Orientierung eines Kristalls bestimmen. Aufgrund der sehr kleinen Wellenlänge der Elektronen von  $\lambda = 0,0037$  nm ergibt sich für Elektronenmikroskope ein um den Faktor 750 größeres Auflösungsvermögen im Vergleich zum Lichtmikroskop. Auch Punkte mit einem Abstand von 0,2 nm lassen sich in einem guten TEM noch voneinander trennen. Dieser Wert entspricht in etwa dem Atomabstand in Festkörpern.

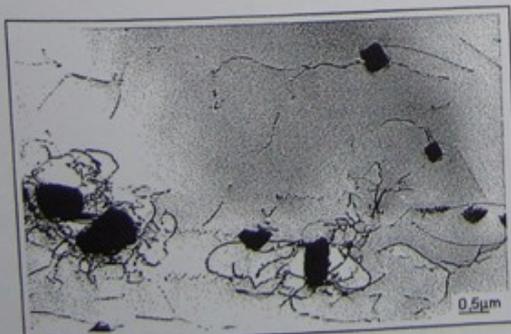
Trotzdem lassen sich einzelne Atome in einem TEM nur schwer auflösen, da durch die Dicke der Folien stets mindestens 100 Atome übereinander liegen und sich somit keine Einzelatome erkennen lassen. Das Auflösungsvermögen des menschlichen Auges liegt bei 0,2 mm. Um Punkte mit einem Abstand von 0,2 nm für das menschliche Auge sichtbar zu machen, braucht man also eine Vergrößerung von 100 000. Die maximale Vergrößerung eines gebräuchlichen TEMs liegt bei ca. 300 000.

In den Bildern 8.12 bis 8.14 sind einige wichtige Mikrostrukturen, wie sie im TEM zu sehen sind, abgebildet.

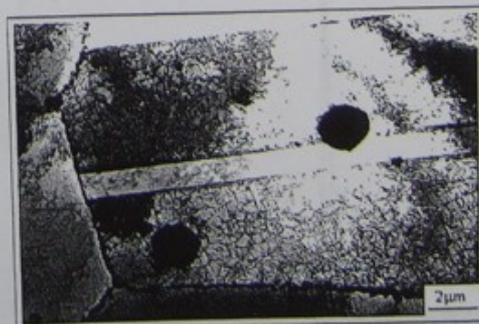
Mit Hilfe bestimmter Verfahren lassen sich im TEM z.B. auch die Lage des Burgersvektors der abgebildeten Versetzungen sowie die Versetzungsdichte im Material bestimmen. Das TEM ist somit ein sehr effektives und vielseitig anwendbares Gerät zur Untersuchung der Mikrostruktur.



*Bild 8.12: Versetzungen, angeordnet in Gleidbändern*



*Bild 8.13: Versetzungsknäuel um Teilchen*



*Bild 8.14: Karbide und Zwilling in einem Korn*

# 9 Untersuchungen mit Röntgen- und Teilchenstrahlen

## 9.1 Röntgenographische Methoden

### 9.1.1 Einführung

#### a) Erzeugung von Röntgenstrahlen

In Hochvakuumröhren von einer Glühkathode emittierte Elektronen werden in einem elektrischen Gleichspannungsfeld beschleunigt und anschließend in einer metallischen Anode abgebremst. Dabei entsteht das kontinuierliche Röntgenbremsspektrum mit einer kurzwelligen Grenzwellenlänge

$$\lambda_{\min} = \frac{h c}{e U} \quad (9.1)$$

unabhängig vom Anodenmaterial, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $e$  die Elementarladung und  $U$  die Beschleunigungsspannung der Röhre ist [1]. Diesem überlagert sich die für das Anodenmaterial charakteristische diskrete Eigenstrahlungsspektrum durch stoßinduzierte Übergänge von einem Energieniveau  $E_1$  auf ein Niveau  $E_2$ , mit hohen Intensitäten bei den Charakteristischen Wellenlängen

$$\lambda_{1,2} = \frac{h c}{E_1 - E_2}. \quad (9.2)$$

Beispielhaft zeigt Bild 9.1 das Brems- und Eigenstrahlungsspektrum einer Molybdänanode. Bei einer Beschleunigungsspannung von  $\sim 35$  kV ergibt sich nach Gl. 1 eine Grenzwellenlänge  $\lambda_{\min} \approx 0.035$  nm. Die Übergangsenergien liegen bei Molybdän bei  $\Delta E_{L \rightarrow K} = 17.44$  keV bzw.  $\Delta E_{M \rightarrow K} = 19.61$  keV was charakteristischen Wellenlängen bei  $\lambda_{K\alpha} = 0.071$  nm bzw.  $\lambda_{K\beta} = 0.063$  nm entspricht.

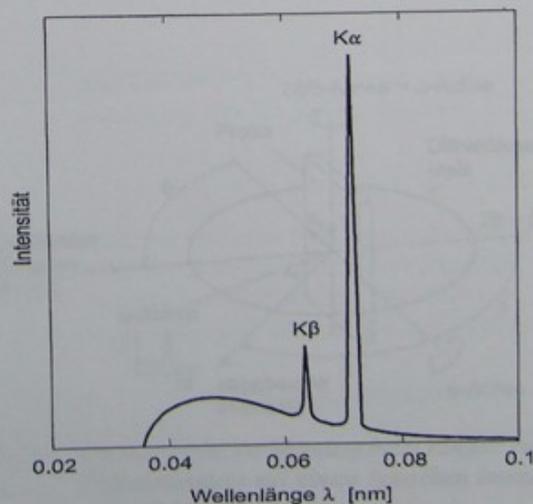


Bild 9.1: Brems- und Eigenstrahlungsspektrum einer Molybdänanode

## b) Schwächung von Röntgenstrahlung in Materie

Beim Durchlaufen eines Werkstoffs der Dicke  $S$  wird ein Röntgenstrahl der Intensität  $I_0$  durch Wechselwirkungen mit der Materie geschwächt, so daß hinter dem Werkstoff noch die Intensität

$$I_1 = I_0 e^{-\mu S} \quad (9.3)$$

vorliegt. Der lineare Schwächungskoeffizient  $\mu$  hängt ab von der Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung und der chemischen Zusammensetzung des durchstrahlten Werkstoffs.

## c) Röntgenbeugung

Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  werden an Gitterebenen der Werkstoffkristallite gebeugt. Fällt ein Röntgenstrahl, wie in Bild 9.2 schematisch gezeigt unter dem Winkel  $\theta$  auf Gitterebenen der Miller'schen Indizes  $\{hkl\}$  mit dem Ebenenabstand  $D^{\{hkl\}}$ , so kommt es unter dem Winkel  $2\theta$  zum einfallenden Strahl zu einem Beugungsmaximum, falls die Bragg'sche Bedingung

$$2D^{\{hkl\}} \sin \theta = \lambda \quad (9.4)$$

erfüllt ist. Aus beugungstheoretischen Gründen erweisen sich strukturabhängig nur ganz bestimmte Gitterebenen  $\{hkl\}$  als interferenzfähig. Bei der kfz-Struktur treten Interferenzen nur auf falls alle Indizes gerade bzw. alle ungerade sind. Bei der krz-Struktur muß die Bedingung

$$h + k + l = 2n \quad \text{für alle } n \in \mathbb{N} \quad (9.5)$$

erfüllt sein.

## d) Röntgendiffraktometer

Die Strahlungsquelle steht aus apparativen Gründen meist fest. In der Diffraktometerebene, unter dem Winkel  $2\theta$  zum Primärstrahl befindet sich der Strahlungsdetektor. Im Schnittpunkt des Primärstrahls mit der Detektorachse, dem Zentrum des Diffraktometers wird die Probe positioniert. Bild 9.3 zeigt den Aufbau eines  $\psi$ -Diffraktometers zur röntgenographischen Spannungsanalyse (vergl. Abschn. 9.1.6) mit einem typischen Intensitätsverlauf eines  $2\theta$ -scans.

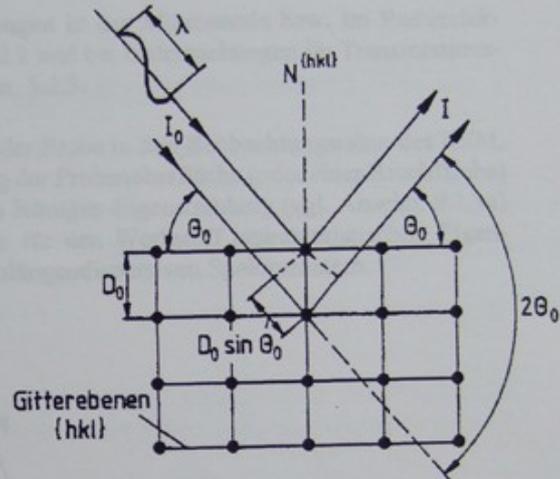


Bild 9.2: Geometrische Veranschaulichung der Bragg'schen Interferenzbedingung

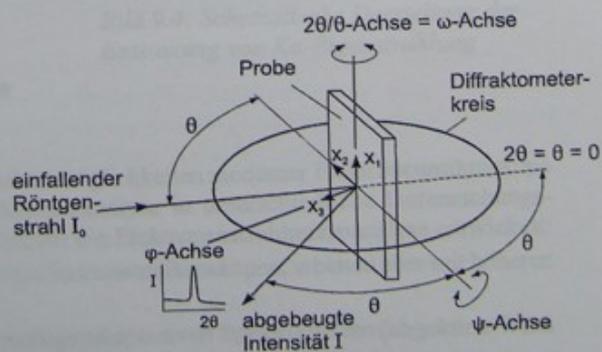


Bild 9.3: Geometrische Verhältnisse beim Einsatz eines  $\psi$ -Diffraktometers mit einem typischen Intensitätsverlauf eines  $2\theta$ -scans.

## 9.1.2 Elektronenstrahlmikroanalyse

**Aufgabenstellung:** Bestimmung der chemischen Zusammensetzung in mikroskopisch kleinen Bereichen.

**Lösung:** Bestrahlen einer Probenoberfläche mit Elektronenstrahlen. Erzeugung des Eigenstrahlungsspektrums der interessierenden Phasen. Analyse des Eigenstrahlungsspektrums in geeigneten Detektoren.

**Arbeitsschritte:**

- Probenahme:** Erfolgt wie bei mikroskopischen Untersuchungen, vgl. Kap. 8.
- Probenpräparation:** Erfolgt bei Untersuchungen in der Mikrosonde bzw. im Rasterelektronenmikroskop (REM) wie in Abschn. 8.2.2 und bei Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wie in Abschn. 8.2.3.
- Elektronenstrahlmikroanalyse:** Einbringen der Probe in den Beobachtungsraum des REM, der Mikrosonde oder des TEM. Abrasterung der Probenoberfläche (oder einer Bruchfläche) mit Elektronenstrahlen und Erzeugung von Röntgen-Eigenstrahlung (vgl. Abschn. 9.1.1a) und Bild 9.4). Messung der Intensität der für den Werkstoff charakteristischen Eigenstrahlung in energiedispersiven oder wellenlängendispersiven Spektrometern.

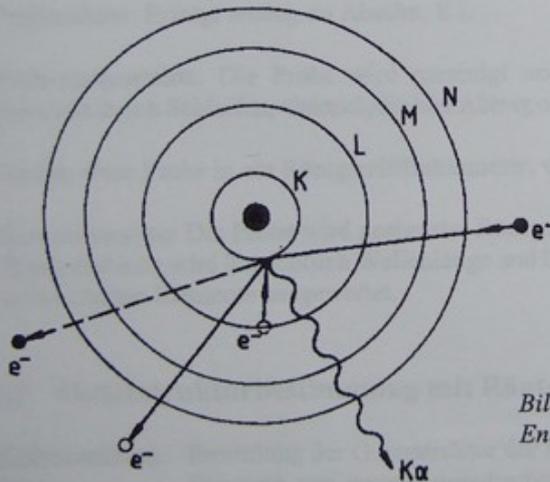


Bild 9.4: Schematische Darstellung der Entstehung von  $K\alpha$ -Eigenstrahlung

Die vielfältigen Ausrüstungs- und Kombinationsmöglichkeiten moderner Elektronenmikroskope hat dazu geführt, daß die Elektronenstrahlmikroanalyse in unterschiedliche Untersuchungskonzepte eingebunden werden kann. Speziell für die Elektronenstrahlmikroanalyse entwickelt:

- ➔ Mikrosonden, ähneln im Aufbau Rasterelektronenmikroskopen, arbeiten aber mit höheren Strahlströmen
    - ➔ Einsatz von wellenlängendispersiven Spektrometern (abgekürzt WDS oder WDX) (3 bis 6 WDS pro Gerät)
- Abbildungseigenschaften, (z.B. Auflösungsvermögen) von Mikrosonden sind schlechter als die von REM.

In Rasterelektronenmikroskopen gehört die Elektronenstrahlmikroanalyse zur Standard-Ergänzung und wird meist (aufgrund der kleineren Strahlströme) mit energiedispersiven Spektrometern (abgekürzt EDS oder EDX) vorgenommen.

Wird ein TEM mit einer Ablenkeinheit für den Elektronenstrahl versehen, so daß ein Probenbereich abgerastert und die entstehende Röntgenstrahlung analysiert werden kann, so spricht man von einem STEM (scanning transmission electron microscope) oder einem AEM (analytisches Elektronenmikroskop, analytical electron microscope). Auch in diesem Fall erfolgt die Analyse der Röntgeneigenstrahlung meist in energiedispersiven Spektrometern.

### 9.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

**Aufgabenstellung:** Ermittlung von Art und Menge der in einem Werkstoffvolumen vorliegenden Elemente.

**Lösung:** Anregung der für die einzelnen Elemente charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung (Eigenstrahlung) durch primäre Röntgenstrahlung hinreichend kleiner Wellenlänge und hinreichend hoher Energie. Analyse der Eigenstrahlung in einem Röntgendiffraktometer.

**Arbeitsschritte:**

- Probenahme: Erfolgt analog zu Abschn. 8.1.
- Probenpräparation: Die Probe wird gereinigt und ggf. kontaminierte oberflächennahe Bereiche durch Schleifen, elektrolytischen Abtrag oder andere geeignete Methoden entfernt.
- Einbau einer Probe in ein Röntgendiffraktometer, vergl. Bild 9.3.
- Elementanalyse: Die Probe wird geeigneter Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die entstehende Eigenstrahlung wird hinsichtlich Wellenlänge und Intensität vermessen und hinsichtlich der existierenden Elemente ausgewertet.

### 9.1.4 Gitterstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlung

**Aufgabenstellung:** Ermittlung der Gitterstruktur der kristallinen Phasen eines Werkstoffs.

**Lösung:** Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an einer Probe des interessierenden Werkstoffs in einem Röntgendiffraktometer. Analyse der Beugungswinkel mit Hilfe der Bragg'schen Bedingung.

**Arbeitsschritte:**

- Probenahme und Probenpräparation: Erfolgt wie in Abschn. 9.1.3.
- Einbau einer Probe in ein Röntgendiffraktometer, vergl. Bild 9.3.
- Gitterstrukturbestimmung: Im Vielkristall trifft ein einfallender Strahl immer auf eine hinreichend große Zahl von Kristalliten, die so orientiert sind, daß die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist. Anhand der unterschiedlichen Auswahlregeln (vgl. Abschn. 9.1.1 c) ist eine eindeutige Zuordnung zwischen Interferenzlinien (Beugungswinkeln) und Kristallstrukturen und mit Hilfe der Bragg'schen Bedingung eine Bestimmung der Gitterkonstanten möglich.

### 9.1.5 Phasenanalyse mit Röntgenstrahlung

**Aufgabenstellung:** Bestimmung der Volumenanteile von kristallinen Phasen in einem Werkstoff.

**Lösung:** Beugung von Röntgenstrahlung an den kristallinen Phasen des Werkstoffs. Analyse der Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlung.

**Arbeitsschritte:**

- Probenahme und Probenpräparation: Erfolgt wie in Abschn. 9.1.3.
- Einbau der Probe in ein Röntgendiffraktometer, vergl. Bild 9.3.
- Phasenanalyse: Die integralen Intensitäten von Interferenzprofilen einer Phase (vgl. Abschn. 9.1.4) sind den Volumenanteilen der Phasen in den bestrahlten Bereichen proportional. Weisen die in einem Werkstoff vorliegenden Phasen unterschiedliche Gitterstrukturen und hinreichend große Volumenanteile auf, so erlaubt ein Vergleich der gemessenen Integralintensitäten eine quantitative Ermittlung der einzelnen Phasenanteile. Die Bestimmung von Integralintensitäten zeigt Bild 9.5.

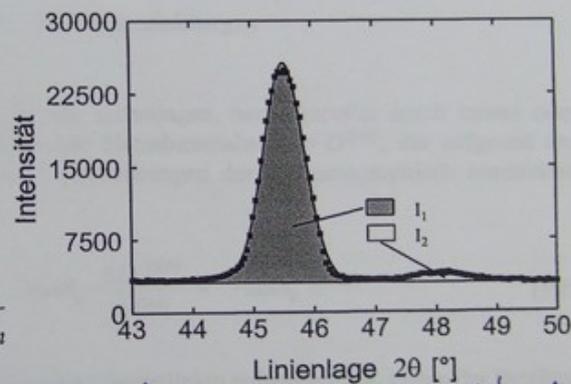


Bild 9.5: Bestimmung von Integralintensitäten zur röntgenographischen Phasenanalyse

*Wie lässt sich Eigenspannung im Material messen?*

### 9.1.6 Röntgenographische Spannungsanalyse (RSA)

**Aufgabenstellung:** Bestimmung von Spannungen, insbesondere Eigenspannungen, in Proben und Bauteilen aus kristallinen Werkstoffen.

**Lösung:** Analyse der durch die Einwirkung von Spannungen bzw. Eigenspannungen veränderten Gitterebenenabstände.

**Arbeitsschritte:**

- Probenahme: Wenn immer möglich, wird die ganze Probe bzw. das ganze Bauteil geprüft. Grund: Spannungs- und Eigenspannungszustände werden bei Eingriffen in die Proben bzw. Bauteilgeometrie in der Regel verändert.
- Probenpräparation: Erfolgt wie in Abschn. 9.1.3.
- Einbau der Probe bzw. des Bauteils in ein Röntgendiffraktometer, vergl. Bild 9.3.
- Spannungsanalyse bzw. Eigenspannungsanalyse: Bei der RSA erfolgen die Gitterdehnungsmessungen über atomare Längen. Bild 9.6 veranschaulicht den Unterschied zwischen

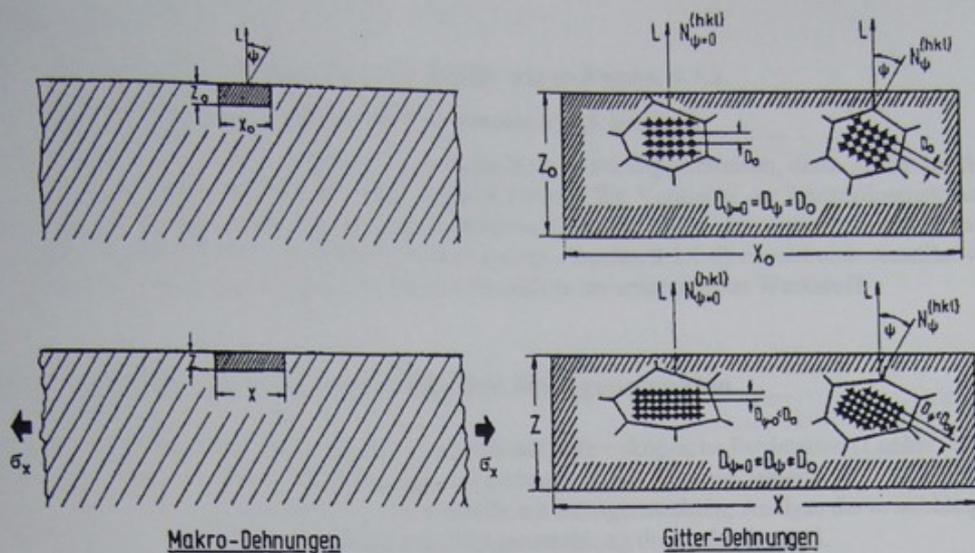


Bild 9.6: Veranschaulichung von Mikro- und Makrodehnungen

Mikro- und Makrodehnungen. Elastische Dehnungen, hervorgerufen durch innere oder äußere Kräfte führen zu Änderungen der Netzebenenabstände  $D^{(hkl)}$ , die aufgrund der Bragg'schen Beziehung (Gl. 9.4) zu Verschiebungen der röntgenographisch ermittelten Linienlagen

$$\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_0 = -\tan\theta_0 \frac{\Delta D^{(hkl)}}{D^{(hkl)}} = -\tan\theta_0 \epsilon^{(hkl)} \quad (9.6)$$

führen. Zur Gitterdehnungsmessung werden Interferenzlinien aufgenommen, indem der Detektor (vergl. Bild 9.3) in Schritten von  $\Delta\theta$ , die Probe in Schritten von  $2\theta/\theta$  - Achse gedreht und die unter dem jeweiligen Winkel abgebeugte Intensität registriert werden. Zur Spannungsermittlung werden zahlreiche Interferenzlinien von Gitterebenen unter Variation des Azimutwinkels  $\varphi$  und des Distanzwinkels  $\psi$  aufgenommen. Aus den unter möglichst vielen Distanzwinkeln  $\psi$  ermittelten Dehnungen lassen sich mit Hilfe des verallgemeinerten Hooke'schen Gesetzes Spannungen berechnen.

### 9.1.7 Röntgenographische Texturanalyse

**Aufgabenstellung:** Bestimmung der Orientierungsverteilung von Kristalliten (Körner) eines vielkristallinen Werkstoffs. Analyse einer gegebenenfalls vorhandenen Textur (= Abweichung von statistisch regelloser Orientierungsverteilung).

**Lösung:** Messung der Integralintensitäten einer Gitterebene  $\{hkl\}$  unter verschiedenen Orientierungen der Probennormale zur Einfallsebene des Röntgendiffraktometers.

Arbeitsschritte:

- Probenahme und Probenpräparation: Erfolgt wie in Abschn. 9.1.3.
- Einbau der Probe in ein Röntgendiffraktometer, vergl. Bild 9.3.
- Texturanalyse: Je mehr Körner eine bestimmte Orientierung aufweisen, desto größer ist die abgebeugte Röntgenintensität unter dieser Richtung. Ein Vergleich der Integralintensitäten einer Gitterebene  $\{hkl\}$  unter verschiedenen Orientierungen der Probenormalen zur Einfallsebene des Röntgendiffraktometers (vergl. Abschn. 9.1.1 d) erlaubt eine quantitative Analyse der Orientierungsverteilung der Kristallite im untersuchten Werkstoff.

### 9.1.8 Grobstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen

Aufgabenstellung: Überprüfung eines Bauteils auf makroskopische Fehlstellen (Lunker, Einschlüsse, Seigerungen, Gasblasen, Risse, Fügefehler).

Lösung: Durchstrahlung des Bauteils mit Röntgenstrahlen, Analyse der ortsabhängigen Schwächung der Röntgenstrahlung durch das Bauteil.

Arbeitsschritte:

- Einbau des Bauteils in eine abgeschirmte Kammer
  - ➔ Verhinderung des Austritts von Röntgenstrahlung in die Umgebung.
- Durchstrahlung des Bauteils mit Röntgenstrahlung hinreichend großer Intensität.
- Registrierung der durch das Bauteil gelangten Strahlung mit Hilfe eines geeigneten (z.B. röntgenempfindlicher Film).
- Analyse der Intensitätsverteilung. Die makroskopischen Fehlstellen lassen sich nachweisen, wenn diese lokal eine gegenüber dem ungestörten Werkstoff veränderte Strahlungsschwächung bewirken (vergl. Abschn. 9.1.1 b). Dies ist beispielsweise für Hohlräume gegeben. In diesem Fall beträgt die Nachweisgrenze etwa 1 % der durchstrahlten Dicke. Bild 9.7 zeigt das Prinzip eines röntgenographischen Fehlernachweises. Die unterschiedlichen Intensitäten führen zu unterschiedlichen Schwärzungen auf dem Röntgenfilm.

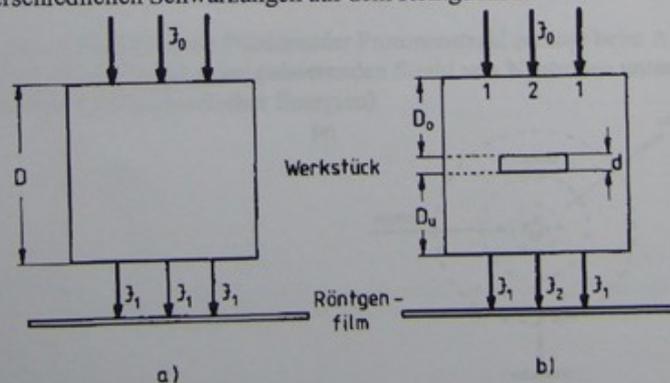


Bild 9.7: Prinzip eines röntgenographischen Fehlernachweises

Verwandt zur Grobstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen ist die Durchstrahlungsprüfung mit  $\gamma$ -Strahlen, die die Prüfung größerer Wanddicken erlaubt. Hierauf wird in Abschn. 9.3 eingegangen.

## 9.2 Neutronographische Methoden

### 9.2.1 Einführung

Untersuchungen mit Neutronenstrahlen setzen die Verfügbarkeit einer hinreichend leistungsstarken Neutronenquelle voraus und sind daher an Großforschungseinrichtungen gebunden. Werkstoffkundliche Untersuchungen mit Neutronenstrahlen beschränken sich auf Fälle, in denen mit alternativen Verfahren (z.B. mit Röntgenstrahlen) nicht oder nur mit starker Einschränkung gearbeitet werden kann. Besondere Vorteile haben Neutronenstrahlen bei der Analyse von

- Strukturen, die Atome bzw. Ionen von leichten Elementen enthalten, da sie mit diesen in relativ starke Wechselwirkung treten (im Gegensatz zu Röntgenstrahlen).
- Bauteilen mit größeren zu durchstrahlenden Abmessungen, da ihre Schwächung durch Materie im allgemeinen deutlich geringer ist als die von Röntgen- oder Elektronenstrahlen.

#### a) Erzeugung von Neutronenstrahlen

Die beiden wesentlichen Neutronenquellen sind:

- Kernreaktoren (Forschungsreaktoren)
  - ➔ Reaktoren geringer Leistung, in denen freie Neutronen meist durch Spaltung von angereichertem Uran erzeugt werden
- Spallationsquellen
  - ➔ liefern freie Neutronen durch Kernzertrümmerungen (Spallation) durch Beschuß von Schwermetallen (z.B. Blei, Uran, Wolfram) mit hochbeschleunigten Teilchen (z.B. Protonen, Elektronen) (vergl. Bild 9.8)

In beiden Fällen realisierbar:

- kontinuierliche Strahlquelle (Beispiel: Kernreaktor liefert monochromatischen Strahl von Neutronen, d.h. alle Neutronen besitzen gleiche Geschwindigkeit bzw. Energie)
- Pulsierende Strahlquelle (Beispiel: Pulsierender Protonenstrahl erzeugt beim Auftreffen auf ein Uran- oder Wolfram-Target einen pulsierenden Strahl von Neutronen unterschiedlicher Geschwindigkeit und unterschiedlicher Energien)

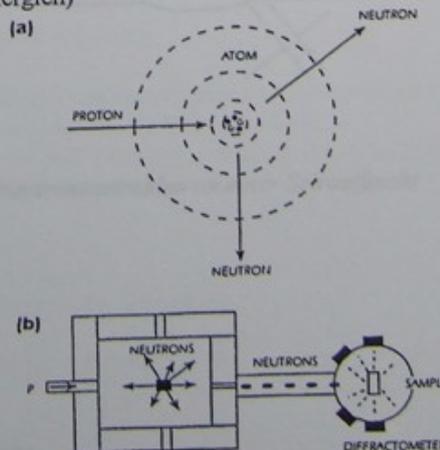


Bild 9.8: Neutronenquelle.  
a): Erzeugung von Neutronen durch Kernspaltung  
b): Einschleusung von Neutronen in ein Diffraktometer

## b) Thermische Neutronen

Die bei der Kernspaltung entstehenden Neutronen besitzen hohe Teilchenenergien (bis zu 10 MeV) und daher extrem kleine De Broglie-Wellenlängen ("schnelle Neutronen"). Sie sind für werkstoffkundliche Untersuchungen ungeeignet. Sie werden daher durch vielfache Stöße in sogenannten Moderatormaterialien (z.B. Wasser, Graphit, Beryllium) abgebremst und ihre Energie auf Werte verringert, die etwa die Atome des Moderatormaterials aufgrund der Wärmebewegung besitzen. Man spricht von "thermischen Neutronen".

## c) Schwächung von Neutronenstrahlen durch Materie

Es gilt der in Abschn. 9.1.1 b) gegebene Zusammenhang, wobei der Schwächungskoeffizient wesentlich kleiner ist als bei Röntgenstrahlen.

## 9.2.2 Neutronen-Diffraktometrie

Die in Abschn. 9.1.4 bis 9.1.7 behandelten Untersuchungsmethoden können grundsätzlich statt mit Röntgenstrahlung auch mit Neutronenstrahlung durchgeführt werden, wobei bezüglich der Gerätetechnik und Details der Versuchsdurchführung und -auswertung erhebliche Unterschiede bestehen. Ein wesentlicher Vorteil ist dabei stets die Meßmöglichkeit in größerer Proben- bzw. Bauteiltiefe.

Beispiel: Eigenspannungsmessung im Bauteilinnern nahe einer Schweißnaht in einer dickwandigen Schweißkonstruktion (vergl. Bild 9.9;  $\varphi$  Beugungswinkel,  $Q$  Richtung der Dehnungsmessung)

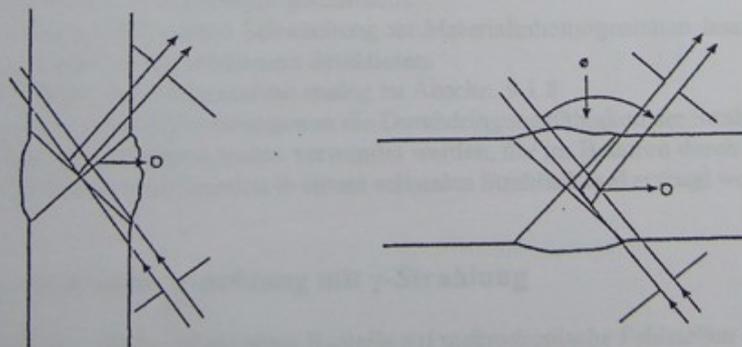


Bild 9.9: Eigenspannungsmessung mit Neutronenstrahlen an einer Schweißnaht

### 9.2.3 Neutronen-Durchstrahlungsprüfung

Analog zu Abschn. 9.1.8 lassen sich Durchstrahlungsprüfungen mit Neutronenstrahlen durchführen. Neben der Fehleranalyse sind dabei wichtig:

- Sichtbarmachung von Materialien wie Hochpolymere, insbesondere Gummi, Klebstoffe usw., da ein Neutronenstrahl umso stärker geschwächt wird, je leichter die Atome der Materie sind (im Gegensatz zu Röntgenstrahlen).
- Inspektion radioaktiver Materialien, da mittels Neutronenstrahlen Isotope unterschieden werden können.

## 9.3 Prüfung mit radioaktiver Strahlung

### 9.3.1 Einführung

Während Röntgenstrahlen durch Anregung von Elektronenübergängen in der Atomhülle von Elementen erzeugt werden, entstehen  $\gamma$ -Strahlen durch Umwandlungsprozesse im Atomkern. Außer in der Art ihrer Entstehung besteht in physikalischer Hinsicht zwischen Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlung kein Unterschied.

Aber: Die Emission von  $\gamma$ -Strahlen kann nicht wie die Emission von Röntgenstrahlung einfach unterbrochen werden.

➔ Der Umgang mit  $\gamma$ -Strahlung ist mit besonderen Sicherheitsmaßnahmen verbunden.

Die  $\gamma$ -Strahlung wird wie die Röntgenstrahlung beim Auftreffen auf Materie absorbiert, reflektiert, gestreut und beim Durchdringen geschwächt.

Durch die unterschiedlich starke Schwächung an Materialinhomogenitäten lassen sich beim Durchstrahlen Fehler im Materialinnern detektieren.

➔ Möglichkeit zur Fehleranalyse analog zu Abschn. 9.1.8.

Werden besonders hohe Anforderungen an die Durchdringungsfähigkeit der Strahlung gestellt, so müssen ultraharte Röntgenquanten verwendet werden, die im Betatron durch Aufprall von Elektronen auf Schwermetallanoden in einem schmalen Strahlenkegel erzeugt werden.

### 9.3.2 Durchstrahlungsprüfung mit $\gamma$ -Strahlung

Aufgabenstellung: Überprüfung eines Bauteils auf makroskopische Fehlstellen (Lunker, Einschlüsse, Seigerungen, Gasblasen, Risse, Fügefehler).

Lösung: Durchstrahlung des Bauteils mit  $\gamma$ -Strahlen, Analyse der ortsabhängigen Schwächung der  $\gamma$ -Strahlung durch das Bauteil.

Arbeitsschritte:

- Einbau des Bauteils in eine abgeschirmte Kammer
  - ➔ Verhinderung des Austritts von  $\gamma$ -Strahlung in die Umgebung.
- Durchstrahlung des Bauteils mit  $\gamma$ -Strahlung hinreichend großer Intensität.

- Registrierung der durch das Bauteil gelangten Strahlung mit Hilfe eines geeigneten Detektors (meist  $\gamma$ -empfindlicher Film).
- Analyse der Intensitätsverteilung. Die makroskopischen Fehlstellen lassen sich nachweisen, wenn diese lokal eine gegenüber dem ungestörten Werkstoff veränderte Strahlungsschwächung bewirken (vergl. Abschn. 9.1.1 b).

Bild 9.10 zeigt schematisch den Versuchsaufbau bei der Prüfung einer Schweißnaht. Die technische Durchstrahlungsprüfung unterscheidet sich so im Prinzip kaum von der röntgenologischen Untersuchung in der Humanmedizin. Vom dreidimensionalen Dichtezustand des Prüfobjekts wird ein zweidimensionales Schattenbild erzeugt. Befinden sich Abweichungen in der Dichte des Objektivolumens, so gelangt an Stellen, wo Hohlräume oder Materialfehler vorliegen, mehr Strahlung auf den Empfänger. Um Filmaufnahmen einwandfrei beurteilen zu können, müssen dem Prüfer alle Einflußfaktoren auf die Bildgüte bekannt sein. Bild 9.11 zeigt in einer Übersicht, wie Strahlungsrelief und Filmqualität die Bildgüte beeinflussen. Viele der Einflußfaktoren sind analog auch bei photographischen Aufnahmen mit Tageslicht gegeben. Der Kontrast ist definiert als das Verhältnis der Intensitätsdifferenz zum Mittelwert der Intensitäten  $I_1$  (hinter dem fehlerhaften oder dünnerem Material) und  $I_2$  (hinter dem fehlerfreien oder dickerem Material). Kontrastvergrößernd wirken z.B. große Dickenunterschiede der Probe, weiche Strahlung und Fehler im Materialinnern nach Größe und Anordnung. In Bild 9.10 rechts ist die Intensitätsverteilung nach Durchstrahlen einer fehlerhaften Schweißverbindung skizziert. Bei dicken Bauteilen sprechen bei praktischen Anwendungen oft wirtschaftliche Gründe gegen

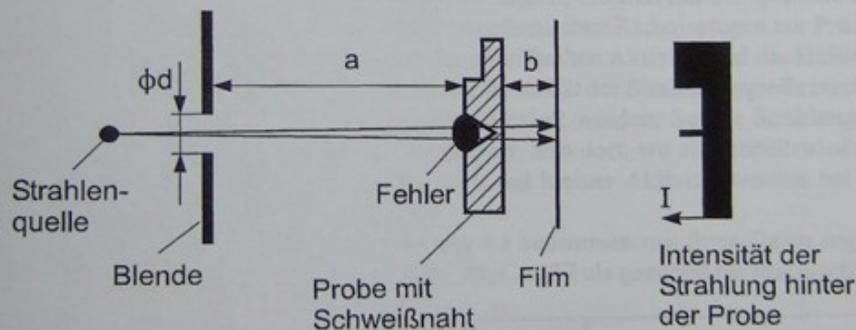


Bild 9.10: Prinzip der Durchstrahlungsprüfung

die notwendige lange Belichtungszeit mit kontrastvergrößernder, weicher Strahlung. Für die Bildschärfe sind u.a. die geometrischen Anordnungen, wie der Abstand Strahler zu Probe ( $a$  in Bild 9.10) und Probe zu Film ( $b$  in Bild 9.10) und die Blendenöffnung ( $\phi d$  in Bild 9.10) maßgeblich. Wird z.B. ein Strahler mit kleiner Aktivität verwendet, zur Prüfung aber eine hohe Intensität verlangt, so ist die Blende groß zu wählen. Mit großem Blendendurchmesser steigt aber die geometrische Unschärfe der Aufnahme, die sich errechnet als Produkt von Blendendurchmesser  $d$  und Abstand Film-Fehler ( $b$ ), dividiert durch den Abstand  $a$  der Strahlenquelle zum Fehler (zur Probe).

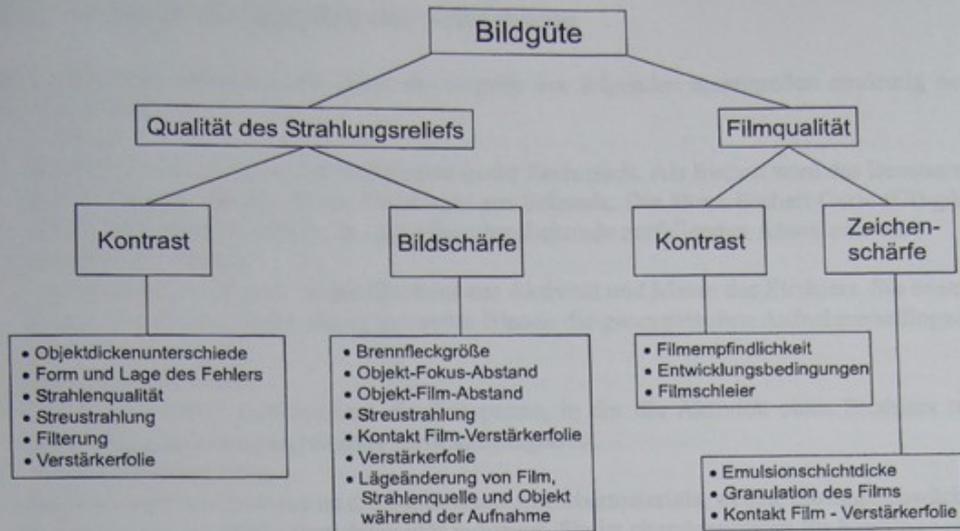


Bild 9.11: Einflußgrößen auf die Bildgüte

### 9.3.3 Auswahl der Radioisotope

Die für die Grobstrukturprüfung geeigneten natürlichen Strahler Radium und Mesothor werden aufgrund hoher Anschaffungskosten und Quantenenergien, die sich nur für spezielle Untersuchungen eignen, kaum eingesetzt. Die Auswahl von künstlichen Radioisotopen zur Prüfung von Metallgegenständen erfolgt nach der Energie, der spezifischen Aktivität und der Halbwertszeit der Strahlung. Bei kurzer Halbwertszeit nimmt die Intensität der Strahlungsquelle rasch ab und die Strahlenquelle muß nach kurzer Zeit wieder aktiviert werden. Solche Strahlungsquellen werden daher nur ortsfest, in der Nähe von Reaktoren, also dort, wo sie schnell wieder aufgefrischt werden können, eingesetzt. Bei Präparaten mit kleiner Aktivität werden bei gleicher Intensität große Volumina des Isotops benötigt.

Für technische Zwecke haben sich die in Tabelle 9.1 zusammen mit ihren Daten angeführten künstlich erzeugten Isotope Co-60, Ir-192, Tm-170, Cs-137 als geeignet herausgestellt.

	Kobalt	Iridium	Thulium	Cäsium
Isotop	60	192	170	137
Halbwertszeit	5.3 Jahre	75 Tage	130 Tage	33 Jahre
Chem. Form	Co	Ir	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CsCl
Energ. [MeV]	1.17 u. 1.33	0.31	0.084	0.66
Spez. Aktivität [Ci/g]	50	350	1000	25
Wanddicke [mm]				
Eisen	50 ... 150	12.5 ... 62.5	2.5 ... 12.5	25 ... 100
Leichtmetall	150 ... 400	37.5 ... 175	7.5 ... 37.5	75 ... 300

Tabelle 9.1: Einige Daten von Strahlungsquellen für die Materialprüfung.

### 9.3.4 Wichtige Kenngrößen der $\gamma$ -Strahlung

Jeder radioaktive Strahler kann durch die Angabe der folgenden Kenngrößen eindeutig beschrieben werden:

1. Aktivität

Die Aktivität ist die Zahl der Zerfallsakte in der Zeiteinheit. Als Einheit wird das Becquerel (Bq) verwendet. Ein Bq ist ein Zerfallsakt pro Sekunde. Die ältere Einheit Curie (Ci) gibt mit  $3.7 \cdot 10^{10}$  Bq die Zahl der in 1g Radium pro Sekunde zerfallenden Atomkerne an.

2. Spezifische Aktivität

Die spezifische Aktivität ist der Quotient aus Aktivität und Masse des Strahlers. Sie beeinflusst durch die Wechselwirkung Intensität-Blende die geometrischen Aufnahmebedingungen.

3. Halbwertszeit (HWS)

Die Halbwertszeit kennzeichnet die Zeitspanne, in der die Aktivität eines Strahlers auf die Hälfte seines Ausgangswertes zurückgegangen ist.

4. Halbwertsschichtdicke

Die Halbwertsschichtdicke ist die Dicke eines Absorbermaterials, welche die ungeschwächte Strahlung auf die Hälfte ihrer Intensität reduziert. Sie ist charakteristisch für Strahlung und Absorbermaterial. Die Halbwertsschichtdicken einiger Metalle sind für verschiedene Energien durchdringender  $\gamma$ -Strahlung in Tabelle 9.2 eingetragen. Die Schwächung von  $\gamma$ -Strahlung, die Materie geradlinig durchdringt, ist eine Funktion des Flächengewichts des Absorbers, also ein Produkt aus Dicke und Dichte des Objektes und erfolgt exponentiell. Leichtmetalle und Kunststoffe mit geringer Dichte werden als leicht durchstrahlbare Stoffe bezeichnet. Elemente wie Blei, Wolfram oder Uran mit hoher Dichte gelten als schwer durchstrahlbare Stoffe und werden zum Schutz vor Strahlung eingesetzt.

5. Energie

Die Energie der emittierten Gammastrahlen ist gleich dem Energieunterschied zwischen angeregtem und einem metastabilen Zwischen- bzw. dem Grundzustand. Sie wird in der Einheit Elektronenvolt (eV) angegeben. Finden Übergänge von mehreren Energieniveaus statt, so besteht auch die Strahlung aus mehreren, diskreten Energiewerten. Der angegebene Wert ist dann oft ein Mittelwert der einzelnen Komponenten.

6. Dosisleistung

Die Dosisleistung gibt die Anzahl der in einem kg einer Substanz erzeugten Ionenpaare (Dosis, Einheit Röntgen (R)) pro Zeiteinheit an. Durch Multiplikation der Dosis mit der Ionisierungsenergie der Substanz erhält man die Energiedosis. Im Falle von  $\gamma$ -Strahlung stimmt die Energiedosis mit dem für die Beschreibung der biologischen Wirkung von Strahlung wichtigen Dosisäquivalent mit der Einheit Sievert (Sv) überein.

Metall	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	HWS [mm] bei 0.2 MeV	HWS [mm] bei 1 MeV	HWS [mm] bei 2 MeV
Aluminium	2.7	21.5	34.5	54
Eisen	7.85	6	15	21
Blei	11.4	0.75	9	12.5
Wolfram	19.3	0.5	6	8.4
Uran	18.3	0.3	4.5	7.2

Tabelle 9.2: Halbwertsschichtdicken einiger Metalle.

### 9.3.5 Herstellung und Zerfall der Strahler

Die radioaktiven Isotope Co-60 und Ir-192 werden im Reaktor durch Neutronenbeschuss von Co-59 und Ir-191 erzeugt. Cs-137 fällt als radioaktives Spaltprodukt bei der Uranspaltung an. Alle 3 Isotope gehen durch  $\beta$ -Zerfall unter gleichzeitiger Aussendung von  $\gamma$ -Strahlung von angeregten Zuständen in den Grundzustand über. Die energetischen Zustände des Atomkerns lassen sich ähnlich wie die der Atomhülle durch ein Schalenmodell mit diskreten Energiezuständen beschreiben. Beim Übergang eines höherenergetischen Zustandes in einen niedrigerenergetischen werden  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung frei. Die Strahlungsarten haben in der aufgezählten Reihenfolge abnehmendes Ionisierungsvermögen und zunehmende Reichweite (Durchdringungsfähigkeit). Für die Durchstrahlungsprüfung kommt daher nur  $\gamma$ -Strahlung in Frage. Co-60 zerfällt über einen metastabilen Zwischenzustand in Ni-60 und emittiert die harte  $\gamma$ -Strahlung mit den Energien 1.17 und 1.33 MeV. Cs-137 emittiert monoenergetische Strahlung und zerfällt direkt in Ba-137. Der radioaktive Zerfall des Ir-192 erfolgt über insgesamt 5 Energieniveaus. Die Strahlung beinhaltet somit 5 Energiekomponenten und setzt sich aus 5 Wellenlängen zusammen.

### 9.3.6 Einsatz der künstlichen Isotope zur Grobstrukturprüfung

Die am meisten verbreitete künstliche Strahlungsquelle ist Co-60. Sie wird zur Prüfung von Stahlbauteilen mit Wanddicken von 50 bis zu 150 mm eingesetzt. Bei Wanddicken unter 50 mm ist die Bildgüte unbefriedigend. Für kleinere Wandstärken besser geeignet sind Ir-192 oder Cs-137, denn die Fehlererkennbarkeit steigt. Ir-192 wird außerdem serienmäßig zur Prüfung von Leichtmetallkolben bis zu 400 mm Durchmesser eingesetzt. Das Isotop Tm-170 wird besonders zur Prüfung von Leichtmetallgußstücken, Mg-Zr-Legierungen und bei kleinen Stahlwanddicken eingesetzt.

Aus Wirtschaftlichkeitsgründen werden Prüfungen mit  $\gamma$ -Strahlung bevorzugt an schwer zugänglichen Stellen wie z.B. im Rohrleitungsbau eingesetzt. Bei kleinen Wandstärken sinkt im Vergleich zur weicheren Röntgenstrahlung die Bildgüte durch Kontrastverlust. Bei sehr unterschiedlichen Wandstärken hat die härtere  $\gamma$ -Strahlung aber einen natürlichen Kontrastausgleich zur Folge, wodurch eine gleichmäßigere Beurteilung möglich wird. Sie eignet sich deshalb hervorragend zur Prüfung von Nietverbindungen. Unter den Nietköpfen auftretende Stegrisse wären mit Röntgenaufnahmen nicht mehr beurteilbar. Vorteilhaft wird die Prüfung mit  $\gamma$ -Strahlung bei sehr dickwandigen, rotationssymmetrischen Gußteilen zur Wandstärkenkontrolle und zum Nachweis von Lunkern oder porösen Zonen eingesetzt.

In DIN 54 111 werden Strahlungsenergien in Abhängigkeit von der Werkstückdicke empfohlen. Je härter und durchdringungsfähiger die Strahlung, desto größer wird der apparative Aufwand, vor allem im Bezug auf den Strahlenschutz. Gleichzeitig sinkt die Flexibilität beim Einsatz an wechselnden Untersuchungsorten.

# 10 Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

Aufgabe der zerstörungsfreien Prüfung ist der Nachweis von Fehlern, die den Verwendungszweck eines Bauteils beeinträchtigen. Die Verwendbarkeit wird durch die Prüfung nicht beeinträchtigt, da keine Probenentnahme erfolgt. Das Bauteil wird nicht zerstört.

Vor jeder Prüfung muß geklärt sein:

- Welche Fehlerarten sind im Bauteil möglich?
- Welche Fehler sind unzulässig für den vorgesehenen Verwendungszweck?
- Welches Risiko ist mit einem Bauteilversagen verbunden?
- Welche Prüftechnik ist für den Nachweis unzulässiger Fehler zuverlässig geeignet?

Die Abklärung erfolgt durch Fachleute aus verschiedenen Bereichen. Sie müssen

- mit den Werkstoffen und Herstellverfahren vertraut sein, also die Wahrscheinlichkeit von herstellungstypischen Fehlern abschätzen können,
- die auf das Bauteil einwirkenden Beanspruchungen kennen und dementsprechend festlegen, welche Fehler unzulässig sind,
- die Auswirkungen eines Bauteilversagens abschätzen und entsprechende Sicherheitszuschläge ermitteln,
- die Möglichkeiten und Grenzen der zerstörungsfreien Verfahren kennen, um das jeweils geeignete Verfahren auswählen zu können.

Damit ist die zerstörungsfreie Prüfung auf Informationen aus verschiedenen Fachgebieten angewiesen.

## 10.1 Ultraschallverfahren

### 10.1.1 Einführung

Schallwellen sind elastische Wellen, die sich aus Schwingungen einzelner Elementarteilchen aufbauen und sich daher in allen Medien (Gase, Flüssigkeiten und Festkörper) ausbreiten können. Während sich in Festkörpern verschiedene Wellenarten - Longitudinalwellen, Transversalwellen und Kombinationen aus beiden - ausbilden können, pflanzen sich in Gasen und Flüssigkeiten nur Longitudinalwellen fort, da in diesen Medien die für Transversalwellen notwendigen Schubkräfte nicht übertragen werden können (Bild 10.1).

Die verschiedenen Wellenarten können wiederum in unterschiedlichen Wellenformen auftreten z. B. Plattenwellen (Lamb-Wellen) in Platten mit Dicken im Bereich der Wellenlänge und an den Grenzflächen von Festkörpern zu gasförmigen oder flüssigen Medien Oberflächenwellen (Rayleighwellen), die bis zur Tiefe einer Wellenlänge wirksam sind.

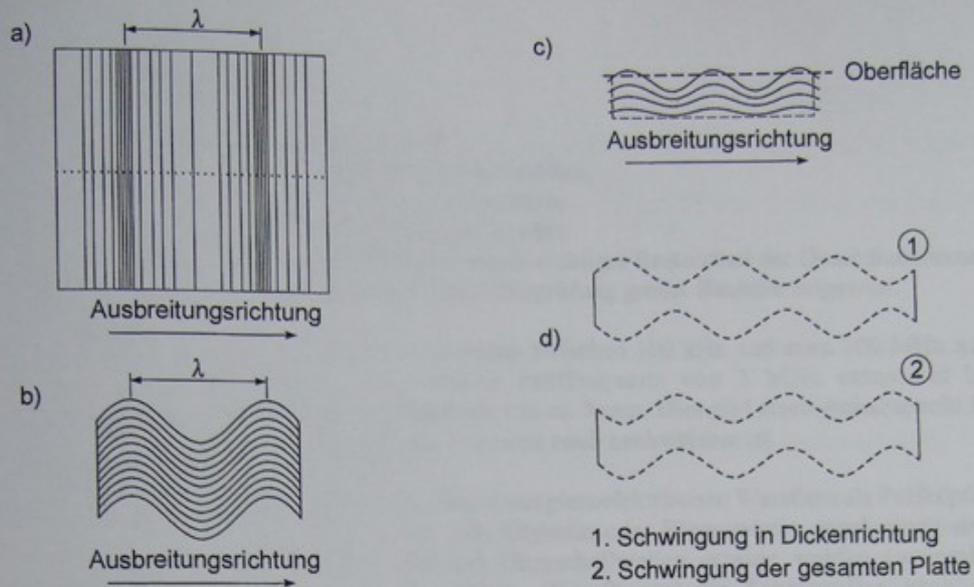


Bild 10.1: a) Longitudinalwelle, b) Transversalwelle, c) Rayleigh-Welle, d) Lamb-Wellen

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Schallwelle in einem Festkörper (vergl. Beispiele in Tab. 10.1) ist eine Materialkonstante und wird von der Wellenart sowie von der Dichte und den elastischen Eigenschaften des Materials festgelegt, hängt aber nicht von der Frequenz der Welle und den Abmessungen des Festkörpers ab:

$$c_{\text{long}} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (10.1)$$

$$c_{\text{trans}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (10.2)$$

Stoff	$c_{\text{Long}} [10^3 \text{ ms}^{-1}]$	$c_{\text{Trans}} [10^3 \text{ ms}^{-1}]$
Wasser	1,48	-
Stahl	5,90	3,23
Aluminium	6,32	3,13
Plexiglas	2,73	1,47

Tab. 10.1: Schallgeschwindigkeiten ausgewählter Stoffe

Viele Werkstoffe verhalten sich akustisch anisotrop (z. B. Verbundwerkstoffe)  
 ➔ Schallwellen breiten sich in unterschiedlichen Raumrichtungen unterschiedlich schnell aus.

Das Frequenzgebiet oberhalb von 20 kHz wird als Ultraschall bezeichnet. Die untere Grenze der hörbaren Frequenzen liegt bei 16 Hz, die obere bei 10 kHz für ältere und 20 kHz für jüngere Menschen. Die Ultraschallausbreitung wird wie die Ausbreitung des Lichts von Absorptions-, Beugungs-, Reflexions- und Brechungserscheinungen begleitet.

## 10.1.2 Prüfmethode

Mit dem Ultraschallprüfverfahren können

- zerstörungsfrei Wanddicken ermittelt werden,
- Schweißnähte auf Fehler überprüft werden,
- Lunker, Risse und Poren lokalisiert werden.

Die zerstörungsfreie Ultraschallprüfung ist somit wichtiger Bestandteil der Qualitätssicherung und wird vielfach auch zur intervallmäßigen Überprüfung großer Bauteile eingesetzt.

Bei der Werkstoffprüfung kommen Frequenzen zwischen 100 kHz und etwa 10 MHz zum Einsatz. Der am häufigsten verwendeten Prüffrequenz von 2 MHz entspricht bei Longitudinalwellen in Stahl eine Wellenlänge von ca. 3 mm. Dies gibt einen Anhaltspunkt für die Größe einer Fehlstelle, die mit dieser Frequenz noch nachweisbar ist.

Die konventionelle Ultraschallprüfung arbeitet mit piezoelektrischen Wandlern als Prüfköpfen, welche an die Probe über Medien wie z.B. Glycerin oder Bienenwachs angekoppelt sind: Während in dem einen Wandler (Sender) Ultraschallwellen erzeugt werden (reziproker piezoelektrischer Effekt), nimmt der zweite (Empfänger) die Schallwellen nach der Wechselwirkung mit der Probe auf. Es gibt auch Prüfköpfe, die beides kombinieren (vergl. Bild 10.2).

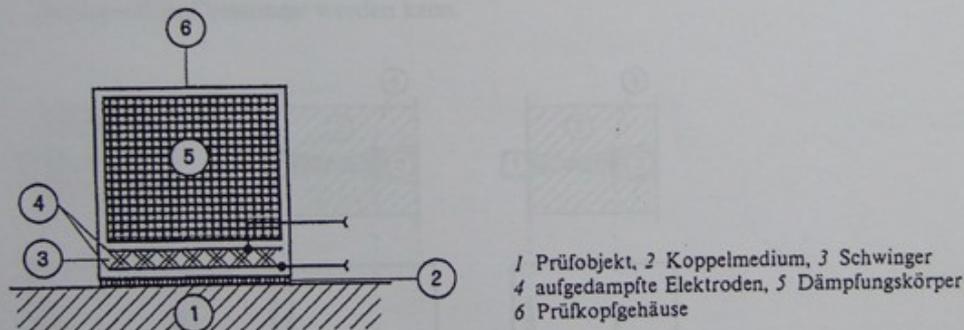


Bild 10.2: Schematischer Aufbau eines Senkrechtprüfkopfes

Die unterschiedlichen Prüfmethode lassen sich wie folgt einteilen:

- Impulsechoverfahren
- Durchschallungsverfahren (Schattenverfahren)
- Laufzeitverfahren
- Bild- und Rekonstruktionsverfahren
- Schallemissionsanalyse (SEA, engl. AE = acoustic emission).

### 10.1.3 Impuls-Echo-Verfahren

**Aufgabenstellung:** Überprüfung eines Bauteils hinsichtlich Existenz von Fehlern wie Risse, Poren oder Lunker.

**Lösung:** Erzeugung von Ultraschallimpulsen im Bauteil. Analyse der Impuls-Echos.

**Arbeitsschritte:**

- Anbringen eines geeigneten Prüfkopfes über ein entsprechendes Koppelmedium an das Bauteil.
- Abrasterung der interessierenden Bauteilbereiche durch Verfahren des Prüfkopfes und Aussendung von Ultraschallimpulsen.
- Analyse der Impuls-Echos: Die vom Sendeprüfkopf ausgesendeten Ultraschallimpulse werden an der Rückwand des Werkstücks (Rückwandecho) oder an Inhomogenitäten im Werkstoff (Fehlerecho) reflektiert und die reflektierten Impulse vom auf Empfang umgeschalteten Prüfkopf aufgenommen (Bild 10.3). Meßgrößen dieses Verfahrens sind die Amplitude des Fehlerechos ("Größe" des Fehlers) und die Impulslaufzeit, aus der bei bekannter Werkstückdicke der Abstand der den Schall reflektierenden Fehlerstelle vom Sendeprüfkopf bestimmt werden kann.

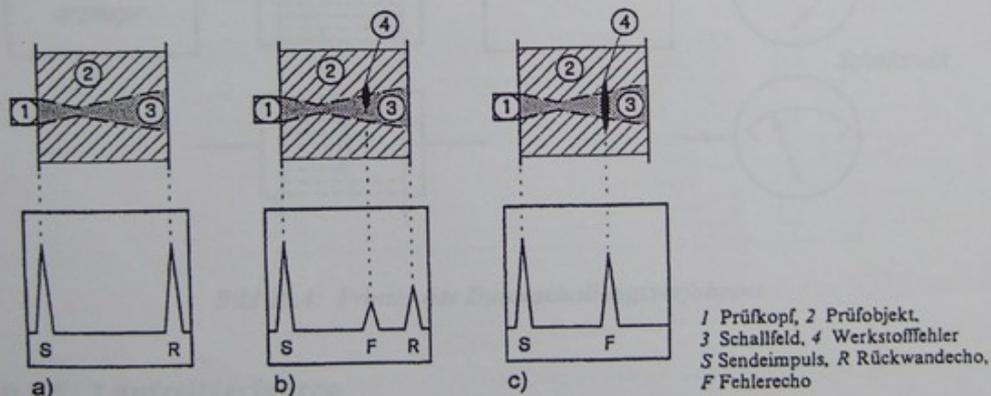


Bild 10.3: Prinzipskizze des Impulsechoverfahrens

### 10.1.4 Durchschallungsverfahren

**Aufgabenstellung:** Überprüfung eines Bauteils hinsichtlich Existenz von Fehlern wie Risse, Poren oder Lunker.

**Lösung:** Durchschallung des Bauteils mit Dauerschall oder Impulsschall. Analyse der durch das Bauteil gehenden Schallintensität.

**Arbeitsschritte:**

- Anbringen von geeigneten Sender- und Empfängerprüfköpfen auf gegenüberliegenden

Seiten des Bauteils.

- Abrasterung der interessierenden Bauteilbereiche durch Verfahren von Sender- und Empfängerprüfkopf und Aussendung von Ultraschallimpulsen oder Ultradauerschall.
- Analyse des Empfangssignals: Im Kontrast zum Impulsechoverfahren wertet man beim Durchschallungs- oder Schattenverfahren nicht den reflektierten Schallanteil aus, sondern der Empfängerprüfkopf befindet sich an der anderen Seite des Werkstücks und registriert die durchgehende Schallintensität, die durch Reflexion an Materialfehlern geschwächt wird (Bild 10.4).

Die Tiefe der Fehlerstelle im Werkstück kann nicht bestimmt werden. Bei diesem Verfahren kann sowohl mit Dauerschall als auch mit Impulsschall gearbeitet werden, da Sender und Empfänger elektrisch vollkommen unabhängig voneinander sind.

Hauptanwendungsgebiet sind plattenförmige Prüfobjekte mit flächenhaften, parallel zu den Oberflächen ausgedehnten Fehlern.

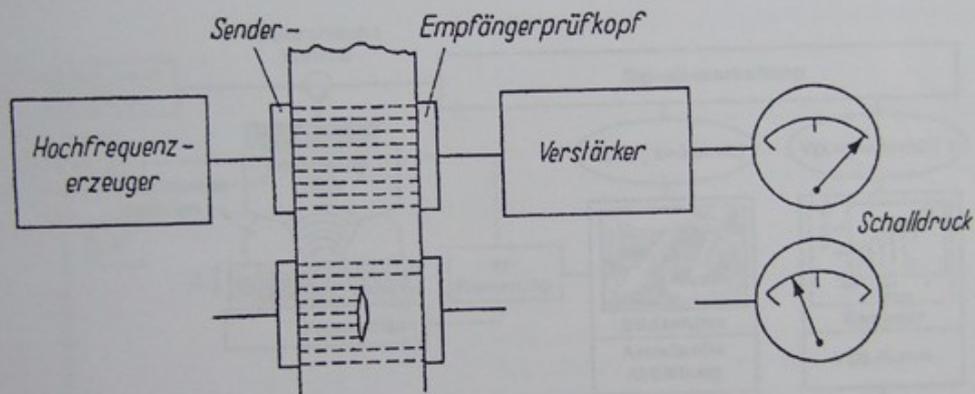


Bild 10.4: Prinzip des Durchschallungsverfahrens

### 10.1.5 Laufzeitverfahren

Unter Laufzeitverfahren faßt man in der Ultraschallprüfung alle Verfahren zusammen, bei denen lediglich die Laufzeit des Schalls gemessen und ausgewertet wird, nicht aber die Schalldruckamplitude.

Eingesetzt werden Laufzeitverfahren in der Bestimmung von Wanddicken (bei bekannter Schallgeschwindigkeit) und Schallgeschwindigkeiten (bei bekannten Proben- oder Bauteilabmessungen). Aus den experimentell bestimmten Schallgeschwindigkeiten können die Elastizitätskonstanten  $G$  ( $c_{\text{Trans}}$ ),  $E$  und  $\nu$  ( $c_{\text{Long}}$ ) berechnet werden (vergl. Abschn. 10.1.1).

## 10.1.6 Bild- und Rekonstruktionsverfahren

Detektion und Ortung eines Materialfehlers können mit oben beschriebenen Verfahren gut durchgeführt werden. Die tatsächlichen Abmessungen eines Materialfehlers können dagegen nur aus einem Bild entnommen werden. Akustische Bildverfahren nutzen die Wechselwirkung von Werkstoffstrukturen mit Schallwellen (z. B. Reflexion, Absorption): ein akusto-optischer Wandler überträgt die von der interessierenden Stelle gemessene Schalldruckverteilung in ein optisches Bild.

Herausgegriffen sei hier beispielhaft die Ultraschallmikroskopie, das akustische Reflexions-Rastermikroskop (ARRM, engl. SAM = Scanning Acoustic Microscope, Bild 10.5). Ein ARRM besteht aus den folgenden Einheiten: Sendesystem (Hochfrequenzgenerator), akustische Linse, Empfangssystem (elektronische Signalverarbeitung), Rastereinheit und Monitor. Im Prinzip handelt es sich um ein piezoelektrisches Abtastverfahren.

Die akustischen Linsen fokussieren über ein Kopplungsmedium (z. B. Wasser) zwischen Linse und Probe Schallwellen bestimmter Frequenzen auf die Probe, die durch eine Rastereinheit

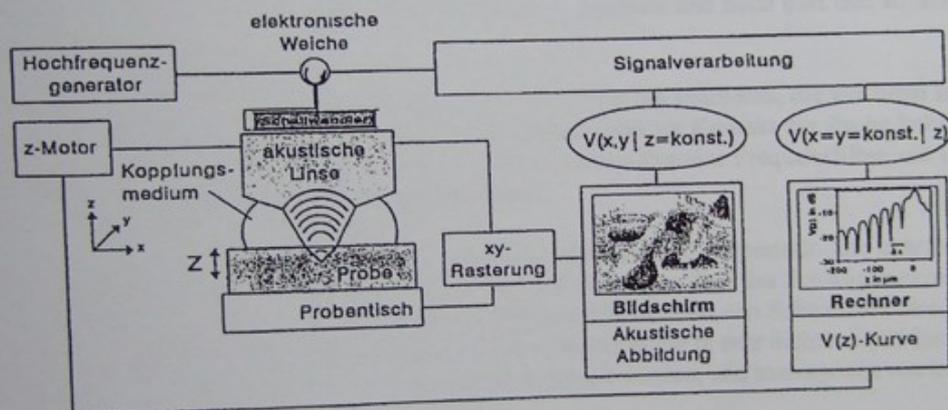


Bild 10.5: Schematischer Aufbau eines akustischen Reflexions-Rastermikroskops

mechanisch bewegt wird. Das probenspezifische Ultraschallreflexions- und Transmissionsverhalten wird über einen akusto-optischen Wandler in eine Abbildung überführt. Auf diese Art lassen sich lokale Unterschiede in den elastischen Werkstoffeigenschaften abbilden, so daß beispielsweise einzelne Körner oder Kornorientierungen sichtbar gemacht werden können. Mit dem ARRM können zerstörungsfrei lokale Fehlstellen analysiert werden.

### 10.1.7 Schallemissionsanalyse (SEA)

Bei Veränderungen in der Struktur eines Werkstoffes wie beispielsweise Ribbildung oder Verformung wird lokal gespeicherte elastische Energie frei, die sich in der Ausbreitung mechanischer Wellen - eben der Schallemission - äußert. Der entstehende Schall liegt in Frequenzbereichen vom hörbaren Schall (z. B. Zinngeschrei) bis zu etwa 30 MHz.

Schallquellen können sein:

- Versetzungsbewegungen, Mikrorißbildung.
- Oberflächen- und Grenzschichteffekte, Reibungsvorgänge.
- Verbundwerkstoffe: Bruch oder Debonding von Matrix und Faser.

Schallemissionsanalyse wird im Werkstoffbereich z. B. zur Erkennung von Rissen bei der Wärmebehandlung von Werkstoffen, zur Fehlererkennung an Druckbehältern und Rohrleitungen oder zur Prüfung von Faserverbundwerkstoffen eingesetzt und kann bei der zerstörenden Werkstoffprüfung ergänzende Aussagen z. B. über bruchmechanische Vorgänge liefern (Ribentstehung, Ribfortschritt). Sie dient zur kontinuierlichen Überwachung von Bauteilen (z. B. Kühlsystem, Leckagen) im Kraftwerksbereich. Die SEA wird auch bei der Fertigungsüberwachung (z. B. Laserschweißen, Maschinendiagnose) eingesetzt und nutzt dort den auftretenden Körperschall.

Bei der SEA wird mit bedämpften piezoelektrischen Sensoren gearbeitet, die wie beim Impuls-Echoverfahren mit einem Kopplungsmittel möglichst direkten Kontakt zur Probe haben. Die aufgenommenen Signale werden verstärkt, gefiltert (beispielsweise Frequenzfilter, um Fremd- und Störgeräusche auszuschließen) und analysiert.

In Bild 10.6 ist ein typisches Burstsinal (kurzer Schallimpuls) dargestellt. Die charakteristischen Kennwerte solcher Signale, anhand derer man Aussagen über das Schädigungsverhalten treffen kann, sind Amplitude A, Dauer D, Anstiegszeit R, Anzahl von Schwellwertüberschreitungen (counts) N, Energie, Schwellwert T. Treten Burstsinalen in sehr dichter zeitlicher Folge auf, so können sie nicht mehr als Einzelsignale aufgelöst werden, und man spricht von kontinuierlicher Schallemission.

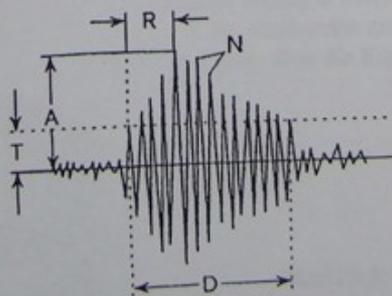


Bild 10.6: Schallemission: Burstsinal und Kennwerte

## 10.2 Wirbelstromverfahren

### 10.2.1 Einführung

Die Grundlagen der Wirbelstromtechnik sind seit langem bekannt: Ihre Geschichte hatte bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts mit den Entdeckungen von Hans Oersted und Michael Faraday begonnen.

Oersted hatte beobachtet, daß ein durch einen benachbarten Leitungsdraht fließender elektrischer Strom die Magnetnadel eines Kompasses auslenkt. Er stellte die These auf, daß ein elektrischer Strom, der durch einen Leiter fließt, ein Magnetfeld um den Leiter erzeugt.

Faraday zeigte, daß ein magnetisches Wechselfeld, gekoppelt durch einen Weicheisenring, einen elektrischen Strom in einer weiteren um den Ring gewickelten Spule erzeugt (vergl. Bild 10.7).

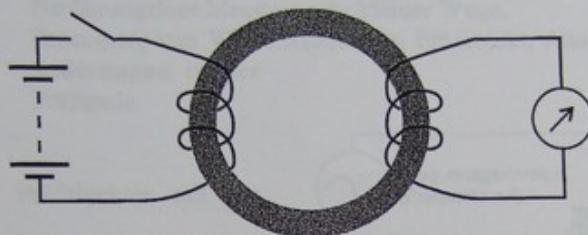


Bild 10.7: Zur Wechselwirkung von elektrischen und magnetischen Feldern

Später beschrieb Maxwell dies in seinen Gleichungen für das Verhalten des elektrischen Feldes, die die Grundlage der heutigen Wirbelstromtechnologie bilden.

Für die Wirbelstromprüfung wird genutzt, daß eine mit Wechselstrom durchflossene Spule ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Wird die Spule in die Nähe eines leitenden Prüfobjektes gebracht, verursacht das Magnetfeld einen Wirbelstromfluß (vergl. Bild 10.8). Der Wirbelstromfluß hängt von den geometrischen und elektrischen Eigenschaften des Prüfobjektes ab; Änderungen der materialspezifischen Leitfähigkeit, zum Beispiel durch Risse, führen auch zu einer Änderung der Wirbelstromausführung. Die Wirbelströme erzeugen ihrerseits ein Magnetfeld. Dieses Feld und das von der Spule erzeugte Magnetfeld beeinflussen sich gegenseitig; dabei ändert sich die Impedanz der Spule. Meßgeräte zeigen diese Impedanzänderungen an. Der Prüfer erhält damit wichtige Informationen über die Eigenschaften und den Zustand des Prüfobjektes.

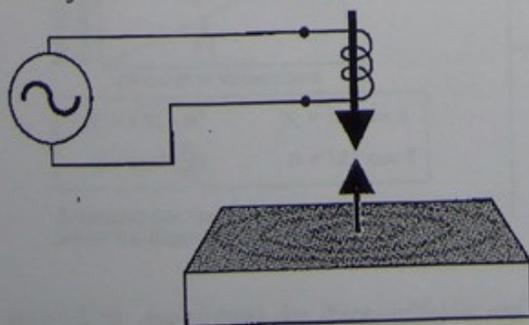


Bild 10.8: Prinzip der Wirbelstromprüfung

## 10.2.2 Anwendungen

Die Wirbelstromtechnik weist bedeutende Vorteile für die Prüfung von Metallen auf und bietet einen breiten Anwendungsbereich. Sie ist zerstörungsfrei und ermöglicht einen zuverlässigen Nachweis von Fehlern, die dem bloßen Auge unsichtbar bleiben. Dabei lassen sich auch Materialfehler unterhalb von Oberflächenbeschichtungen nachweisen, die die Sicherheit des Bauteils oder der gesamten Konstruktion gefährden könnten.

**Aufgabenstellungen:** Überprüfung von Bauteilen auf Fehler an oder nahe der Oberfläche.

Prüfung mehrschichtiger Strukturen.

Messung der Material- und Schichtdicke.

Sortierung nach Legierung, Wärmebehandlung und Härte.

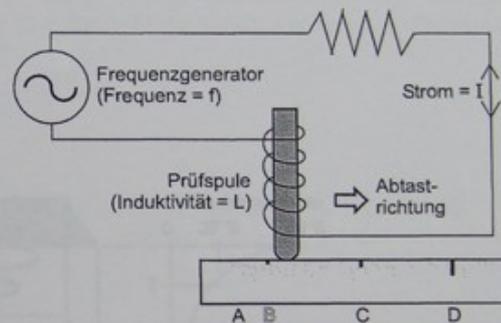
Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Berührungslose Messung sehr kleiner Wege.

**Lösung:** Erzeugung von Wirbelströmen im Prüfobjekt. Analyse der Impedanzänderungen in der Prüfspule.

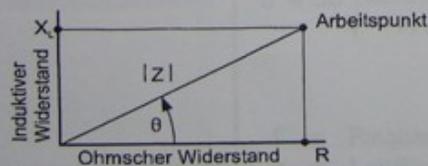
**Arbeitsschritte:**

- Abtasten des Prüfobjektes mit der Prüfspule
- Bei Auftreten von Störungen wie beispielsweise Rissen (vergl. Bild 10.9: A = ungestörter Prüfobjektbereich, B bis D = Bereiche mit unterschiedlich tiefen Rissen) ändert sich die Amplitude des Wechselstroms in der Prüfspule und damit auch ihre Impedanz (vergl. Bild 10.10)
- Auswertung der Impedanzänderungen mit Hilfe vorliegender Erfahrungswerte



Wechselstrom fließt durch die Prüfspule

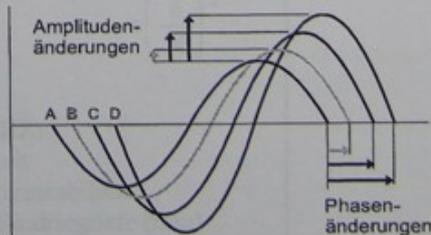
Bild 10.9: Abtasten eines Prüfobjektes mit unterschiedlich tiefen Werkstofffehlern



$$|Z| = \sqrt{X_L^2 + R^2} \quad X_L = |Z| \sin \theta$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{X_L}{R} \right) \quad R = |Z| \cos \theta$$

Änderung der Spulenimpedanz bei unterschiedlichen Bedingungen im Zeigerdiagramm



Die Schwingungsform des Spulenstroms ändert sich bei der Abtastung unterschiedlich tiefer Nuten

Bild 10.10: Auswirkung der Werkstofffehler auf Amplitude und Phase des induzierten Stroms

Im Vergleich mit anderen Prüfverfahren liegen folgende Vor- und Nachteile vor:

### Vorteile

- hohe Empfindlichkeit bei mikroskopisch kleinen Fehlern
- gutes Auflösungsvermögen
- hohe Prüfgeschwindigkeiten
- einfache Automatisierung
- schnell in der Anwendung
- kein Materialkontakt oder Koppelmittel erforderlich
- kein Materialverbrauch
- wirtschaftlich
- umweltfreundlich

### Nachteile

- Verfahren erkennt nur, daß ein Materialfehler vorliegt, Fehler aber nicht genau definierbar
- Verfahren benötigt immer mindestens ein gutes Teil zum Einstufen (als Vergleich)
- nur Bauteile gleicher Geometrie untersuchbar

### 10.2.3 Eindringtiefe

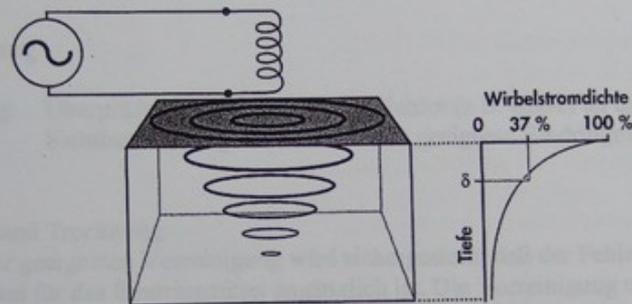


Bild 10.11: Zur Tiefenabhängigkeit der Wirbelstromdichte

$$\delta = 50 \sqrt{\frac{172,41}{\sigma \mu_r f}} \quad f = \frac{172,41}{\sigma \left(\frac{\delta}{50}\right)^2}$$

- $f$  = Frequenz(HZ)  
 $\sigma$  = Leitfähigkeit  
 $\mu_r$  = Relative Permeabilität  
 $\delta$  = Standard-Eindringtiefe (mm)

Als Standard-Eindringtiefe wird der Abstand von der Oberfläche angegeben, bei dem die Wirbelstromdichte auf 37 % des Wertes an der Oberfläche abgefallen ist.

## 10.3 Eindringverfahren

### 10.3.1 Einführung

Ihren Ursprung hat die Eindringprüfung bei der *Ölkochprobe*. Sie wurde bereits vor mehr als 50 Jahren in den Gießereien zum Nachweis von Gußfehlern eingesetzt, die von der Oberfläche ausgingen. Die zu prüfenden Teile wurden in heißes Öl mit einer Temperatur von ca. 150 °C getaucht und etwa 10 - 20 Minuten gekocht. Das Öl drang in die von der Oberfläche ausgehenden Fehler, z.B. Risse oder Poren ein, sofern sie nicht z.B. durch Schmutz verschlossen waren. Nach dem Eindringvorgang wurde die Oberfläche des Bauteils gereinigt und in eine Aufschlammung von Kreide und Spiritus getaucht. Der Spiritus verdunstete rasch, und es bildete sich eine weiße, stark saugfähige Schicht. Das in den Fehlern befindliche Öl wurde herausgezogen und bildete auf der weißen Schicht dunkle Linien oder Flecken, die den Fehlerbereich sichtbar markierten.

Nachteilig war der aufwendige Kochvorgang, der relativ geringe Kontrast der grauen Anzeige zum weißen Untergrund und die relativ geringe Empfindlichkeit, wegen der feine Fehler nicht nachgewiesen werden konnten.

### 10.3.2 Anwendung

Aufgabenstellung: Überprüfung eines Bauteils auf Fehler (z.B. Risse) an der Oberfläche.

Lösung: Sichtbarmachung der Fehler durch geeignete Eindringmittel.

Arbeitsschritte:

#### Vorreinigung und Trocknung:

Mit Hilfe einer geeigneten Vorreinigung wird sichergestellt, daß der Fehler frei von Verunreinigungen und für das Eindringmittel zugänglich ist. Die Vorreinigung und Trocknung ist schematisch in Bild 10.12 festgehalten.

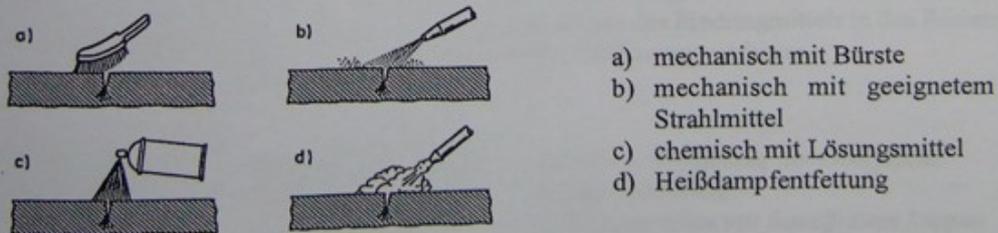


Bild 10.12: Reinigen des Prüfobjektes

#### Eindringvorgang:

Ein geeignetes stark färbendes oder fluoreszierendes Eindringmittel wird auf die Prüffläche aufgetragen und dringt auf Grund der Kapillarwirkung in den Fehler ein. Als Eindringmittel sind geeignet:

- Farbeindringmittel (mit bei Tageslicht sichtbarem rotem Farbstoff).
- Fluoreszierende Eindringmittel (mit unter UV-Licht gelbgrün fluoreszierenden Farbstoffen).
- Fluoreszierende Farbeindringmittel (sie besitzen beide Zusätze sind somit bei Tageslicht und unter UV-Licht sichtbar).

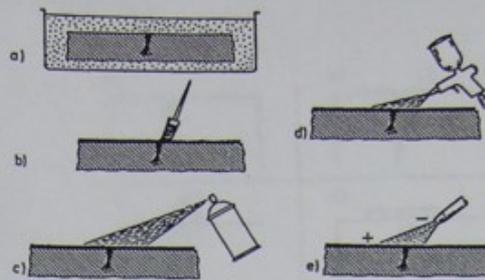


Bild 10.13 stellt verschiedene Aufbringungsarten anschaulich dar.

Bild 10.13: Aufbringung des Eindringmittels  
a) Tauchbad b) Pinseln c) Sprühen d) bzw. e) Spritzen und/oder elektrostatisch

Zwischenreinigung:

Nach dem Abschluß des Eindringvorganges wird das überschüssige, an der Oberfläche haftende Prüfmittel entfernt. Die Zwischenreinigung muß so erfolgen, daß das in die Fehler eingedrungene Eindringmittel dort verbleibt. Bild 10.14 zeigt Möglichkeiten der Zwischenreinigung beim Rot-Weiß-Verfahren.

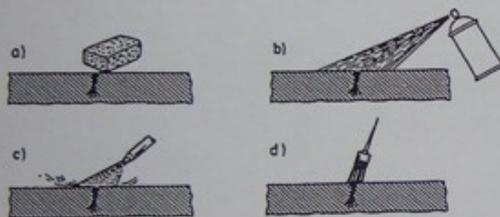


Bild 10.14: Entfernung des Eindringmittels beim Rot-Weiß-Verfahren

- a) Abwaschen mit fusselfreiem Tuch oder Schwamm
- b) Abspritzen bzw. Abwischen mit systembezogenem Reiniger
- c) Abspritzen mit Wasser (max. 5 bar)
- d) Abwaschen mit Pinsel

Trocknungsvorgang:

Vor dem Aufbringen des Entwicklers muß die Prüffläche getrocknet werden, es sei denn, es wird ein Entwickler benutzt, welcher Wasser als Trägerflüssigkeit enthält. Der Trocknungsvorgang muß so durchgeführt werden, daß ein Antrocknen des Eindringmittels in den Fehlern verhindert wird. Bild 10.15 zeigt die verschiedenen Trocknungsverfahren.

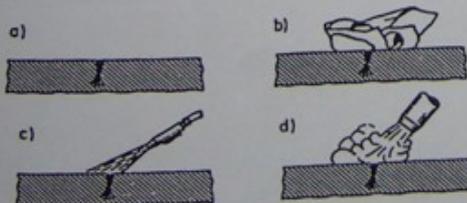


Bild 10.15: Trocknung der Oberfläche

- a) Luft-Trocknung
- b) Trockenreiben mit fusselfreiem Lappen
- c) Abblasen mit ölfreier Druckluft
- d) Trockenblasen mit Luft (max. 50 °C)

Entwicklungsvorgang:

Nach dem Trocknungsvorgang wird ein mit dem Eindringmittel kontrastierender Entwickler möglichst dünn aufgetragen, der das Eindringmittel an die Oberfläche saugt. Hierbei bildet sich eine deutlich sichtbare, durch die Entwicklerwirkung vergrößerte Anzeige des Fehlers.

Bild 10.16 veranschaulicht die Wirkung des Entwicklers.

Das Eindringmittel wandert an die Oberfläche und würde ohne Entwickler, wie in Bild 10.16b) gezeigt, einen dünnen, kaum sichtbaren Film der Dicke  $T_2$  bilden. Bild 10.16c) gibt eine ungünstige Situation mit zu großem Entwicklerkorn mit Durchmesser  $T_3$  wieder. Bei optimaler Entwicklerkorngröße lagert sich eine größere Anzahl von Körnern aneinander, z.T. auch übereinander und es bildet sich entsprechend Bild 10.16d) ein Bereich in der Entwicklerschicht aus, der von dem Eindringstoff benetzt wird. Hierbei wirken die schmalen Hohlräume zwischen den einzelnen Pulverkörnern als Kapillaren, die das Eindringmittel relativ schnell aus den Fehlstellen herausziehen.

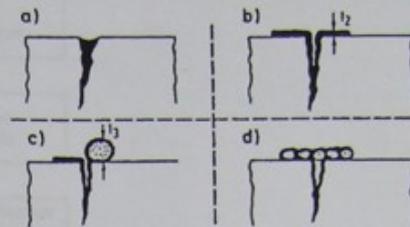


Bild 10.16: Stadien beim Entwicklungsvorgang

Als Entwickler sind entweder Trockenentwickler oder Naßentwickler üblich.

Inspektion:

Nach Abschluß des Entwicklungsvorganges wird die zu prüfende Fläche unter geeigneten Beleuchtungsbedingungen auf Fehleranzeigen abgesucht. Hilfsmittel der Sichtprüfung, wie Vergrößerungsgeräte oder kontrastverbessernde Brillen, können dabei verwendet werden. Aus dem Durchmesser, der Breite oder der Intensität der Anzeigen kann auf die Abmessungen der Fehleröffnung nur bedingt geschlossen werden. Aussagen über die Tiefe der Fehler sind nicht möglich.

Nachreinigung:

Nach der Inspektion ist eine Reinigung des geprüften Teils erforderlich, wenn Rückstände der Prüfmittel die weitere Verwendung beeinträchtigen können.

Vor- und Nachteile der Eindringverfahren sind nachfolgend gegenübergestellt.

VORTEILE	NACHTEILE
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Einfach in der Anwendung</li> <li>- Unabhängig von Form und Größe der Werkstücke</li> <li>- Vollständige Bauteilprüfung</li> <li>- Sehr empfindlich bei geeigneten Fehlern</li> <li>- Niedriger Schulungsaufwand des Prüfpersonals</li> <li>- Kurze Einarbeitung</li> <li>- Geringe Investition bei gelegentlicher Anwendung</li> <li>- Prüfvorgang weitgehend automatisierbar</li> <li>- Fehler sind direkt sichtbar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nur offene Oberflächenfehler auffindbar</li> <li>- Bereich muß zugänglich sein</li> <li>- Galvanische- und Farbschichten müssen entfernt werden</li> <li>- Reinigung/Oberflächenbehandlung erforderlich</li> <li>- Kaum Aussage über Fehlertiefe möglich</li> <li>- Relativ zeitaufwendig</li> <li>- Versagerquote von Werkstoff abhängig</li> <li>- Auch größere Risse u.U. nicht sichtbar</li> <li>- Hohe Investitionskosten bei Anlage und Automaten</li> </ul>

Bild 10.17 zeigt als Beispiel den Ablauf einer Bauteilprüfung mit Farbeindringverfahren (Rot-Weiß-Verfahren)

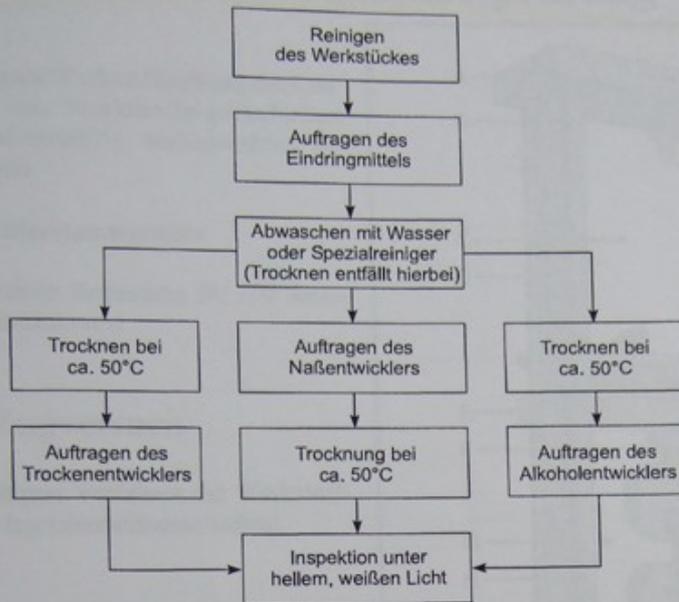


Bild 10.17: Arbeitsablauf bei Anwendung wasserabwaschbarer Farbeindringmittel

Bild 10.18 zeigt das Schema einer Penetrieranlage.

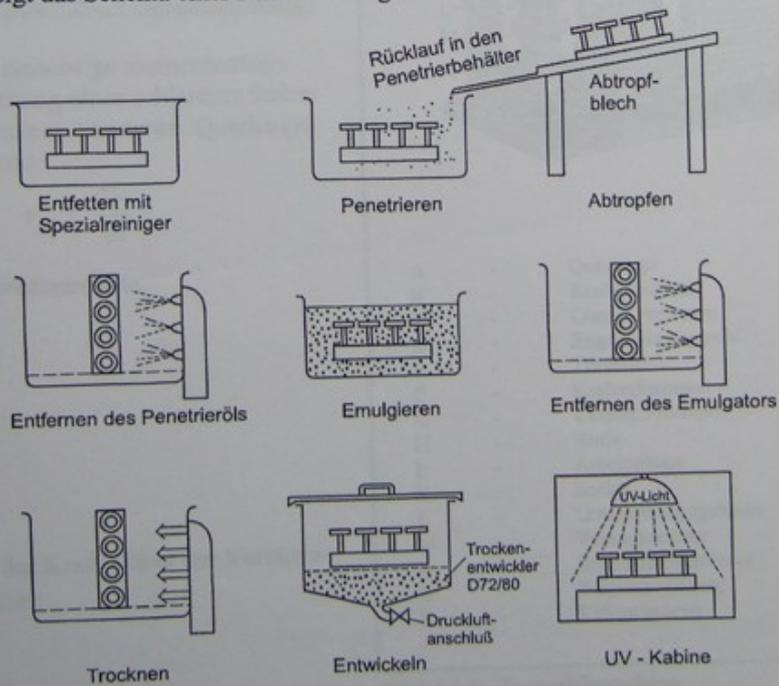


Bild 10.18: Schema einer Penetrieranlage

# Prüfung

## 11 Mechanische Werkstoffprüfung

Die mechanische Werkstoffprüfung dient der Ermittlung von Werkstoffeigenschaften ("Eigenschaftsprofil"), insbesondere der Ermittlung von

### Werkstoffwiderstandsgrößen

→ haben zentrale Bedeutung für alle Arten von Konstruktionen!

### 11.1 Zugversuch

ist das wichtigste Verfahren der Werkstoffprüfung für Ingenieurwissenschaften!

#### 11.1.1 Vorgehensweise und grundlegende Zusammenhänge

##### a) Ermittlung des $F, \Delta L_t$ - Zusammenhangs

erfolgt durch einachsige momentenfreie Zugbeanspruchung eines schlanken Stabes mit im allgemeinen konstanter Querschnittsgeschwindigkeit

$$v_Q = \frac{dL_t}{dt}$$

in einer Zugprüfmaschine.

Auftragung der Kraft  $F$  über der Verlängerung  $\Delta L_t$  liefert:

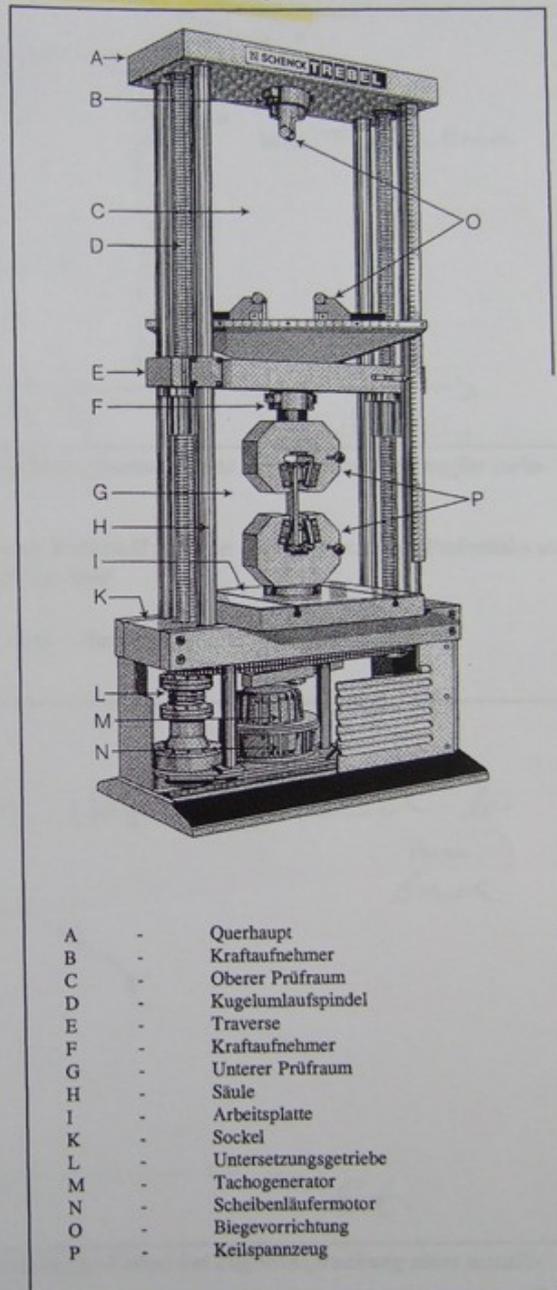


Bild 11.1: Zugprüfmaschine

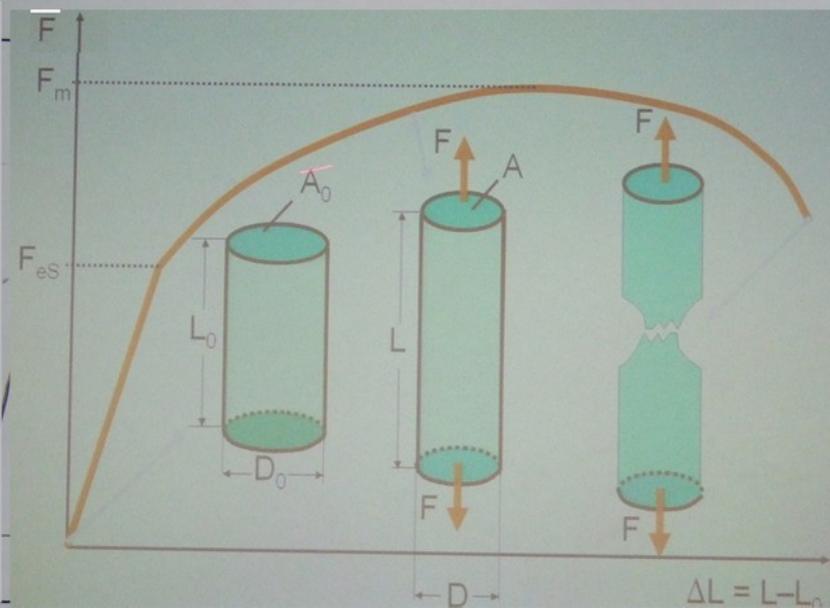


Bild 11.2: Kraft-Verlängerungs-Kurve bei Zugbeanspruchung eines metallischen Werkstoffes (schematisch)

**Problem:**  $F, \Delta L_t$ -Kurve hängt vom untersuchten Werkstoff und von der Geometrie des Probestabs ab.

**Lösung:** Ermittlung des  $\sigma_n, \epsilon_t$  - Zusammenhang über

$$\text{Nennspannung } \sigma_n = \frac{F}{A_0} \quad \text{und} \quad \text{Totaldehnung } \epsilon_t = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L_t}{L_0}$$

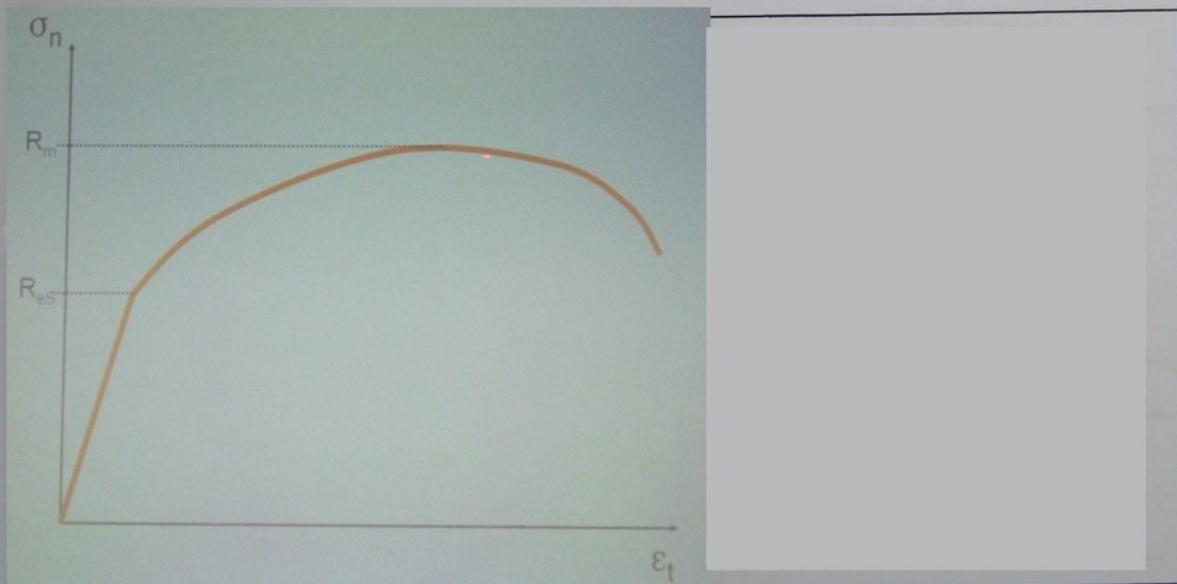


Bild 11.3: Verfestigungskurve (Spannungs-Dehnungs-Kurve) bei Zugbeanspruchung eines metallischen Werkstoffes (schematisch)

## b) Elastische Verformung

- Beanspruchungen mit  $\sigma_n \leq R_{es}$  führen auf elastische Verformungen
  - gehen bei Entlastung zurück
  - sind auf Veränderungen der Atomabstände gegenüber der Gleichgewichtslage zurückzuführen.
- Nach Abschnitt 2.4.1 c) ergibt sich diese aus dem Gleichgewicht anziehender und abstoßender Kräfte, so daß beim Gleichgewichtsabstand  $r_0$  gerade

$$F = F_{an} + F_{ab} = 0$$

gilt. Wird das Kristallgitter mit einer Kraft  $F$  beansprucht, so kommt es zu Verschiebung der Atome relativ zueinander, die der Kraft-Abstandskurve zu entnehmen sind. Dabei bestimmt

$$\left. \frac{dF}{dr} \right|_{r=r_0} \approx \left. \frac{dF}{dr} \right|_{r=r_0 + \Delta r} \approx \left. \frac{dF}{dr} \right|_{r=r_0 - \Delta r}$$

die Festigkeit der Bindung und damit die Steifigkeit des Werkstoffs.

- Im  $\sigma_n, \epsilon_t$ -Diagramm wird demnach ein linearer Zusammenhang zwischen  $\sigma_n$  und  $\epsilon_t$  beobachtet:

$$\sigma_n = E \epsilon_t$$

mit  $E =$  Elastizitätsmodul  
 $=$  Steigung im  $\sigma_n, \epsilon_t$ -Diagramm

- In den Querrichtungen treten elastische Querdehnungen auf.

$$\epsilon_{t,q} = -\nu \epsilon_t$$

mit  $\nu =$  Querkontraktionszahl ( $\approx 0,3$  bei Metallen)

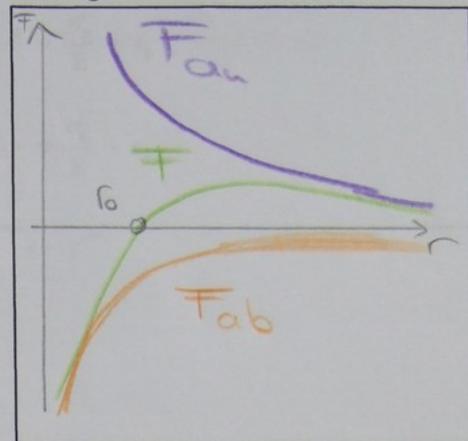


Bild 11.4: Steifigkeit der atomaren Bindung

Prüfung:

$G_{el}$ : Wie groß ist in diesem Akt die elastische, die Plastische, die Totaldehnung.

## c) Elastisch-plastische Verformung

- Beanspruchungen mit  $\sigma_n > R_{es}$  führen auf Verformungen, die bei Entlastung nur noch zum Teil zurückgehen.
- Es liegt nahe, die Totaldehnung in zwei Anteile aufzuteilen:

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_p$$

$\epsilon_e =$  elastische Dehnung  
 $\epsilon_p =$  plastischen Dehnung  
 $=$  irreversibler Anteil, auf Abgleitvorgänge im Kristallgitter zurückzuführen

- Offensichtlich gilt:

$$\sigma_n = E \epsilon_e$$

(Hooke'sches Gesetz)

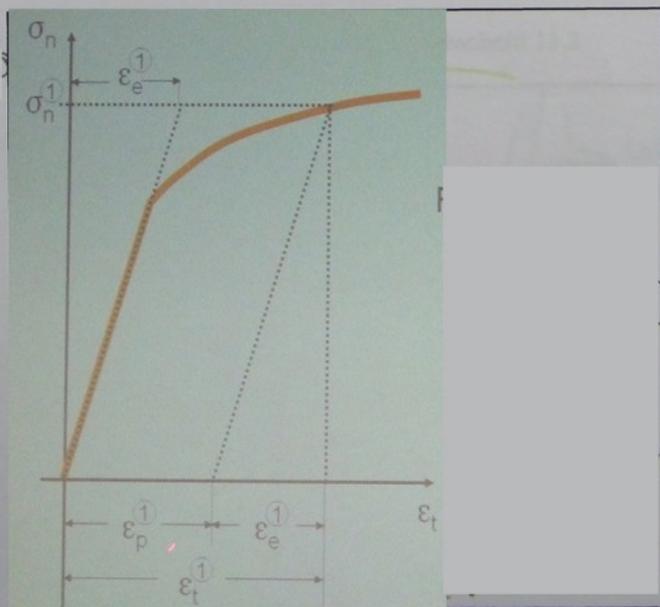


Bild 11.5: Aufteilung der Totaldehnung in elastische und plastische Dehnung

Die elastische Dehnung ändert sich also auch während der elastisch-plastischen Verformung proportional zur Nennspannung.

- Folglich gilt:

$$\varepsilon_t = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\sigma_n}{E} + \varepsilon_p$$

- In Querrichtung gilt analog

$$\varepsilon_{t,q} = \frac{D - D_0}{D_0} = -\nu \frac{\sigma_n}{E} + \varepsilon_{p,q}$$

- Wird ein elastisch-plastisch verformter Körper nach Entlastung (s. Bild 11.5) wiederbelastet, so ergibt sich der in Bild 11.6 gezeigte Verlauf der Verfestigungskurve.

Befund:

Der Körper verhält sich offensichtlich so, als ob keine Entlastung durchgeführt worden wäre. Plastische Verformung setzt bei einer Spannung  $R_{eS}$  wieder ein, die größer als die ursprüngliche Streckgrenze  $R_{eS}$  ist. Man spricht von Verfestigung infolge plastischer Verformung.

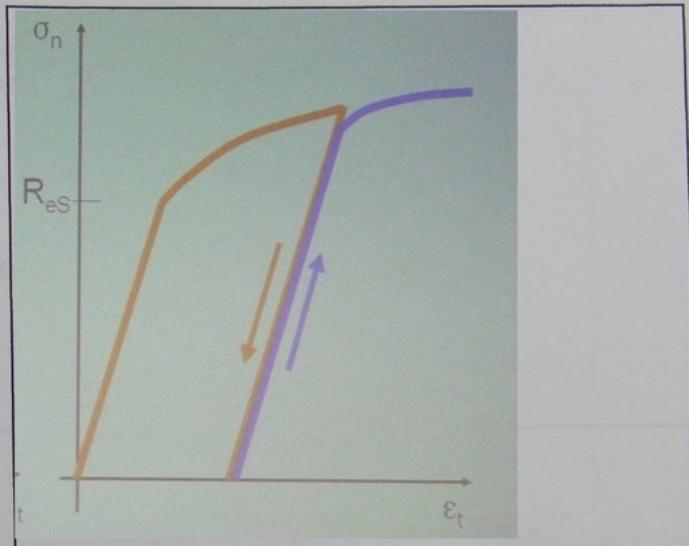


Bild 11.6 Verhalten bei Wiederbelastung

- plastische Verformung beruht (bis auf wenige Ausnahmen wie z. B. hohe Verformungstemperaturen, vgl. Abschnitt 11.3 (Kriechversuch)) auf Versetzungsbewegung (vgl. Abschn. 4.3.6):
- Die Tatsache, daß Verfestigung auftritt, zeigt, daß durch die plastische Verformung die weitere Versetzungsbewegung i. a. behindert wird.
  - ➔ gegenseitige Behinderung von Versetzungen
  - ➔ Versetzungsdichte nimmt mit wachsender plastischer Verformung zu (vgl. Frank-Read-Quelle in Abschnitt 4.3.8)
- Die Mikrostruktur eines Werkstoffes, insbesondere Art, Größe, Dichte und Verteilung von Gitterstörungen bestimmt entscheidend die für die Versetzungsbewegung erforderliche kritische Schubspannung und damit die Streckgrenze des Werkstoffes. Durch gezielte Ausnutzung von Verfestigungsmechanismen läßt sich also die Festigkeit eines Werkstoffes beeinflussen (vgl. Abschnitt 11.1.5).

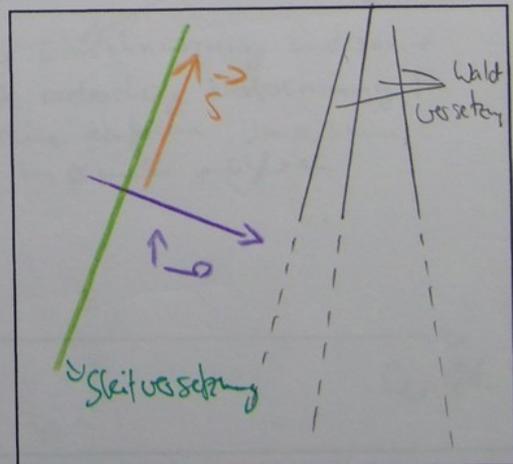


Bild 11.7: Gleiten einer Stufenversetzung

d) Technische und physikalische Verfestigungskurve

- Zusammenhang zwischen Nennspannung und wahrer Spannung:  
Erfahrungsgemäß läuft plastische Verformung näherungsweise unter Volumenkonstanz ab

$$\begin{aligned} \rightarrow L_o \cdot A_o &= L_p \cdot A_p \rightarrow \frac{1}{A_p} = \frac{1}{A_o} \frac{L_p}{L_o} = \frac{1}{A_o} \frac{L_o + \Delta L_p}{L_o} \\ &= \frac{1}{A_o} (1 + \epsilon_p) \end{aligned}$$

mit  $L_p$  = Länge nach Entlastung von Kraft F  
 $A_p$  = Fläche nach Entlastung von Kraft F

$$\rightarrow \sigma = \frac{F}{A} \approx \frac{F}{A_p} = \frac{F}{A_o} (1 + \epsilon_p) = \sigma_n (1 + \epsilon_p) > \sigma_n$$

- Zusammenhang zwischen Totaldehnung  $\epsilon_t$  und "wahrer" Dehnung  $\phi_t$ :

$$\phi_t = \int_{L_o}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_o} = \ln \frac{L_o + \Delta L}{L_o} = \ln (1 + \epsilon_t) < \epsilon_t$$

Folgerung:

Physikalische Verfestigungskurve

$$\sigma = f(\phi_t)$$

verläuft oberhalb der technischen Verfestigungskurve

$$\sigma_n = f(\epsilon_t)$$

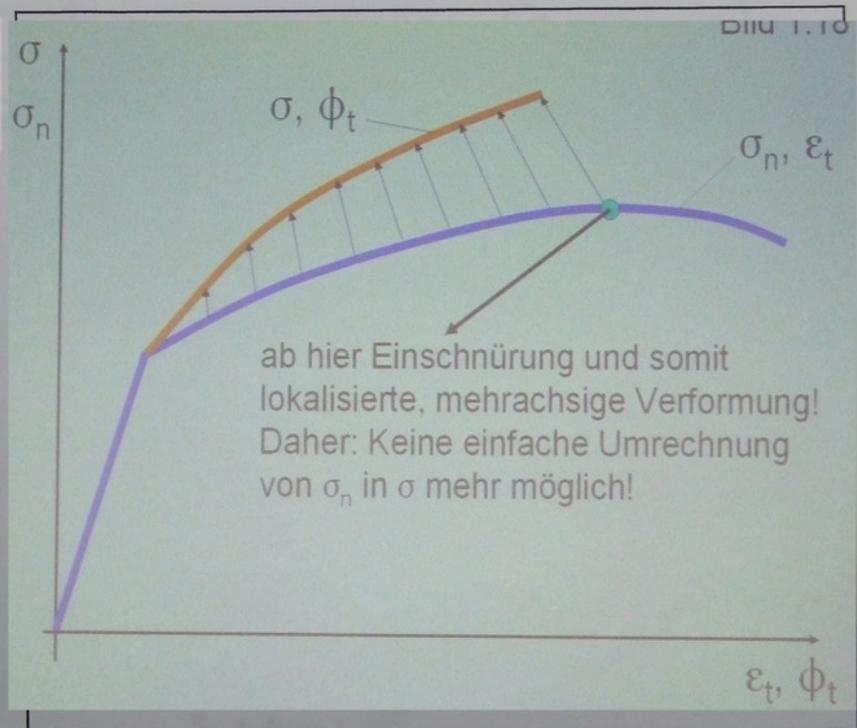


Bild 11.8: Technische und physikalische Verfestigungskurve (schematisch)

## 11.1.2 Werkstoffwiderstandsgrößen und Verformungskenngrößen des Zugversuchs

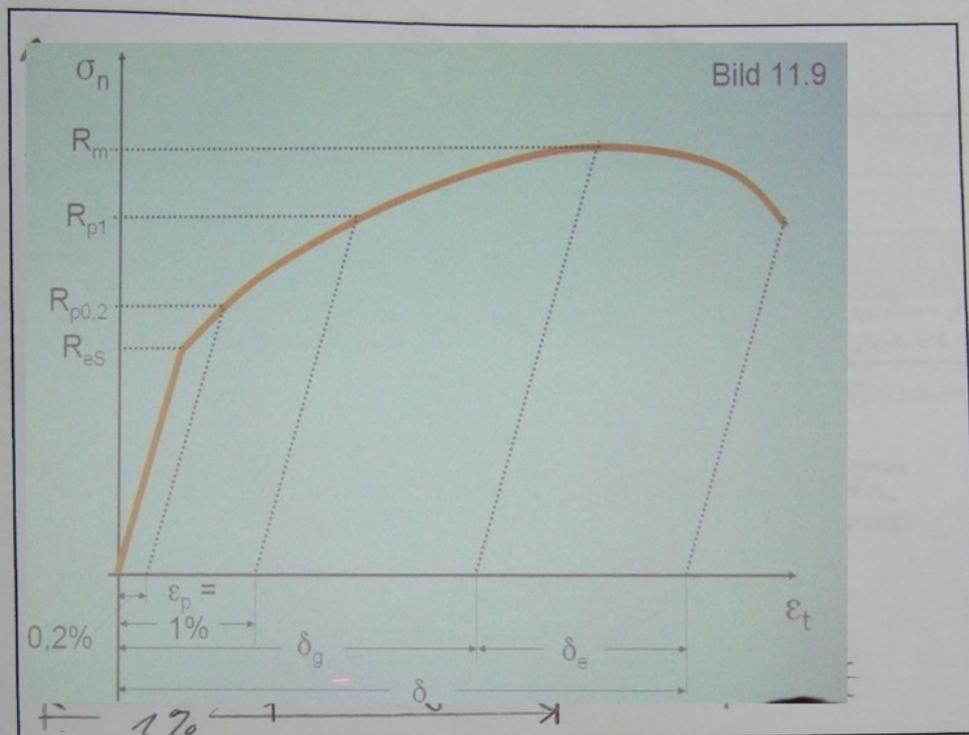


Bild 11.9: Verfestigungskurve mit Kenngrößen

**Streckgrenze  $R_{eS}$**  = Werkstoffwiderstand gegen einsetzende plastische Verformung (elastische Streckgrenze)

**Dehngrenzen  $R_{px}$**  = Werkstoffwiderstand gegen Überschreiten einer plastischen Verformung von x %  
 = x %-Dehngrenze (plastische Verformung von x %)

x ist geeignet festzulegen, z. B. 0,2 %-Dehngrenze:

Dann ist  $\epsilon_p = x \% = 0,2 \%$

Analog: Für  $R_{p1}$  ist  $\epsilon_p = 1 \%$

**Zugfestigkeit  $R_m$**  = Werkstoffwiderstand gegen einsetzenden Bruch;

$$R_m = \sigma_{n,max} = \frac{F_{max}}{A_0}$$

**Bruchdehnung  $\delta$**  = bleibende Dehnung nach Bruch (Norm: A statt  $\delta$ !)  
 (also nicht Totaldehnung im Bruchpunkt x der  $\sigma_n, \epsilon_t$  - Kurve!)  
 $\delta = \delta_g + \delta_e = \text{Gleichmaßdehnung} + \text{Einschnürdehnung}$

$$= \frac{L_B - L_0}{L_0} \cdot 100\% = \frac{\Delta L_B}{L_0} \cdot 100\%$$



Bild 11.10: Zugprobe im Ausgangszustand und im eingeschnürten Zustand

$$\Delta L_B = L_B - L_0 = \Delta L_{\text{Gleichmaß}} + \Delta L_{\text{Einschnürung}}$$

$\rightarrow = \alpha \cdot L_0$                        $\rightarrow = \beta \sqrt{A_0}$   
(Erfahrung)

Somit gilt auch

$$\Delta L_B = \alpha L_0 + \beta \sqrt{A_0} \quad \text{oder}$$

$$\delta = \frac{\Delta L_B}{L_0} \cdot 100\% = (\alpha + \beta \frac{\sqrt{A_0}}{L_0}) 100\%$$

Also:  $\delta \uparrow$  mit  $A_0 \uparrow$  und  $L_0 \downarrow$ : Geometrieabhängigkeit!

Abhilfe: Festlegung ähnlicher Geometrien

$$\frac{\sqrt{A_0}}{L_0} = \text{konst}$$

Beispiel:  $\delta_5: L_0/D_0 = 5$  (Norm:  $A_5$ !)

**Brucheinschnürung  $\psi$**  = Auf Ausgangsquerschnitt  $A_0$  bezogene Verkleinerung des eben gedachten Bruchquerschnitts  $A_B$  gegenüber Ausgangsquerschnitt  $A_0$   
 (Norm: Z statt  $\psi$ !)

$$\psi = \frac{A_0 - A_B}{A_0} \cdot 100\%$$

Erfahrungsgemäß ist  $\psi$  unabhängig von Probenabmessungen, wenn  $L_0/D_0 > 3 \dots 4$  ist

Sprachgebrauch:

$\psi \approx 0$ : spröder Werkstoff  
 Ist  $\psi$  klein: verformungsarmer Werkstoff  
 Ist  $\psi$  groß: duktiler Werkstoff

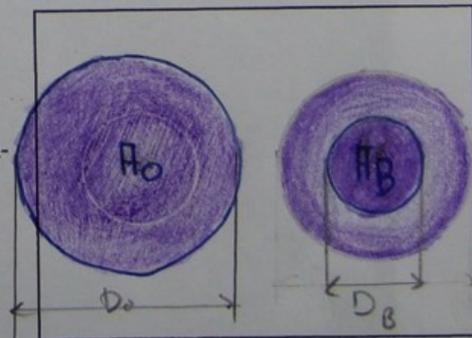


Bild 11.11: Zur Definition der Brucheinschnürung

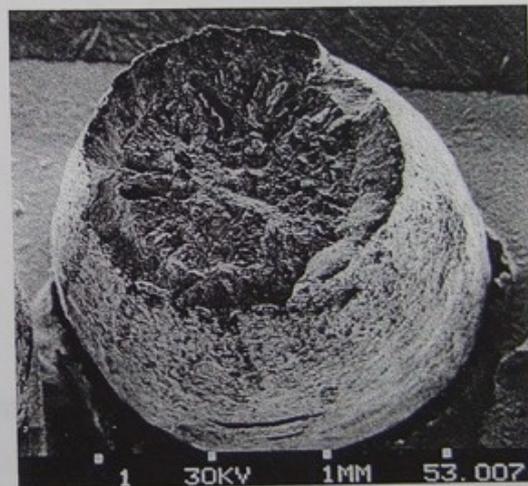
### 11.1.3 Brucharten

Man unterscheidet nach ihrem makroskopischen Erscheinungsbild:

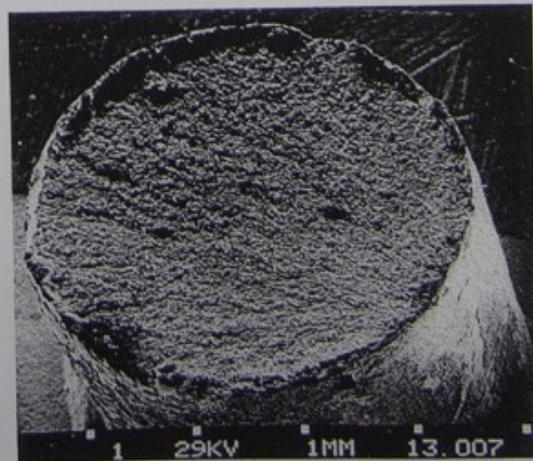
#### Verformungsreiche Brüche (Zähbruch)



#### Verformungsarme Brüche („Tassen-Teller-Bruch“)



#### Verformungslose Brüche (Sprödbbruch)



Nach dem mikroskopischen Erscheinungsbild ergibt sich folgende Unterteilung:

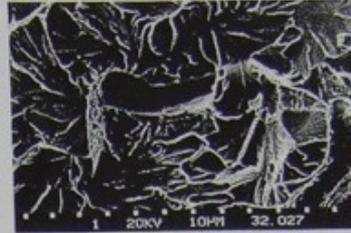
### Betrachtung der Bruchfläche

#### Gleitbruch



örtliche Verformungen unter Schubspannungseinwirkung

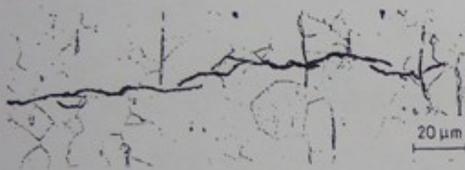
#### Spaltbruch



örtliche Trennung (Spaltungen längs definierter Flächen unter Normalspannungseinwirkung)

### Betrachtung des kristallographischen Bruchverlaufs

#### Transkristalliner Bruch



Rißverlauf durch Körner

#### Interkristalliner Bruch



Rißverlauf längs Korngrenzen

Nach Orientierung der Bruchfläche zur Beanspruchungsrichtung ergibt sich

#### Normalspannungsbruch



#### Schubspannungsbruch



### 11.1.4 Verschiedene Typen von Verfestigungskurven

Man unterscheidet folgende Grundtypen:

#### Typ I:

Ohne Streckgrenzenerscheinungen

⇒ Homogene  $\sigma_n$ - und  $\epsilon_t$ -Verteilungen längs der Probe für  $\sigma_n < R_m$

Beispiele: Reine kfz Metalle (Cu, Ni, Al)  
Austenitische Stähle (X2CrNi18-8)  
Vergüteter Stahl (C60)

*Prüfung*

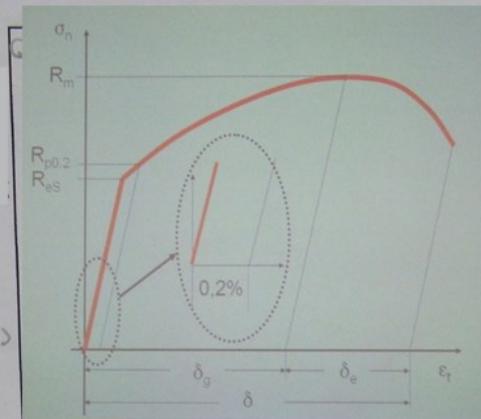


Bild 11.12: Verfestigungskurve vom Typ I

#### Typ II

Mit ausgeprägter Streckgrenze und inhomogenem Dehnungsbereich

$\sigma_n < R_{eL}$  und  $R_{eL} < \sigma_n < R_m$   
⇒ Homogene  $\sigma_n$ - und  $\epsilon_t$ -Verteilungen längs der Probe

$\sigma_n = R_{eL}$  und  $\epsilon_{eS} < \epsilon_t < \epsilon_{eS} + \epsilon_L$   
⇒ inhomogene  $\sigma_n$ - und  $\epsilon_t$ -Verteilungen längs der Probe  
 $\epsilon_L$  = Lüdersdehnung

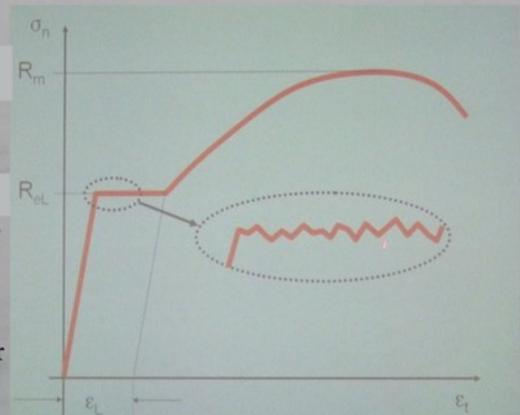


Bild 11.13: Verfestigungskurve vom Typ II

Betrachtung von  $\epsilon_t = \epsilon_{t,1}$ :

Inhomogene Totaldehnungsverteilung längs der Zugprobe

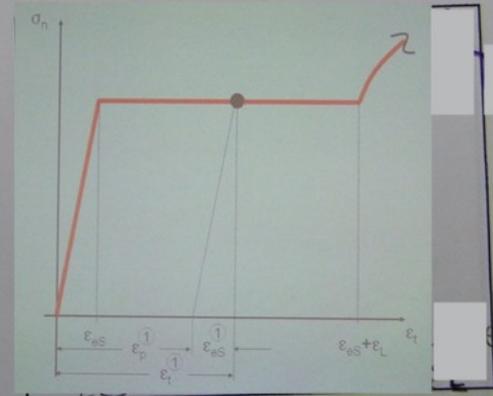
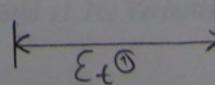


Bild 11.14: Inhomogene Spannungs- und Dehnungsverteilung während der "Lüdersverformung" (schematisch)



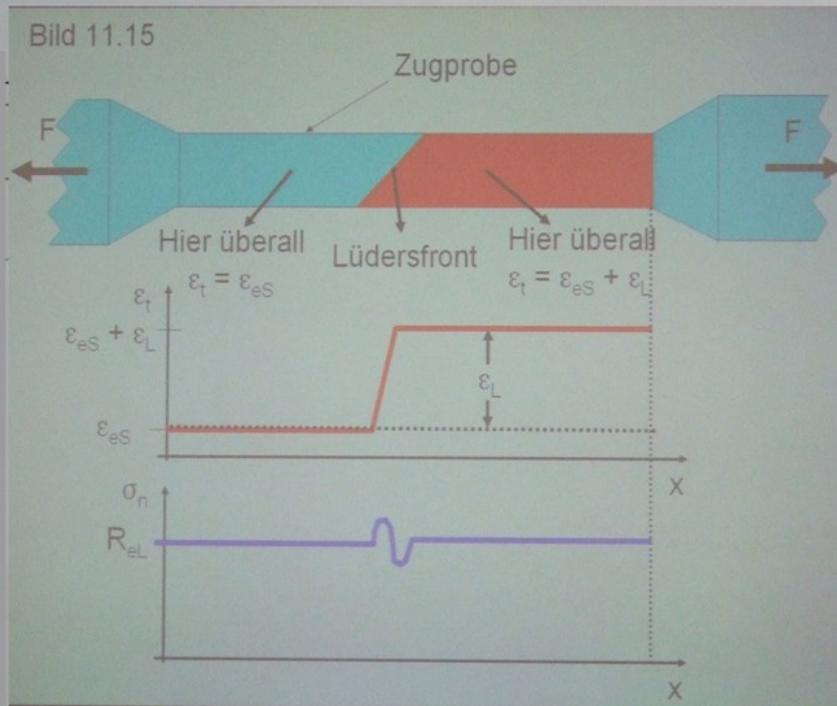


Bild 11.15: Inhomogene Spannungs- und Dehnungsverteilung während der "Lüdersverformung" (schematisch)

Ursache:

- Konzentrationswolken von gelösten Legierungsatomen um Stufenversetzungen
- Plastische Verformung erfordert Losreißen der Versetzungen von ihren Fremdatomwolken
- Beginn an geometrischen Spannungskonzentrationen (Kerben)
- Ausbreitung aufgrund lokaler Spannungserhöhung, die mit der Lüdersfront über die Probe wandert

Beispiele: Viele Cu-Basislegierungen  
Al-Basislegierungen

### Typ III:

Mit oberer und unterer Streckgrenze und inhomogenem Dehnungsbereich

Spannungs- und Dehnungsverteilung analog Typ II

Tritt nur bei Interstitutions-Mischkristallen auf, da Größeneffekt  $\delta^{Int} \gg \delta^{Sub}$

→ Größere Wirkung der Fremdatomwolken!

Beispiele: Ferritisch-perlitische Stähle  
VA- und VIA-Metalle mit Zusätzen von C, N, H

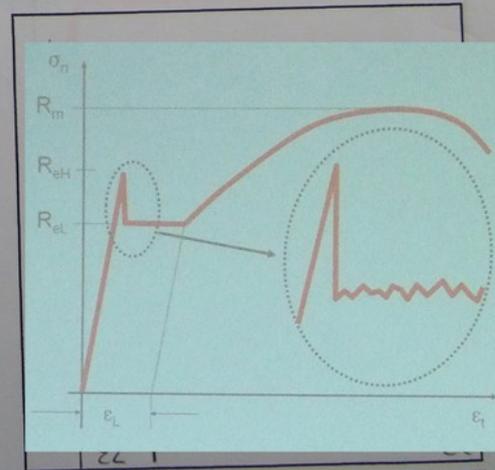


Bild 11.16: Verfestigungskurve vom Typ III

Besonderheit bei Entlastung nach elastisch-plastischer Verformung:

Wiederbelastung kann auf höhere Streckgrenze  $R'_{eS}$  führen, als die bei der ursprünglichen Verformung erreichte Spannung (Statische Reckalterung)

Beobachtung: durch zunehmende Wartezeit zwischen Entlasten und Wiederbelasten wird  $R'_{eS}$  größer und es kommt zur Ausbildung einer neuen Streckgrenzenerscheinung; dieser Effekt wird durch Glühungen bei Temperaturen  $T = 150^{\circ} - 250^{\circ} \text{ C}$  beschleunigt.

Ursache: erneute Ausbildung von Konzentrationswolken durch Diffusion der Legierungsatome

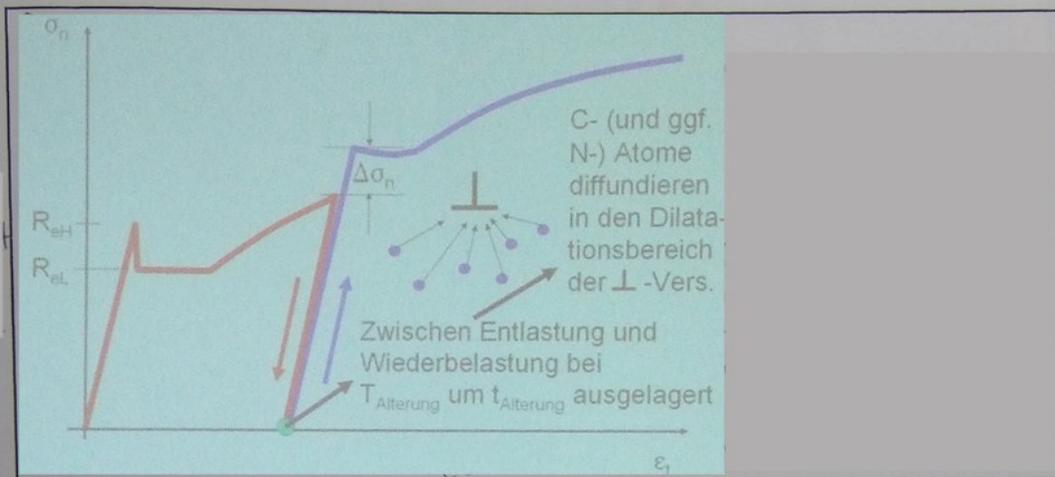


Bild 11.17: Statische Reckalterung

**Typ IV:**

Mit elastisch-ideal plastischem Dehnungsverhalten

⇒ Idealisierter Fall, wird häufig theoretischen Betrachtungen zugrunde gelegt

Beispiele: Viele metallische Werkstoffe bei hinreichend hohen Temperaturen (⇒ Kriechverformung!)

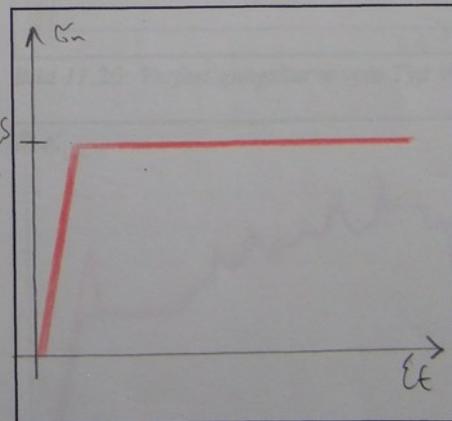


Bild 11.18: Verfestigungskurve vom Typ IV

### Typ V:

Mit extrem reduziertem elastisch-plastischem Dehnungsbereich

Beispiele: Martensitisch gehärtete unlegierte Stähle  
Gußeisen mit Lamellengraphit  
Keramische Werkstoffe  
Langfaserverstärkte Polymerwerkstoffe

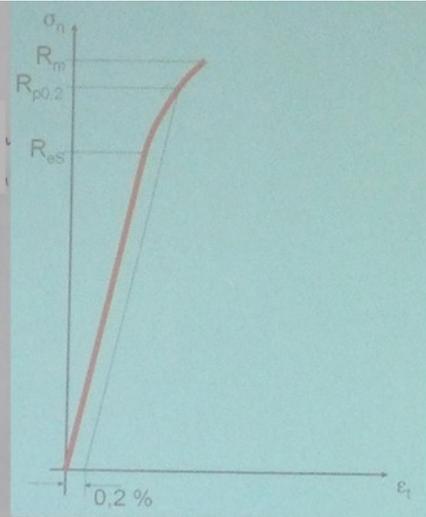


Bild 11.19: Verfestigungskurve vom Typ V

### Typ VI:

Mit unregelmäßigen Spannungsabfällen im elastisch-plastischen Dehnungsbereich

→ Folge dynamischer Reckalterungsprozesse (Wechselwirkung zwischen gleitenden Versetzungen und diffundierenden Legierungsatomen in Form von Losreiß- und Wiedereinfangprozessen)

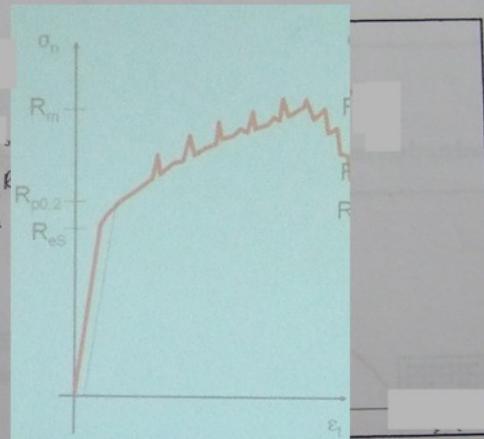


Bild 11.20: Verfestigungskurve vom Typ VI

Beispiele: Legierungen mit hinreichend großen gelösten Anteilen von Interstitions- und/oder Substitutionsatomen

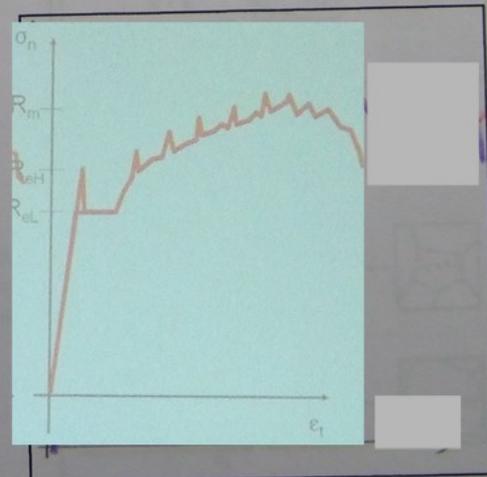


Bild 11.21: Verfestigungskurve vom Typ VI

### 11.1.5 Verfestigungsmechanismen

Plastische Verformung wird i. a. durch Versetzungsbewegung hervorgerufen. Versetzungen gleiten auf Gleitebenen in Gleitrichtungen und werden dabei von Hindernissen beeinflusst, die die Versetzungsbewegung hemmen, die Versetzungslaufwege begrenzen können und somit verfestigend wirken.

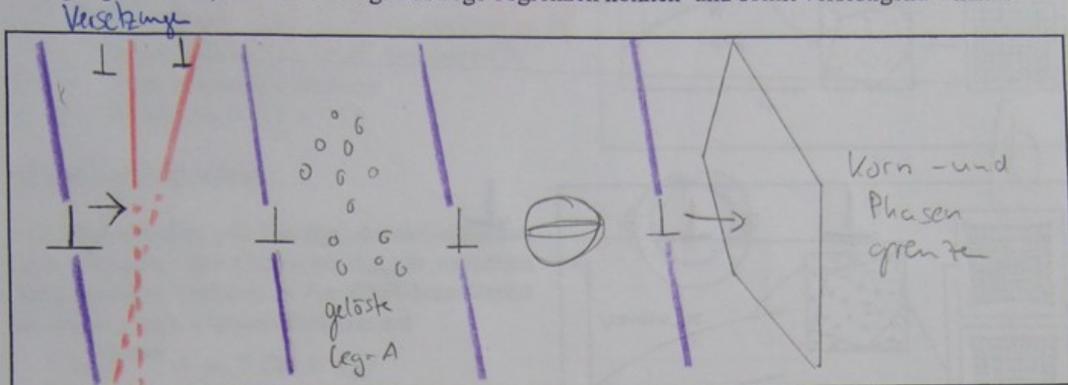


Bild 11.22: Versetzungshindernisse

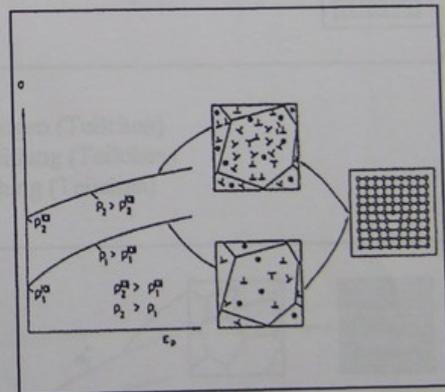
Gitterstörungen sind stets mit der Ausbildung von Eigenspannungsfeldern und Verzerrungen verbunden und stellen daher derartige Versetzungshindernisse dar. Man unterscheidet:

#### a) Versetzungsverfestigung

Gleitversetzungen müssen bei ihren Bewegungen das Eigenspannungsfeld anderer Versetzungen überwinden. Diese bewirken den Werkstoffwiderstand

$$R_{\text{Vers}} = \alpha_1 G b \sqrt{\rho_t}$$

- $\alpha_1$  = Konstante
- $G$  = Schubmodul
- $b$  = Betrag des Burgersvektors einer Versetzung
- $\rho_t$  = Gesamtversetzungsdichte

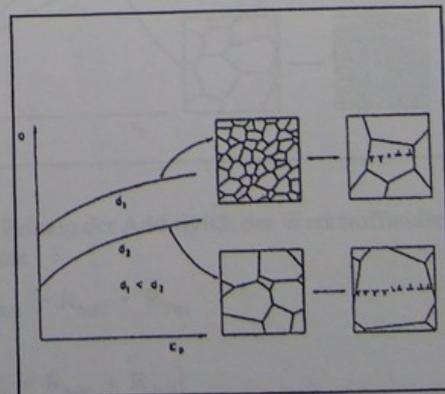


#### b) Korngrenzenverfestigung

Korngrenzen begrenzen Versetzungslaufwege und erzwingen durch Anpassungsverformungen eine gegenüber dem Korninnern erhöhte Versetzungsdichte. Dies liefert den Werkstoffwiderstand

$$R_{\text{KG}} = \frac{k}{\sqrt{d}}$$

- mit
- $k$  = werkstoffabhängige Größe
- $d$  = mittlerer Korndurchmesser



### c) Mischkristallverfestigung

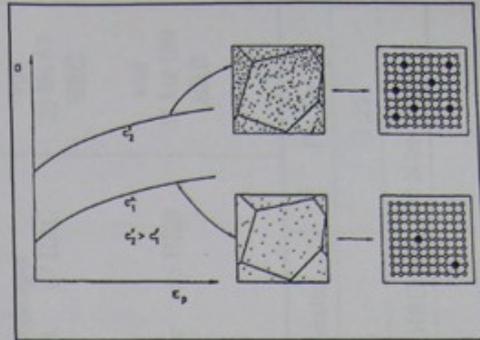
Gleitversetzungen müssen bei ihrer Bewegung in den Gleitebenen liegende, gelöste Fremdatome überwinden. Das liefert den Werkstoffwiderstand

mit  $R_{MK} = \alpha_2 G (c')^n$

$\alpha_2 =$  vom Größeneffekt  $\delta$  und Moduleffekt  $\eta$  abhängiger Parameter (vgl. Abschnitt 4.2)

$c' =$  Fremdatomkonzentration

$n =$  Konstante ( $1/2 \leq n \leq 1$ )



### d) Teilchenverfestigung

Die Überwindung von Teilchen durch Schneiden bzw. Umgehen der Gleitversetzungen zwischen den einzelnen Teilchen in der Gleitebene liefert als Beitrag zum Werkstoffwiderstand

$$R_{\text{Teil}}^{\text{Schneiden}} = \alpha_3 f(2r, l, \gamma_{\text{eff}})$$

$$R_{\text{Teil}}^{\text{Umgehen}} = \alpha_4 \frac{Gb}{l} f(r)$$

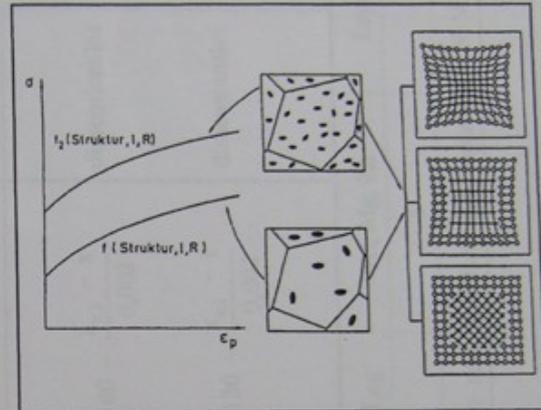
mit

$l =$  mittlerer freier Teilchenabstand

$2r =$  mittlerer Teilchendurchmesser

$\gamma_{\text{eff}} =$  Grenzflächenenergie

$\alpha_3, \alpha_4 =$  Konstanten

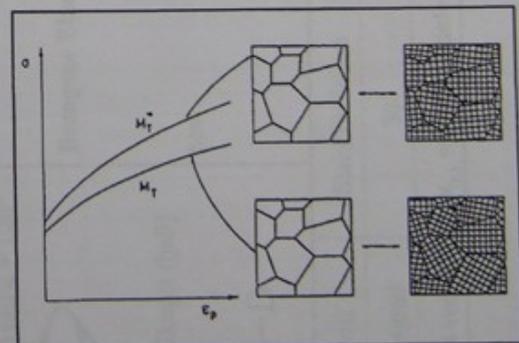


- Dabei sind zu unterscheiden:
- 1) Kohärente Ausscheidungen (Teilchen)
  - 2) Teilkohärente Ausscheidung (Teilchen)
  - 3) Inkohärente Ausscheidung (Teilchen)

### e) Orientierungsverfestigung

Bei der Verformung texturbehafteter Vielkristalle wird anstelle von  $M_T$  ein Orientierungsfaktor  $M_T^*$  wirksam, weil nur eine bestimmte Auswahl von Kornorientierungen vorliegt. Der Verformung wirkt also der Werkstoffwiderstand

entgegen.  $R_{\text{Orient}} = \frac{M_T^*}{M_T} R$



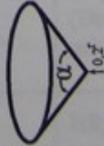
### f) Prinzip der Additivität der Werkstoffwiderstände

Liegen verschiedenartige Hindernisse vor, so kann von dem Prinzip der Additivität der Werkstoffwiderstände ausgegangen werden. Dabei ist im allgemeinsten Falle

$$R = \sum_{i=1}^n R_i = R_{\text{Vers}} + R_{\text{KG}} + R_{\text{MK}} + R_{\text{Teil}}$$

bzw.

$$R_{\text{Orient}} = \frac{M_T^*}{M_T} [R_{\text{Vers}} + R_{\text{KG}} + R_{\text{MK}} + R_{\text{Teil}}]$$

Typ	Eindringkörper	Härtemaß	Dimension	Härteangaben	Grenze der Anwendbarkeit	
<u>Brinell-Härte</u> <b>HB</b>	gehärtete Stahlkugel mit $D = 10, 5$ und $2.5$ mm $D =$ Kugeldurchmesser 	<b>Flächenpressung</b> = $\frac{\text{Kraft}}{\text{Eindruckoberfläche}}$ = $\frac{\alpha 2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$ $F =$ Kraft, $d =$ Eindruckdurchmesser	keine Dimensionsangabe ( $\alpha = 0,102$ mm <sup>2</sup> /N)	Maßzahl Typ Belastungsgrad <sup>(1)</sup> / Kugeldurchmesser - Belastungszeit z. B. 380 HB 30 / 10 - 25	$\leq 450$ HB	
<u>Vickers-Härte</u> <b>HV</b>	regelmäßige vierseitige Diamantpyramide mit $\alpha = 136^\circ$ 	<b>Flächenpressung</b> = $\frac{\text{Kraft}}{\text{Eindruckoberfläche}}$ = $1.854 \frac{\alpha F}{d^2}$ mit $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ und $d_1, d_2 =$ Diagonaldurchmesser des Eindrucks $F =$ Kraft = 600, 300, 100, ... 2 N	keine Dimensionsangabe ( $\alpha = 0,102$ mm <sup>2</sup> /N)	Maßzahl Typ Kraft z. B. 620 HV 10	beliebig	
<u>Rockwell-Härte</u> <b>HR</b>	Diamantkegel (cone) mit $\alpha = 120^\circ$  bzw. gehärtete Stahlkugel (ball) mit $D = 1.59$ mm 	<b>Bezogene Eindringtiefe</b> <sup>(2)</sup> = $100 - \frac{x_{v,1} - x}{0,002}$ bzw. = $130 - \frac{x_{v,1} - x}{0,002}$	dimensionslos  dimensionslos	Maßzahl Typ Eindringkörper z. B. 67 HRC  oder 55 HRB	von 20 bis 67 HRC  von 35 bis 100 HRB	
<sup>(1)</sup> Belastungsgrad = $\alpha F / D^2$	Werkstoff Belastungsgrad	Stahl/Gußeisen 30	Al-, Cu-, Ni-Leg. 10	Al, Mg, Zn 5	Lagermetalle 2.5	Pb, Sn 1.25
<sup>(2)</sup> $x_v =$ Eindringtiefe unter Vorlast von 100 N; $x_{v,1} =$ Eindringtiefe nach erfolgter Be- und Entlastung mit zusätzlich 1400 N bei HRC bzw. 900 N bei HRB						

## 11.2 Härteprüfversuche

sind für die technische Praxis wichtig, weil die Härte proportional ist zu anderen wichtigen Werkstoffwiderstandsgrößen, z.B. Zugfestigkeit  $R_m$  (vgl. 11.1) oder Wechselfestigkeit  $R_w$  (vgl. 11.6)

**ABER:** Härte selbst ist keine Werkstoffkenngröße für Dimensionierungen!

Härte = Widerstand eines Werkstoffes gegen das Eindringen eines härteren Körpers (z.B. Diamant oder gehärteter Stahl)

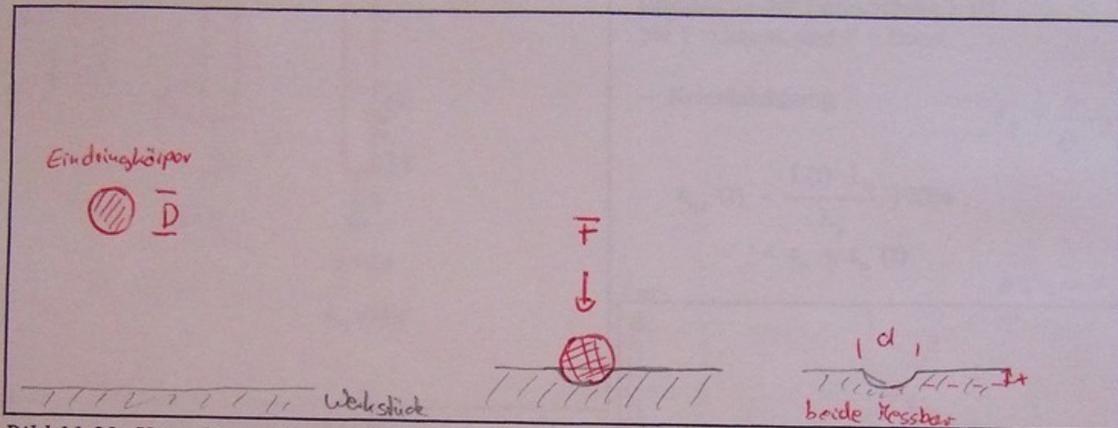


Bild 11.23: Vorgehensweise bei der Härteprüfung (Schema)

Arbeitsschritte:

Belasten → Eindrücken → mehrachsige Verformung →  
 → Abheben bzw. Teilentlasten → Vermessung des Eindrucks über

Härtemaß	Eindruckoberfläche Flächenpressung		Eindringtiefe bezogene Eindringtiefe	
		bzw.		bzw.
Bezeichnung	Brinell-Härte	Vickers-Härte	Rockwell-Härte	
Eindruck-Körper:	Kugel (gehärteter Stahl) mit $D=10,5,2,5$ mm	Pyramide (Diamant) mit $\alpha=136^\circ$	Kegel (cone) (Diamant) mit $\alpha=120^\circ$	Kugel (ball) (geh. Stahl) mit $D=1,59$ mm
Bezeichnung	HB	HV	HRC	HRB

Härte wird durch Mikrostruktur zumindest qualitativ ähnlich beeinflusst wie die Werkstoffwiderstände im Zugversuch.

## 11.3 Kriech- oder Zeitstandversuche

- unter konstanter Last treten plastische Verformungen auf: Der Werkstoff kriecht!
- Besonders wichtig bei  $T \geq 0,4 T_s$  [K]

### 11.3.1 Die Kriechkurve

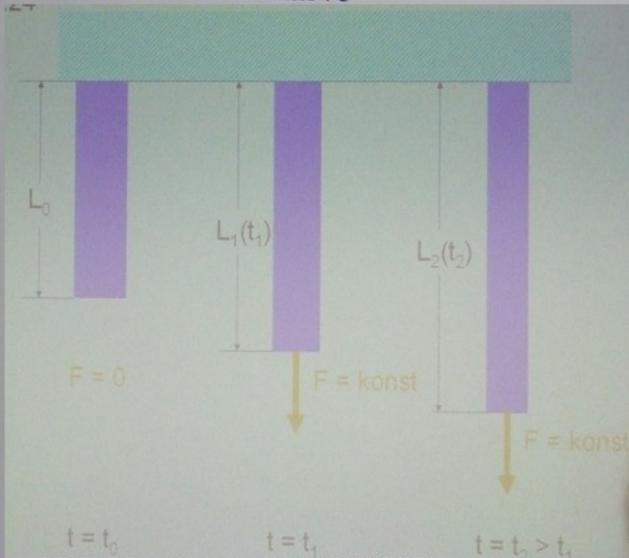


Bild 11.24: Kriechversuch (Schema)

Ermittlung der Probenlänge  $L(t)$   
bei  $T = \text{konst.}$  und  $F = \text{konst.}$

→ Kriechdehnung

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{tot}}(t) &= \frac{L(t) - L_0}{L_0} \cdot 100\% \\ &= \varepsilon_e + \varepsilon_p(t)\end{aligned}$$

Ergebnis: Kriechkurven  
Man bezeichnet:

- |          |                     |
|----------|---------------------|
| I        | Primärkriechbereich |
| II       | Sekundär "          |
| III      | Tertiär "           |
| $t_B$    | Bruchzeit           |
| $\delta$ | Kriechbruchdehnung  |
|          | (Norm: A)           |

Für Kriechgeschwindigkeit folgt  
aus  $\varepsilon_p$ , t-Diagramm

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = \dot{\varepsilon}_p = f(t)$$

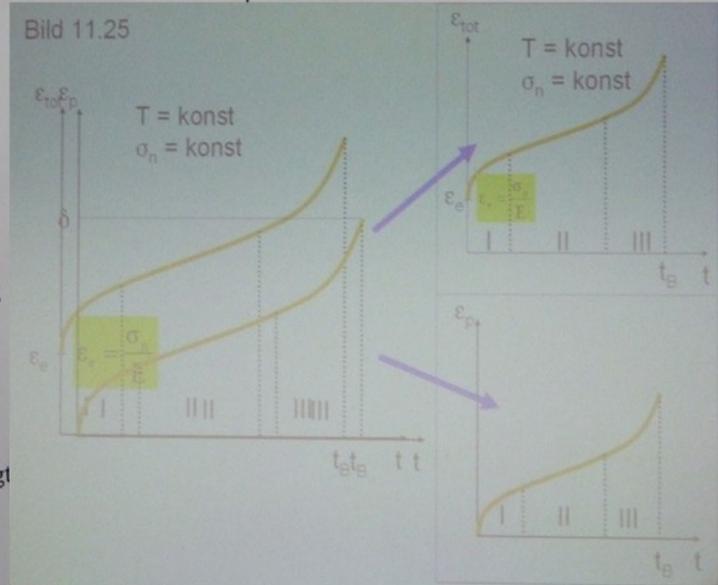


Bild 11.25: Kriechkurven (schematisch)

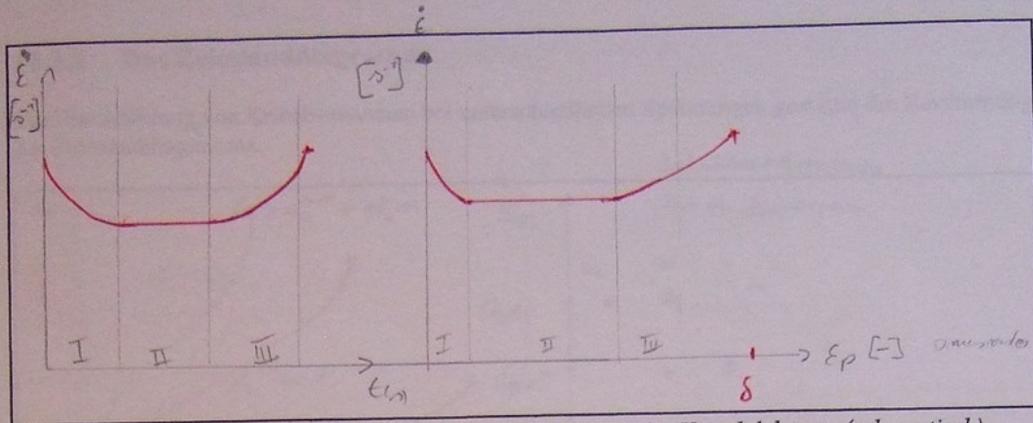


Bild 11.26: Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Zeit bzw. der Kriechdehnung (schematisch)

Im Bereich II ist

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_{II} = \text{konst}$$

sog. stationärer Kriechbereich.

Mit Beginn von Bereich III setzt starke Kriechschädigung ein.  
z.B. Porenbildung an Korngrenzen  
⊥ zur Beanspruchung

*Kriechgeschw. nimmt zu, da die Querschnittsfläche abnimmt.*

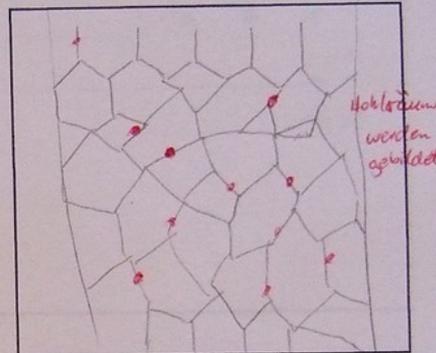


Bild 11.27: Porenbildung an Korngrenzen (schematisch)

Erfahrung:  $\delta$  oft nur wenig von  $\sigma$  und  $T$  abhängig. Dann Bruchzeiten näherungsweise aus  $\dot{\epsilon}$  abschätzbar.

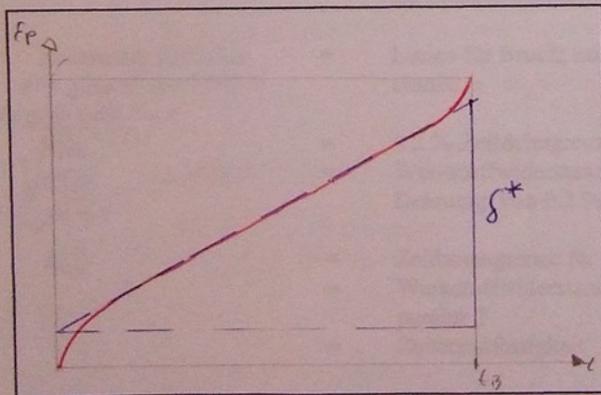


Bild 11.28: Zur Herleitung der Monkman-Grant-Beziehung

Ersatz von  $\delta$  durch  $\delta^*$ .  
Dann wird

$$\dot{\epsilon}_{II} = \frac{\delta^*}{t_B} \Leftrightarrow \delta^* = \dot{\epsilon}_{II} t_B$$

oder

$$\Rightarrow t_B = \frac{\delta^*}{\dot{\epsilon}_{II}}$$

$$t_B = \frac{\text{konst}}{\dot{\epsilon}_{II}}$$

(Monkman-Grant-Beziehung)

### 11.3.2 Das Zeitstanddiagramm

Die Durchführung von Kriechversuchen bei unterschiedlichen Spannungen gestattet die Bestimmung des Zeitstanddiagramms

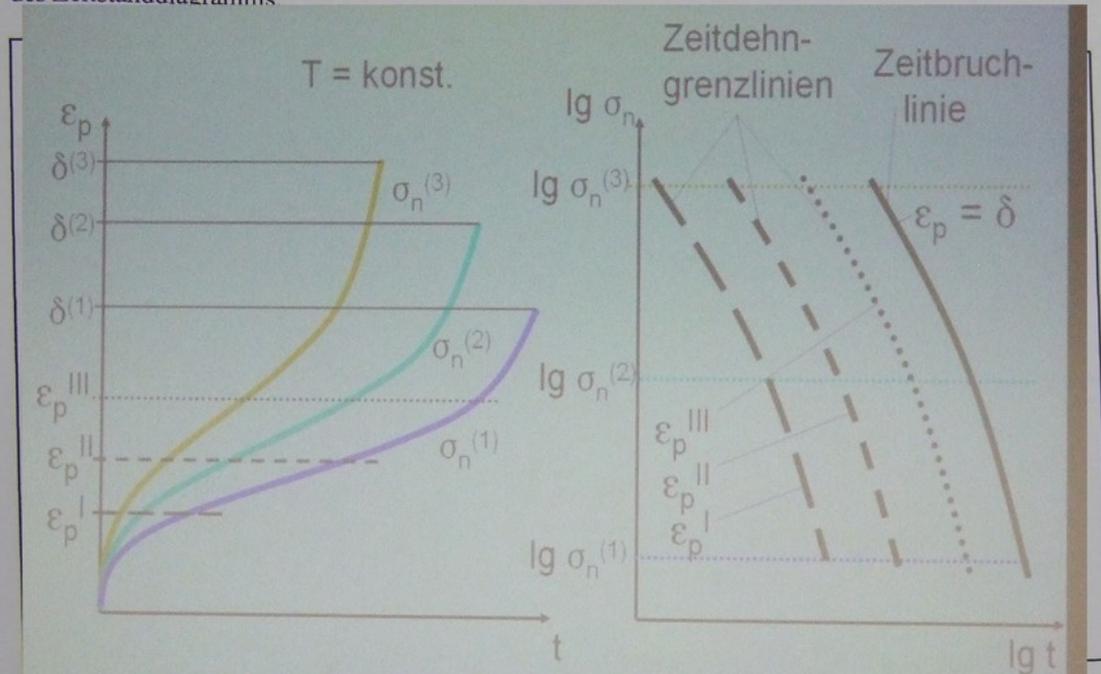


Bild 11.29: Bestimmung des Zeitstanddiagramms

Man erhält somit

- |                      |   |                                                                                                           |
|----------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zeitdehngrenzlinien  | = | Linien konst. plast. Dehnung; zeigen, wann diese bei bestimmten Spannungen erreicht wird                  |
| Zeitbruchgrenzlinien | = | Linien für Bruch; zeigen, wann bei bestimmter Spannung Bruch eintritt                                     |
| $R_{p0,2/t}^{(T)}$   | = | 0,2 %-Zeitdehngrenze für t Stunden bei Temperatur T                                                       |
|                      | = | Werkstoffwiderstand gegen Überschreiten einer plastischen Dehnung von 0,2 % in t Stunden bei Temperatur T |
| $R_{m/t}^{(T)}$      | = | Zeitbruchgrenze für t Stunden bei Temperatur T                                                            |
|                      | = | Werkstoffwiderstand gegen Kriechbruch in t-Stunden bei Temperatur T                                       |
|                      | = | Zeitstandfestigkeit                                                                                       |

### 11.3.3 Hochtemperatur-Verformungsmechanismen

Plastische Verformung erfolgt für  $T \geq 0,4 T_s [K]$  diffusionskontrolliert

durch

#### Versetzungskriechen

Voraussetzung: relativ großes  $\sigma_n$   
mittlere Temperatur

Prozess: Kombiniertes Klettern und Gleiten von Stufenversetzungen zur Umgehung von Hindernissen

#### Diffusionskriechen

sehr kleines  $\sigma_n$   
hohe Temperatur

Gerichteter Materiefluß in Beanspruchungsrichtung durch entgegengesetzt verlaufenden Leerstellenfluß

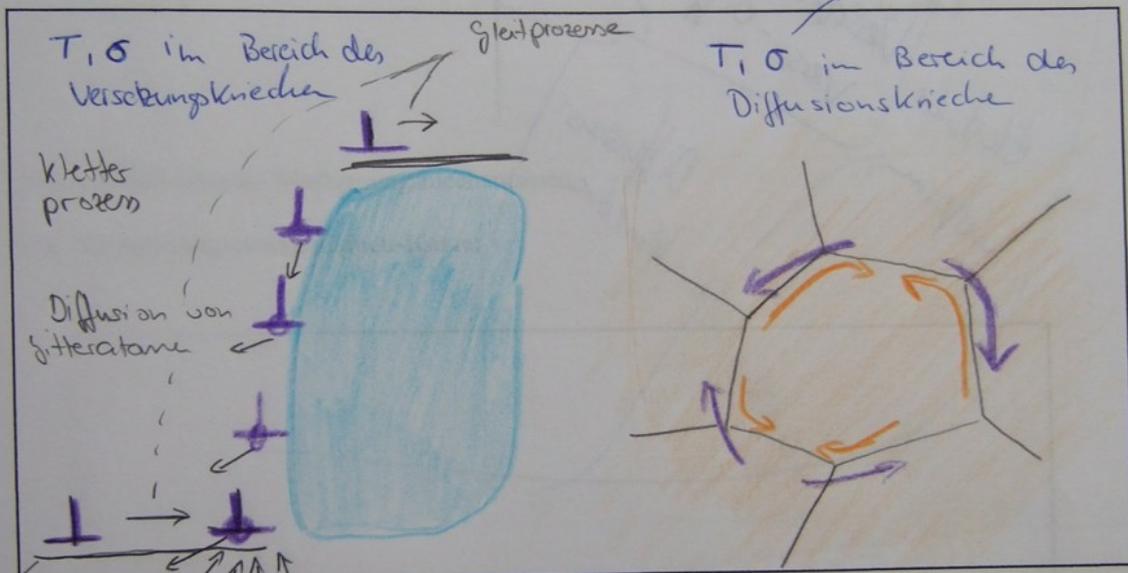


Bild 11.30: Diffusionskontrollierte Prozesse beim Versetzungskriechen und beim Diffusionskriechen

Gleiten

Diffusion von Leerstellen

Geschwindigkeitsbestimmend bei:

← Strom von Leerstelle  
→ Strom von Gitteratomen

	rel. niedriger T	rel. hoher T		rel. niedriger T	rel. hoher T
	Versetzungsdiffusion	Volumendiffusion		Korngrenzendiffusion	Volumendiffusion
				verbunden mit Korngrenzen-Abgleitung	
Diffusion erfolgt:	längs Versetzungslinie	ungerichtet		gerichtet	gerichtet

Quantitativ gilt:

$$\dot{\epsilon}_{II} = a_1 D \sigma^n \quad (n \geq 3)$$

$$\dot{\epsilon}_{II} = a_2 \frac{D_{KG} \sigma}{d^3} \quad \dot{\epsilon}_{II} = a_3 \frac{D_v \sigma}{d^2}$$

$$D = D_{eff} = D_v + \alpha D_{\perp} \rho_i \text{ bzw. } D = D_v$$

mit  $D_{\perp} \approx 10^4 D_v$

Bezeichnung:

Potenzkriechen

Norton-Kriechen

Lineares Kriechen

Coble-Kriechen Nabarro-Herring-Kriechen

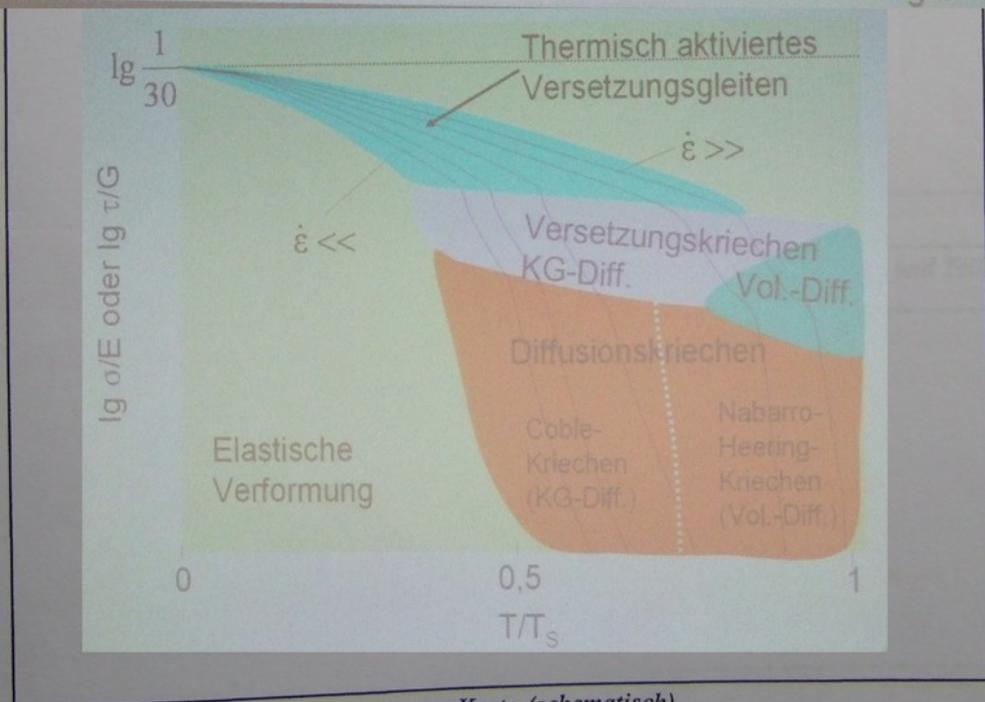
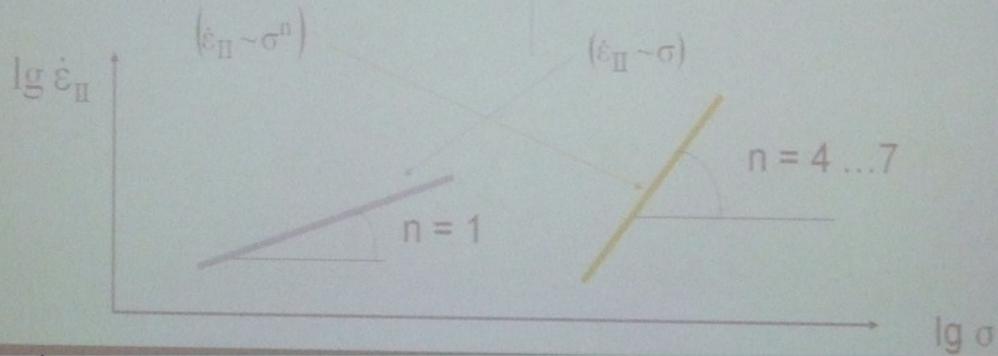


Bild 11.31: Verformungsmechanismen-Karte (schematisch)

### 11.3.4 Einige strukturbedingte Einflußgrößen auf die Kriechkurve

#### a) Korngröße

Abnehmende Korngröße bedeutet wachsendes Korngrenzenangebot  
 ⇒ wachsender Anteil an Korngrenzenabgleitung  
 Somit bei  $t = t_1$ :

$$\varepsilon_p(d_2) < \varepsilon_p(d_1)$$

für  $d_2 > d_1$

$$\text{und } \dot{\varepsilon}_{II}(d_2) < \dot{\varepsilon}_{II}(d_1)$$

Somit grobkristalline Werkstoffe bei Hochtemperatur-Verformung vorteilhafter (z.B. Gußzustände, einkristalline Turbinenschaufel)

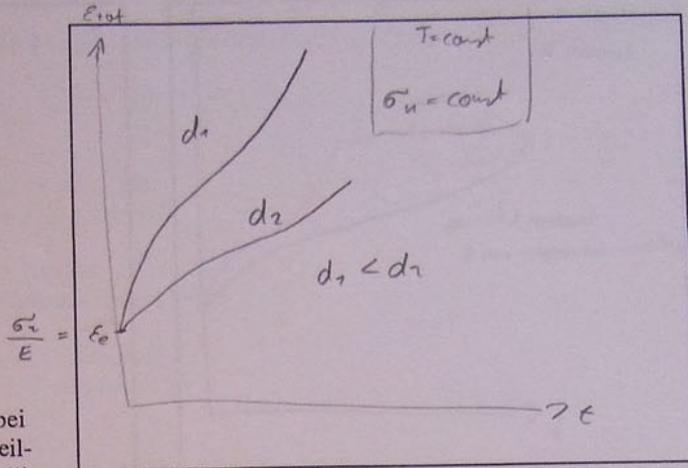


Bild 11.32: Korngrößeneinfluß auf die Kriechkurve (schematisch)

#### b) Legierungszusätze

Beispiel: Nickelbasislegierung (+ Cr, Fe, Co, Mo, W, Al, Ti)

Fe, Mo, W

⇒ Mischkristallverfestigung,

Cr, Mo und W

⇒ Karbidverfestigung

Al, Ti

⇒  $\gamma'$ -Phase  $Ni_3(Al,Ti)$  (kohärente, geordnete Teilchen)

Mischkristall- und Teilchenverfestigung erschweren Versetzungskriechen.

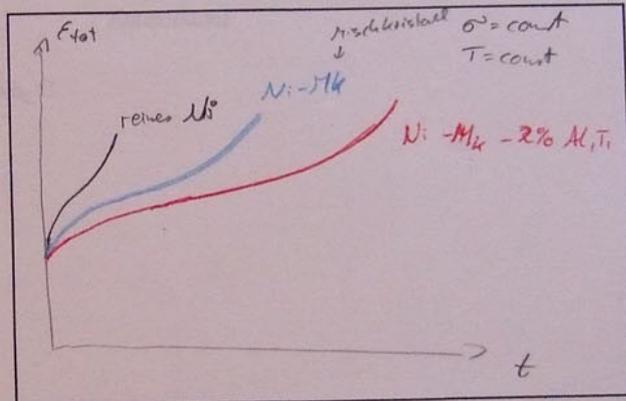


Bild 11.33: Auswirkung der Mischkristall- und Teilchenhärtung auf die Kriechkurve (schematisch)

#### c) Dispersionszusätze

Beispiel: Kobaltbasislegierung

Dispersionsverfestigung behindert Versetzungs- und Diffusionskriechen.

Vorteil der Oxide gegenüber Ausscheidungen:

Größere Stabilität bei hohen Temperaturen

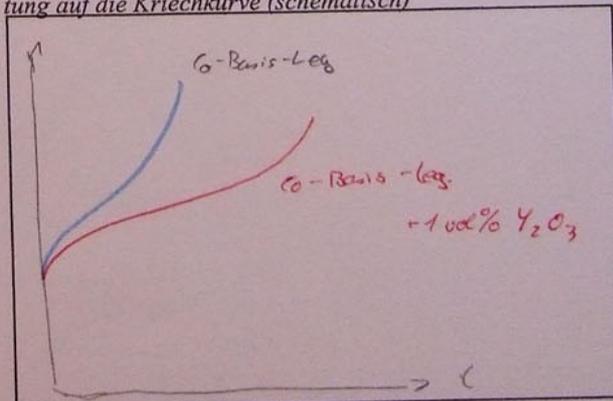


Bild 11.34: Auswirkung von Dispersionszusätzen auf die Kriechkurve (schematisch)

d) Gerichtet erstarrte Eutektika

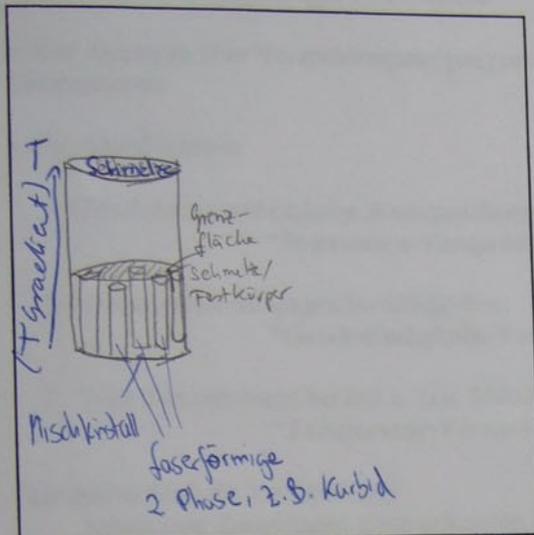


Bild 11.35 a): Gerichtet erstarrte eutektische Legierung (schematisch)

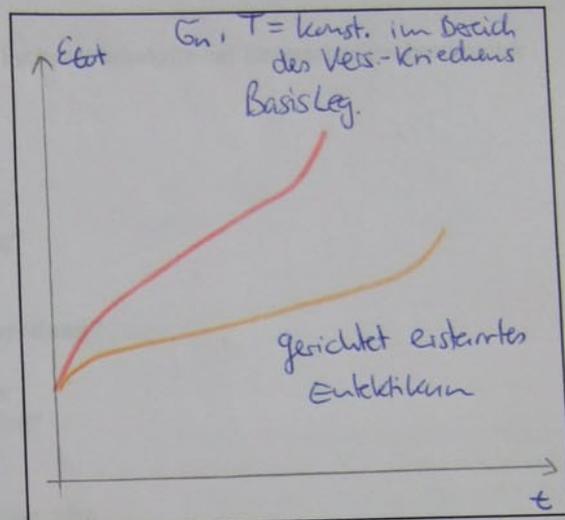
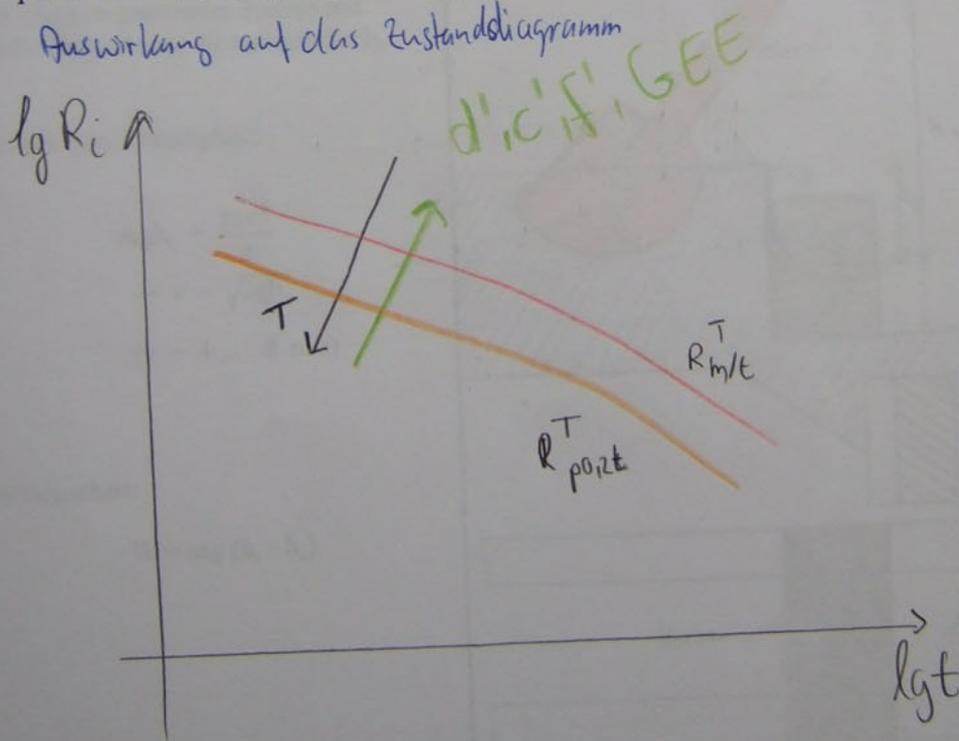


Bild 11.35 b): Vergleich der Kriechkurven der Basislegierung und eines gerichtet erstarrten Eutektikums

Beispiele: Ni + TaC, Co + Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Nb + Nb<sub>2</sub>C



## 1.4 Kerbschlagbiegeversuche

liefern Aussagen über Versprödungsneigung metallischer Werkstoffe bei Unterschreiten bestimmter Temperaturen.

Versprödend wirken:

- 1) Gleichsinnig mehrachsige Beanspruchungen:  
"Spannungs-Versprödung"
- 2) Große Verformungsgeschwindigkeiten:  
"Geschwindigkeits-Versprödung"
- 3) Tiefe Temperaturen bei krz.u. hex. Metallen:  
"Temperatur-Versprödung"

Geeignetes Maß für Versprödung:

Arbeit zum Zerschlagen einer gekerbten Biegeprobe

⇒ **Kerbschlag (biege) zähigkeit**

### 11.4.1 Prinzip

Zerschlagen genormter Proben mit Pendelhammer aus Ausgangshöhe  $h_1$ .

Auftreffgeschwindigkeit:

$$mgh_1 = \frac{mv^2}{2}$$

$$\rightarrow v = \sqrt{2gh_1}$$

$$(v = 4 \dots 8 \text{ m/s})$$

Schlagarbeit:

$$W = mg(h_1 - h_2)$$

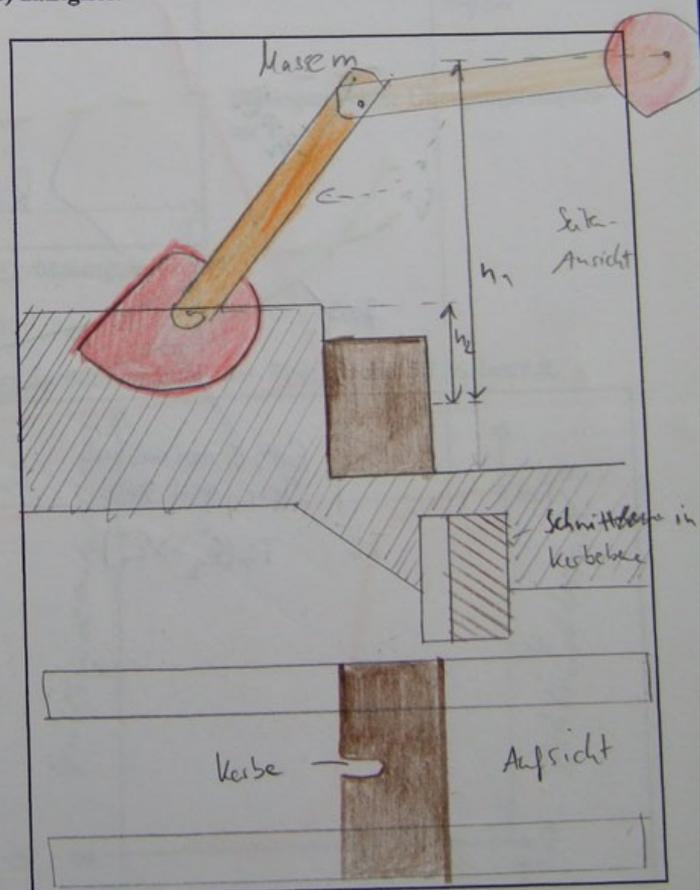


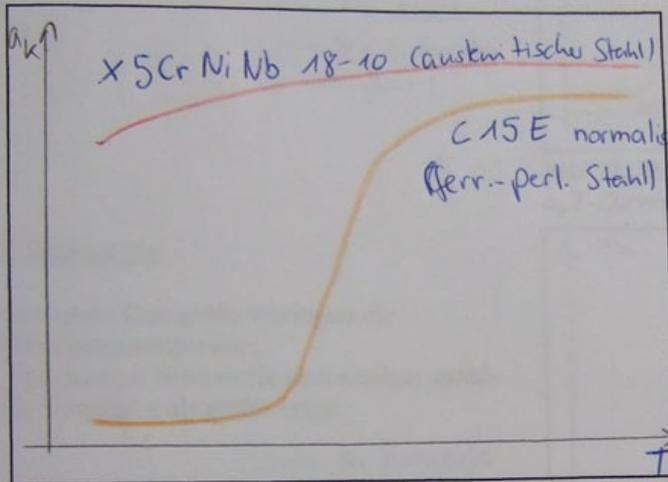
Bild 11.36: Kerbschlagbiegeversuch (Prinzip und Probe)

Kerbschlagzähigkeit  $a_K = \frac{\text{Schlagarbeit}}{\text{Kerbquerschnitt}} = \frac{W}{A_K} \text{ [J/cm}^2\text{]}$

bzw.  $a_K = \frac{mg(h_1 - h_2)}{A_K}$

aber auch:  $a_K = \frac{\text{Schlagarbeit } W}{\text{bei sog. Iso-Proben}} \text{ [J]}$

### 11.4.2 $a_K$ , T-Kurven bei Stählen



Merke:

Ferritisch-perlitische Stähle zeigen Steilabfall der Kerbschlagzähigkeit (Tiefemperaturversprödung!), austenitische Stähle nicht.

Festlegung einer Übergangstemperatur  $T_0$ :

Bild 11.37: Temperaturabhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit

1)  $T = T_0$ , wenn  $a_K = 20 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$

oder 2)  $T = T_0$ , wenn Spröbruchanteil der Bruchfläche 50 % beträgt.

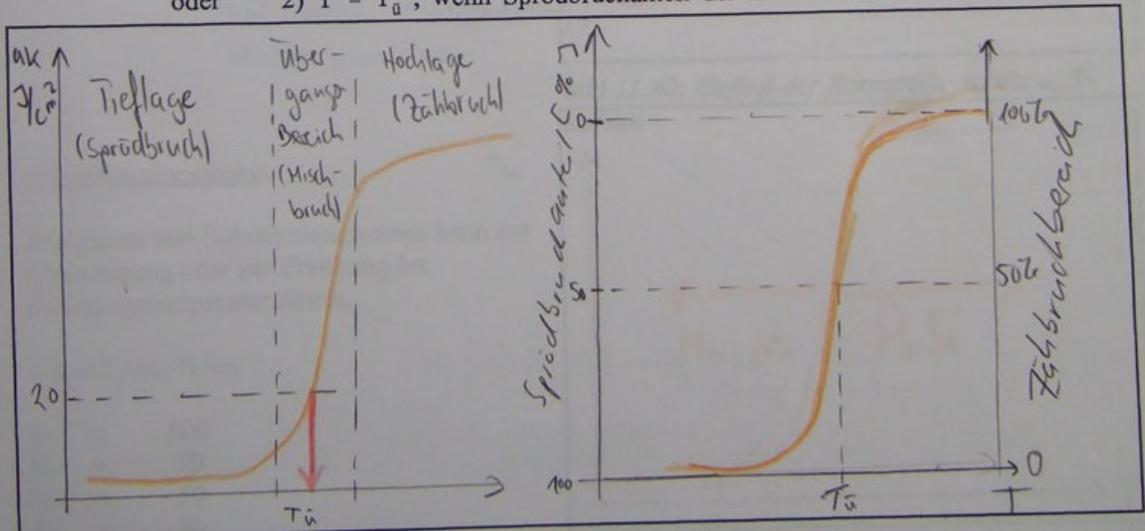


Bild 11.38: Zur Definition der Übergangstemperatur

### 11.4.3 Einige strukturelle Einflüsse bei ferritisch-perlitischen Stählen auf $a_K$

#### a) Kohlenstoffgehalt

Wachsender Kohlenstoffgehalt und somit wachsender Zementitgehalt führt zur Erhöhung der Übergangstemperatur und zur Absenkung der Hochlage.

Festigkeitssteigerung durch wachsenden Zementit Anteil geht zu Lasten der Zähigkeit!

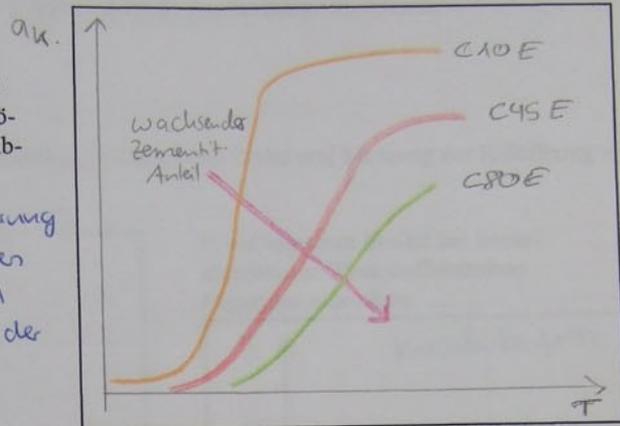


Bild 11.39: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die  $a_K$ -T-Kurven

#### b) Korngröße

Sinkende Korngröße verringert die Übergangstemperatur. Feinkörnige Werkstoffe sind weniger sprödebrüchig als grobkörnige.

Sinkende Korngröße führt zur Steigerung der von Festigkeit und Zähigkeit!  
Daher wichtige Werkstoffentwicklung: Feinkornbaustähle

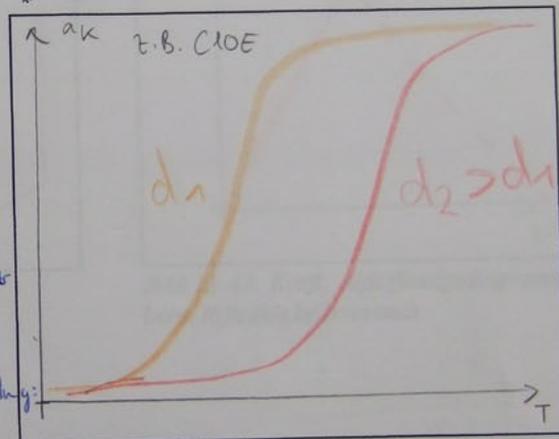


Bild 11.40: Einfluß der Korngröße auf die  $a_K$ -T-Kurven

#### c) Substitutionsatome

Zulegieren von Substitutionsatomen kann zur Erniedrigung oder zur Erhöhung der Übergangstemperatur führen,

z.B.  $\Delta T_{1/2}$ /At.-% bei

P	≈	500
Si	≈	50
Mn	≈	- 50
Ni	≈	- 80

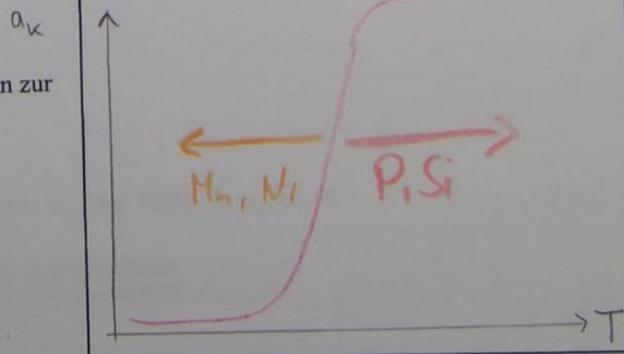


Bild 11.41: Einfluß von Substitutionsatomen auf die  $a_K$ -T-Kurven

## 11.5 Rißzähigkeitsversuche

liefern Aussagen über Werkstoffwiderstand gegen instabile Ausbreitung von Rissen, sog. Rißzähigkeit.

### 11.5.1 Prinzip

Kontinuierliche Beanspruchung einer genormten, rißbehafteten Probe und Messung der Rißöffnung  $v = v' - v_0$

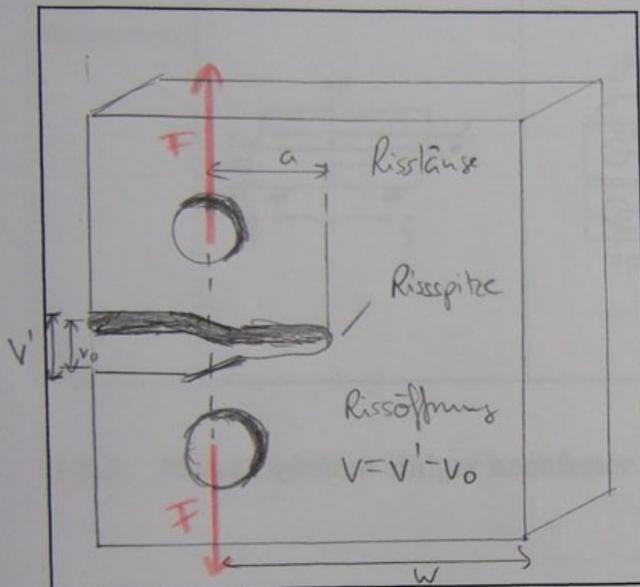


Bild 11.42: Probe für Rißzähigkeitsversuche

F, v-Diagramm besitzt bei linear-elastischem Werkstoffverhalten folgendes Aussehen:

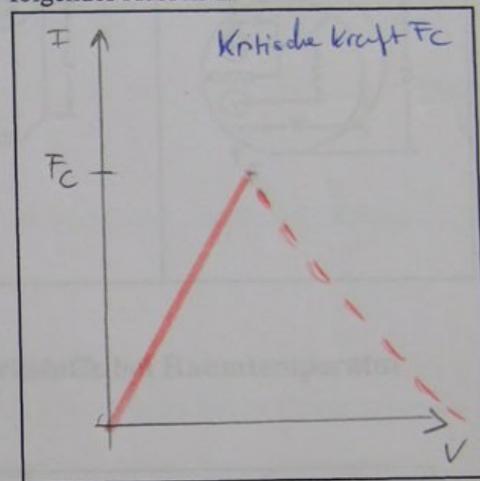


Bild 11.43: Kraft, Riöffnungdiagramm beim Rißzähigkeitsversuch

Instabile Rißausbreitung setzt ein, wenn

Spannungsintensität  $K = \sigma_n \sqrt{\pi a} \cdot Y$  ( $Y = f\left(\frac{a}{W}\right)$  = sog. Geometriefaktor)

kritischen Wert erreicht. Also

$$F \Rightarrow F_c$$

$$\sigma_n \Rightarrow \sigma_c$$

$$K = \sigma_n \sqrt{\pi a} \cdot Y \Rightarrow K_{Ic} \text{ (bei EDZ) bzw. } K_c \text{ (bei ESZ)} = \sigma_c \sqrt{\pi a} \cdot Y$$

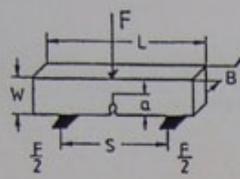
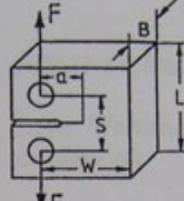
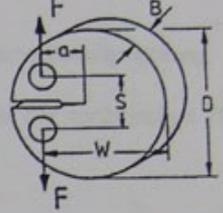
EDZ: Ebener Dehnungszustand  
ESZ: Ebener Spannungszustand

Beanspruchung  $\Rightarrow$  Rißzähigkeit

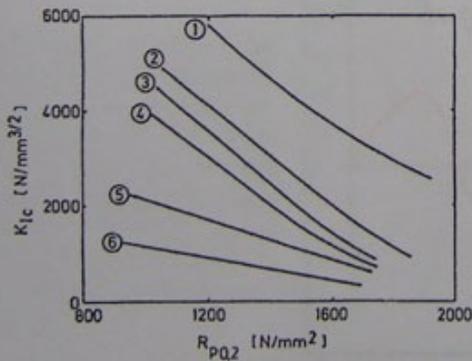
Dann ist die elastisch freiwerdende Energie pro Rißflächenzuwachs = verbrauchte Energie zur Oberflächenvergrößerung + plastische Verformung an Rißspitze pro Rißflächenzuwachs bzw.

$$\text{Energiefreisetzungsrate } G = \text{Rißwiderstand } R$$

### 11.5.2 Übliche Probenformen bei Rißzähigkeitsbestimmungen

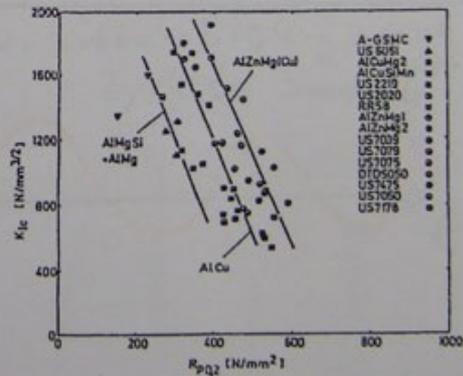
Typ	3-Punkt Biegeprobe (3PB)	Kompakt-Zugprobe -quadratisch- (CT)	Kompakt-Zugprobe -rund- (RCT)
Probenform			

### 11.5.3 Rißzähigkeiten einiger hochfester Werkstoffe bei Raumtemperatur



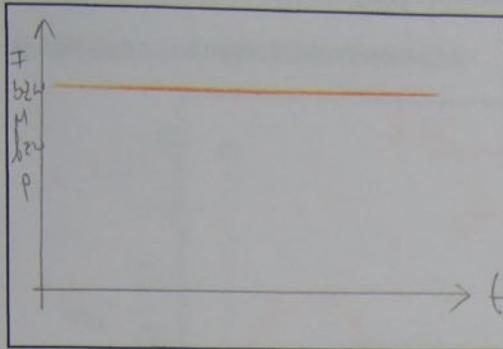
Rißzähigkeiten von Eisenbasislegierung in Abhängigkeit von der 0.2 %-Dehngrenze

- 1) X 1 NiCoMo 18 7 5
- 2) 37 NiCr 7 3
- 3) 35 NiCr 7 4
- 4) X 44 Cr MoV 5 1
- 5) 90 MnV 8
- 6) X 200 Cr 13



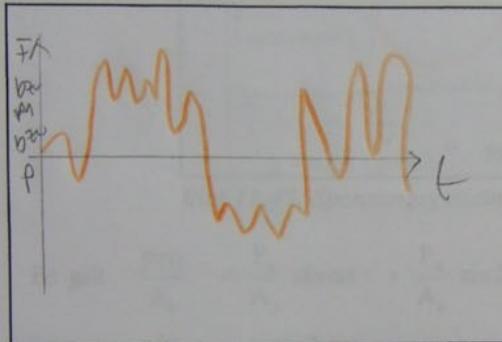
Rißzähigkeiten von Aluminiumbasislegierungen in Abhängigkeit von der 0.2 %-Dehngrenze

## 11.6 Schwingfestigkeits- oder Ermüdungsversuche



Bisher betrachtet: Relativ einfache Last-Zeit-Verläufe, z.B. statische Beanspruchung im Kriechversuch

Bild 11.44: Statische Werkstoffbeanspruchung



Beim Werkstoffeinsatz in der technischen Praxis dagegen oft:

komplizierte Beanspruchungs-Zeit-Funktionen

Bild 11.45: Stochastische Werkstoffbeanspruchung

Einfachste Antworten auf Frage nach Werkstoffverhalten unter zeitlich veränderlicher Beanspruchung liefern periodische Beanspruchungen mit konstanter Amplitude  $\sigma_a$  und konstanter Frequenz  $\nu$ , sog. Einstufenversuche:

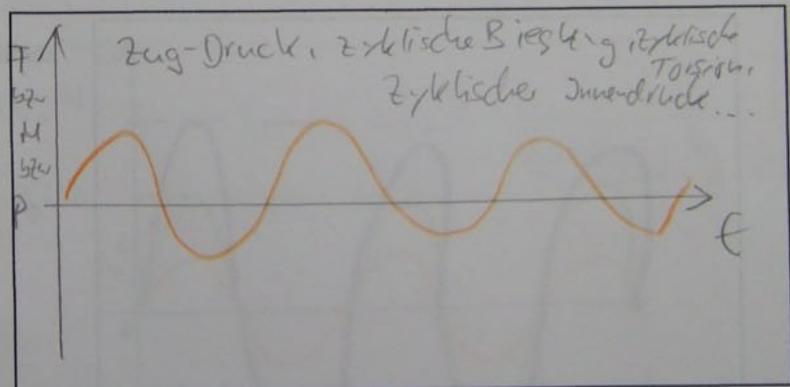


Bild 11.46: Last, Zeit-Verlauf beim Einstufenversuch

**Zentrale Frage:** Nach welcher Lastspielzahl  $N = N_B$  geht Probe zu Bruch?

**Grundsätzliche Erfahrung:**

$\sigma_a < R_m$  führt auf  $N_B < \infty$ , also Bruch!  
(statische Festigkeit  $\neq$  zyklische Festigkeit!)

Man spricht deshalb von "Werkstoffermüdung" (engl.: fatigue)

### 11.6.1 Ermittlung von Wöhlerkurven

Wöhlerkurven liefern Zusammenhang zwischen Beanspruchungsamplitude  $\sigma_a$  und Bruchlastspielzahl  $N_B$

#### a) Spannungsgesteuerte Einstufenversuche

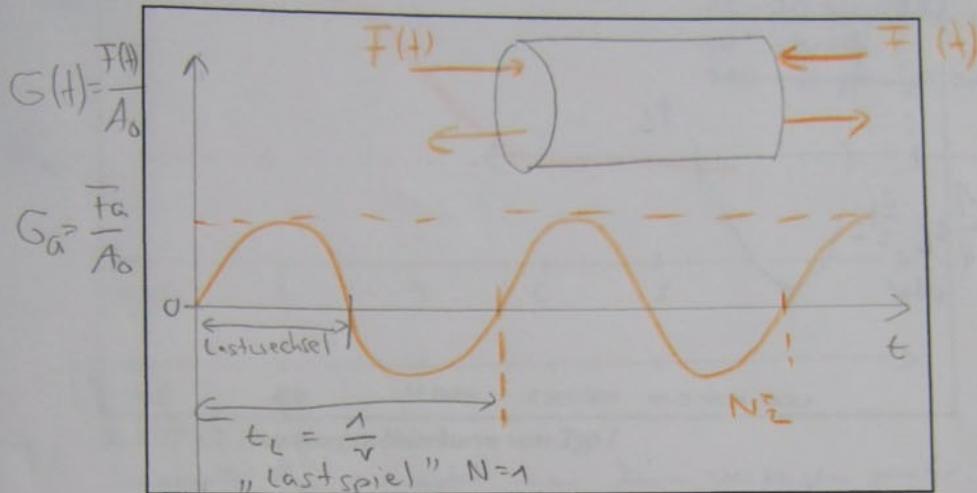


Bild 11.47: Spannungsgesteuerter Einstufenversuch

Es gilt  $\frac{F(t)}{A_0} = \frac{F_a}{A_0} \sin \omega t = \frac{F_a}{A_0} \sin 2\pi \nu t$

bzw.  $\sigma(t) = \sigma_a \sin 2\pi \nu t$

mit  $\sigma_a$  = Spannungsamplitude

Bruch tritt auf nach Zeit  $t_B$  (3)

$$t_B = N_B \cdot t_L = \frac{N_B}{\nu}$$

bzw. Bruchlastspielzahl (2)

$$N_B = t_B \cdot \nu$$

für  $\sigma_a^{(2)} > \sigma_a^{(1)}$   
wird  $N_B^{(2)} < N_B^{(1)}$

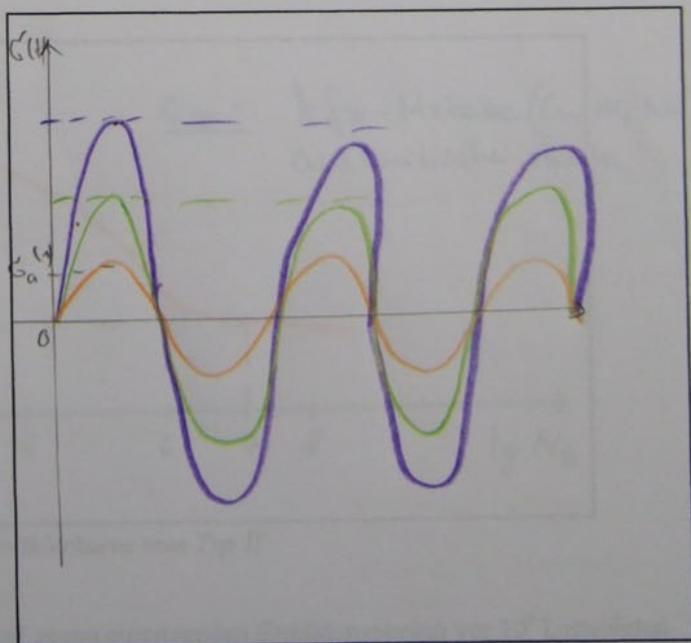


Bild 11.48: Spannungskontrollierte Einstufenversuche mit verschiedenen Amplituden

Auftragen von  $\sigma_a$  über  $\log N_B$  liefert "Spannungswöhlerkurven".  
Es gibt zwei Typen:

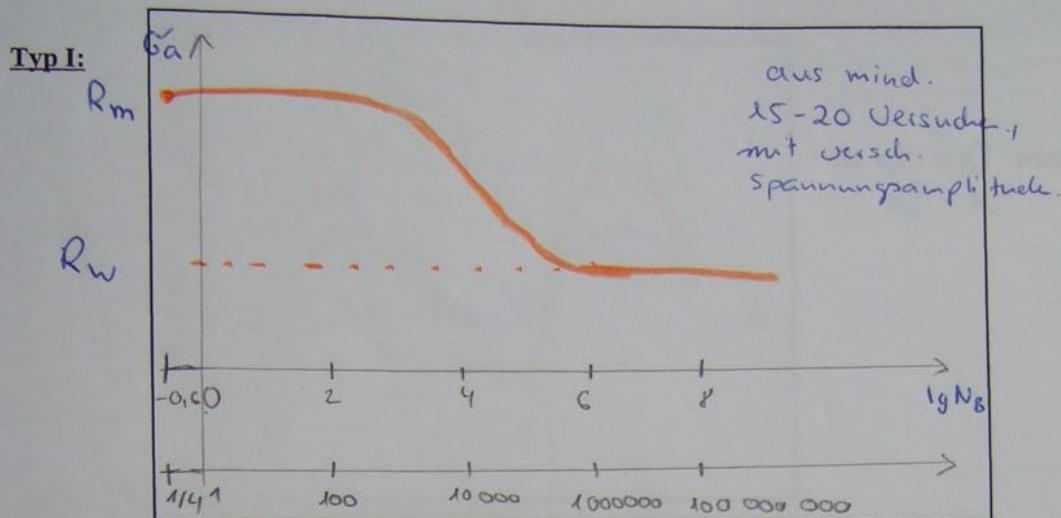


Bild 11.49: Spannungswöhlerkurve vom Typ I

linkshalb  $R_w$  erwartet man kein Versagen mehr.

- $R_w$  = Werkstoffwiderstand gegen einsetzenden Ermüdungsbruch bei unendlich vielen Lastspielen  
= Wechselfestigkeit  $\Delta$  beliebig oft ohne Bruch ertragene Spannungsamplitude

Anmerkung: Üblicherweise wird die Abszisse mit 0 begonnen und als zugehöriger Ordinatenwert  $R_m$  geschrieben!

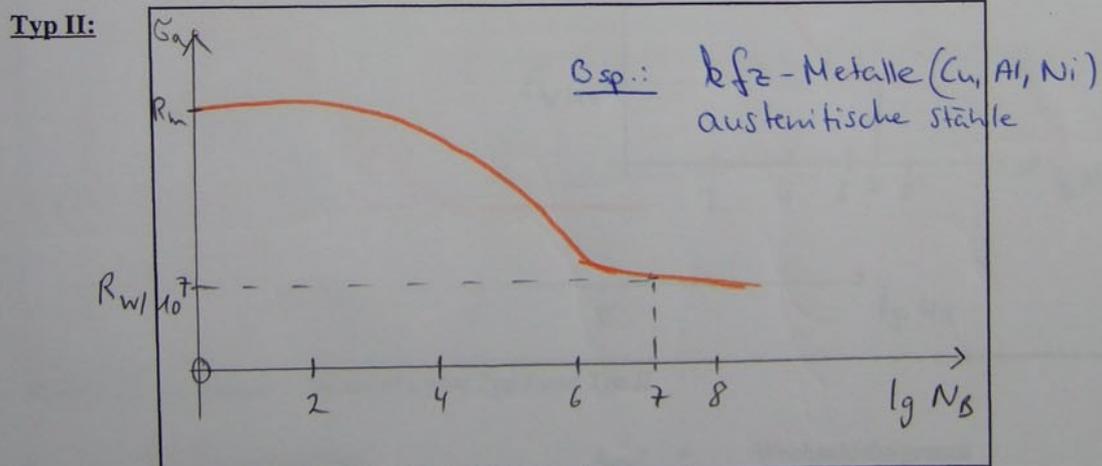
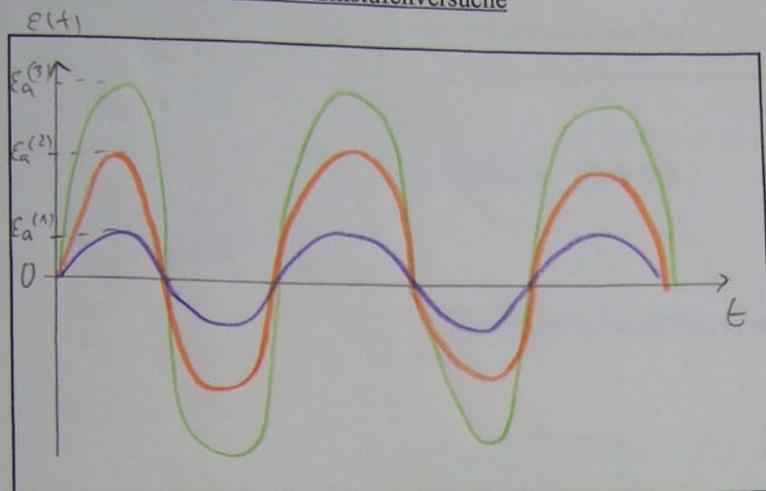


Bild 11.50: Spannungswöhlerkurve vom Typ II

- $R_{w/10^7}$  = Werkstoffwiderstand gegen einsetzenden Ermüdungsbruch vor  $10^7$  Lastspielen  
= Wechselfestigkeit  
 $\Delta$   $10^7$  mal ohne Bruch ertragene Spannungsamplitude

b) Totaldehnungsgesteuerte Einstufenversuche



für  $\epsilon_{a,t}^{(2)} > \epsilon_{a,t}^{(1)}$  wird  
 $N_B^{(2)} < N_B^{(1)}$

Bild 11.51: Dehnungskontrollierte Einstufenversuche mit verschiedenen Amplituden

Auftragen von  $\epsilon_{a,t}$  über  $\log N_B$  liefert Dehnungswöhlerkurven

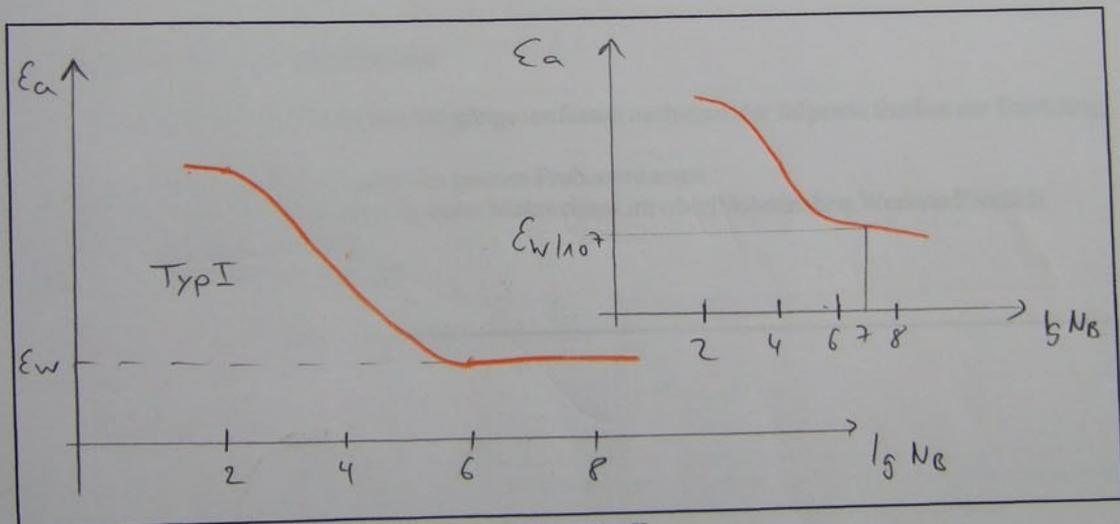


Bild 11.52: Dehnungswöhlerkurven vom Typ I und Typ II

$\epsilon_w$  = Wechselldehngrenze  
 $\Delta$  beliebig oft ohne  
 Bruch ertragene  
 Totaldehnungsamplitude

$\epsilon_w/10^7$  = Wechselldehngrenze  
 $\Delta$  10<sup>7</sup> mal ohne Bruch  
 ertragene Totaldehnungs-  
 amplitude

c) Festigkeitsbereiche der Wöhlerkurve

Dargestellt am Beispiel einer Spannungswöhlerkurve vom Typ I

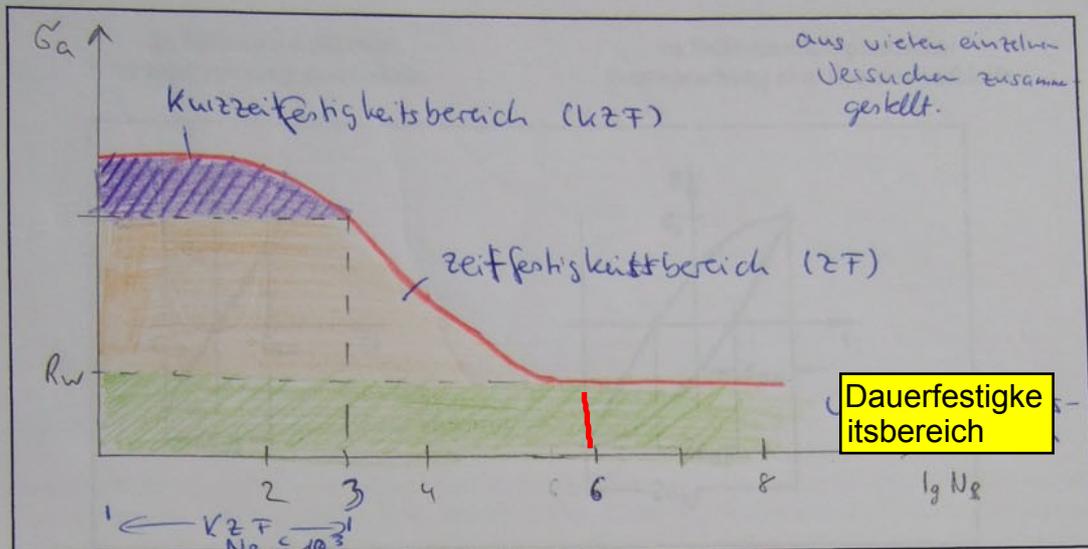


Bild 11.53: Festigkeitsbereiche der Wöhlerkurve

d) Bewertung der Bruchlastspielzahlen

Die zum Ermüdungsbruch führenden Vorgänge umfassen nacheinander folgende Stadien der Ermüdung:

- 1) Ver- bzw. Entfestigungsvorgänge im ganzen Probenvolumen
- 2) Mikrorißbildung und Entwicklung eines Makrorisses im oberflächennahen Werkstoffbereich
- 3) Makrorißausbreitung (stabil)
- 4) Bruch (instabile Rißausbreitung)

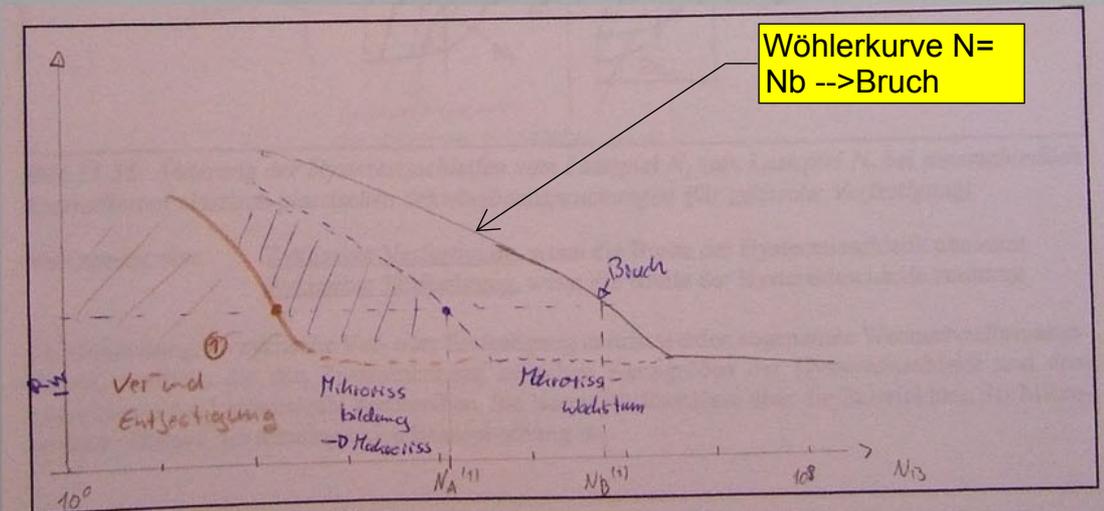


Bild 11.54: Stadien der Ermüdung

### Ver- bzw. Entfestigung:

Mißt man während der schwingenden Beanspruchung den  $\sigma_n, \epsilon_t$ -Zusammenhang, so beobachtet man:

im Falle rein elastischer Beanspruchung eine Gerade

im Falle elastisch-plastischer Beanspruchung eine Hysteresisschleife

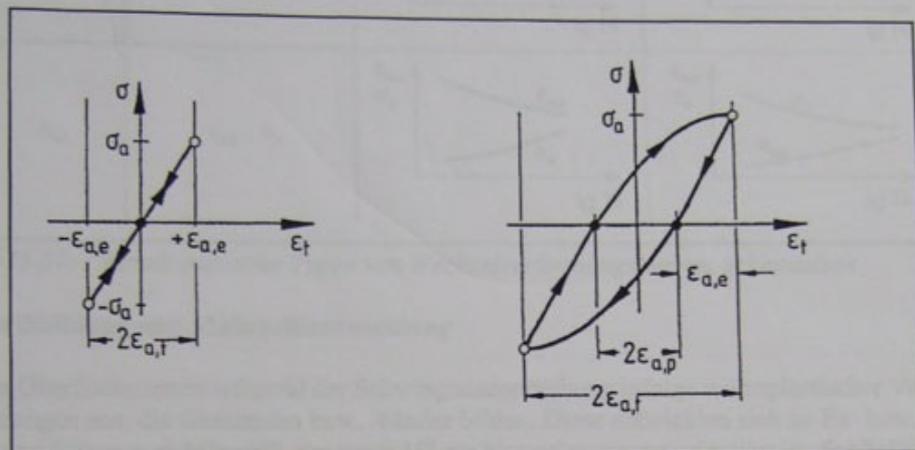


Bild 11.55:  $\sigma_n, \epsilon_t$ -Zusammenhang bei schwingender Beanspruchung

Aufgrund mikrostruktureller Änderungen im Werkstoffvolumen kann sich während der Schwingbeanspruchung die Form der Hysteresisschleife verändern.

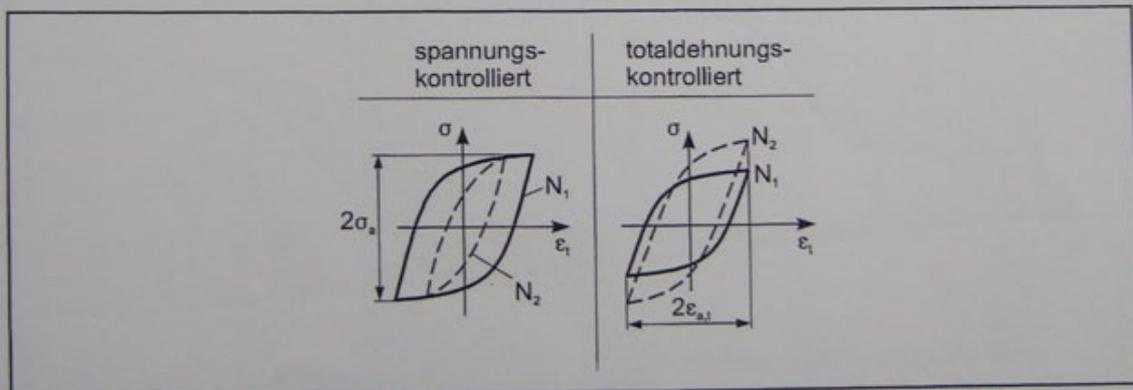


Bild 11.56: Änderung der Hysteresisschleifen vom Lastspiel  $N_1$  zum Lastspiel  $N_2$  bei unterschiedlich kontrollierten elastisch-plastischen Schwingbeanspruchungen (für zyklische Verfestigung)

Man spricht von: Zyklischer Verfestigung, wenn die Breite der Hysteresisschleife abnimmt  
Zyklischer Entfestigung, wenn die Breite der Hysteresisschleife zunimmt

Zur Beurteilung, ob zyklische Ver- oder Entfestigung auftritt werden sogenannte Wechselverformungskurven ermittelt, die den Zusammenhang zwischen Kenngrößen der Hysteresisschleife und dem Logarithmus der Lastspielzahl beschreiben. Sie lassen Rückschlüsse über die Entwicklung der Mikrostruktur während der schwingenden Beanspruchung zu.

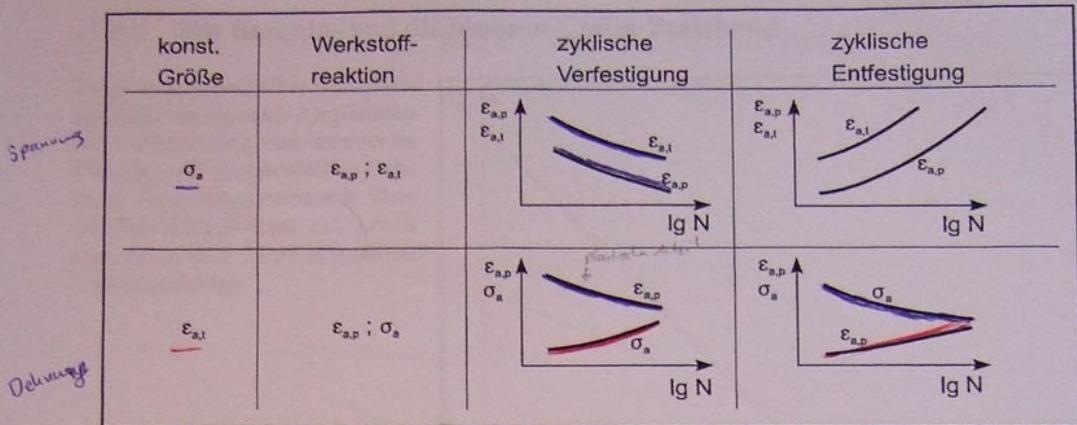


Bild 11.57: Charakteristische Typen von Wechselverformungskurven, schematisch

### Mikrorißbildung und Makrorißentwicklung

Aus der Oberfläche treten während der Schwingbeanspruchung infolge mikroplastischer Verformungen Versetzungen aus, die Gleitstufen bzw. -bänder bilden. Diese entwickeln sich zu Ex- bzw. Intrusionen weiter und führen zum Mikroriß, der unter  $45^\circ$  zur Normalspannung orientiert ist. Schließlich schwenkt dieser senkrecht zur Normalspannung um und wird zum Makroriß.

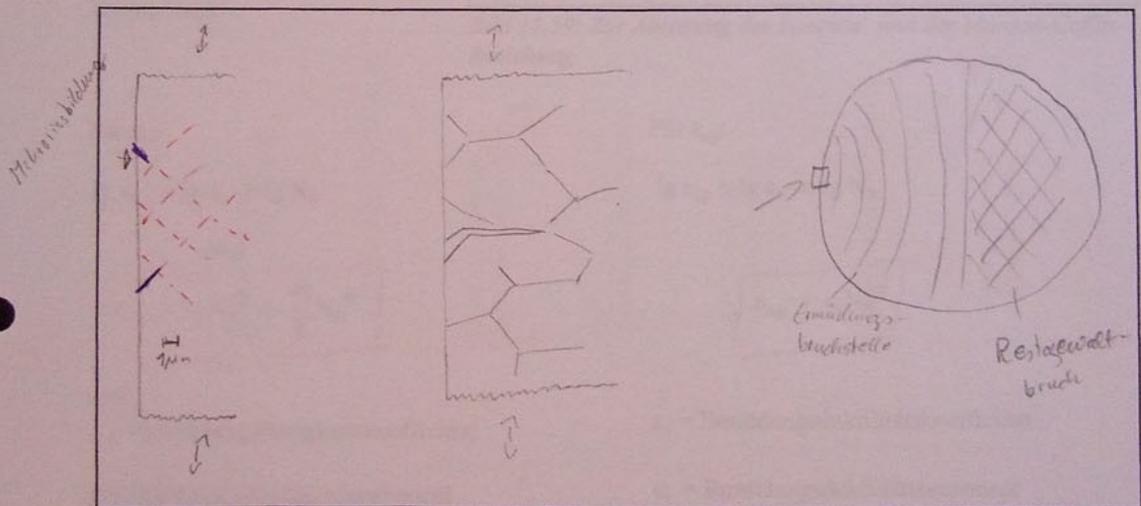


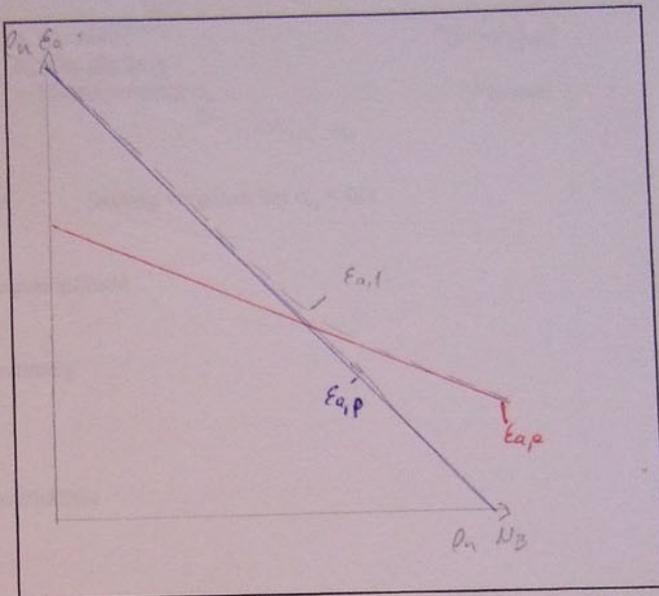
Bild 11.58: Rißbildung und Rißausbreitung

### Makrorißausbreitung

Der Makroriß verlängert sich im Laufe der zyklischen Beanspruchung, bis schließlich der Bruch eintritt. Das Rißausbreitungsverhalten wird in einem gesonderten Versuch der Schwingfestigkeit näher untersucht (vgl. Abschnitt 11.6.4)

## 11.6.2 Die Basquin- und die Manson-Coffin-Beziehung

Trägt man die bei halber Bruchlastspielzahl vorliegenden Amplituden der Totaldehnung, der elastischen Dehnung und der plastischen Dehnung doppeltlogarithmisch über der Bruchlastspielzahl auf, erhält man die in Bild 11.59 skizzierten Zusammenhänge:



Daraus folgt

Für  $\epsilon_{a,e}$ :

$$\lg \epsilon_{a,e} = \lg \epsilon_0 - \beta \lg N_B$$

oder

$$\epsilon_{a,e} = \epsilon_0 N_B^{-\beta} = \frac{\sigma_f}{E} N_B^{-\beta}$$

mit

$\epsilon_0$  = Ermüdungsfestigkeitskoeffizient

$\beta$  = Ermüdungsfestigkeitsexponent

( $\sigma_f/E$  ~ Zugfestigkeit/Elastizitätsmodul)

Mit  $\epsilon_{a,e} E = \sigma_a$  gilt auch

$$\sigma_a N_B^\beta = \text{const.}$$

**Basquin-Beziehung**

Für  $\epsilon_{a,p}$ :

$$\lg \epsilon_{a,p} = \lg \epsilon_f - \alpha \lg N_B$$

$$\epsilon_{a,p} = \epsilon_f N_B^{-\alpha}$$

$\epsilon_f$  = Ermüdungsduktilitätskoeffizient

$\alpha$  = Ermüdungsduktilitätsexponent

( $\epsilon_f$  ~ Brucheinschnürung)

$$\epsilon_{a,p} N_B^\alpha = \text{const}$$

**Manson-Coffin-Beziehung**

Bild 11.59: Zur Ableitung der Basquin- und der Manson-Coffin-Beziehung

### 11.6.3 Überlagerung von statischer und schwingender Beanspruchung

Bisher betrachtet:  $\sigma(t) = \sigma_a \sin 2\pi vt$   
 Jetzt:  $\sigma(t) = \sigma_m + \sigma_a \sin 2\pi vt$   
 → Mittelspannung  $\sigma_m$

#### a) Terminologie

Beschränkung auf positive  $\sigma_m$ -Werte (analog vorgehen bei  $\sigma_m < 0!$ )

Es gilt  $\sigma_a = \frac{\sigma_o - \sigma_u}{2} = \text{Spannungsamplitude}$

$\sigma_m = \frac{\sigma_o + \sigma_u}{2} = \text{Mittelspannung}$

Ferner wird festgelegt

$\kappa = \frac{\sigma_u}{\sigma_o} = \text{Spannungsverhältnis}$

Für  $0 < \sigma_m < \sigma_a$  ist  $\kappa < 0!$

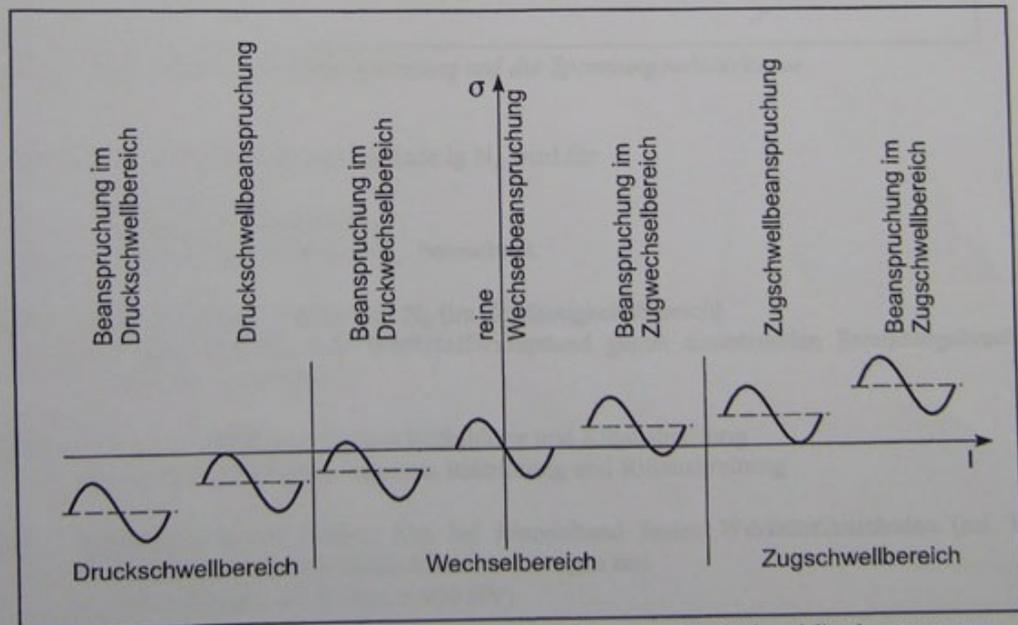


Bild 11.60: Terminologie für Beanspruchungen mit unterschiedlichen Mittelspannungen

b) Mittelspannungseinfluß auf die Spannungswöhlerkurve

Beispiel: Wöhlerlinie vom Typ I

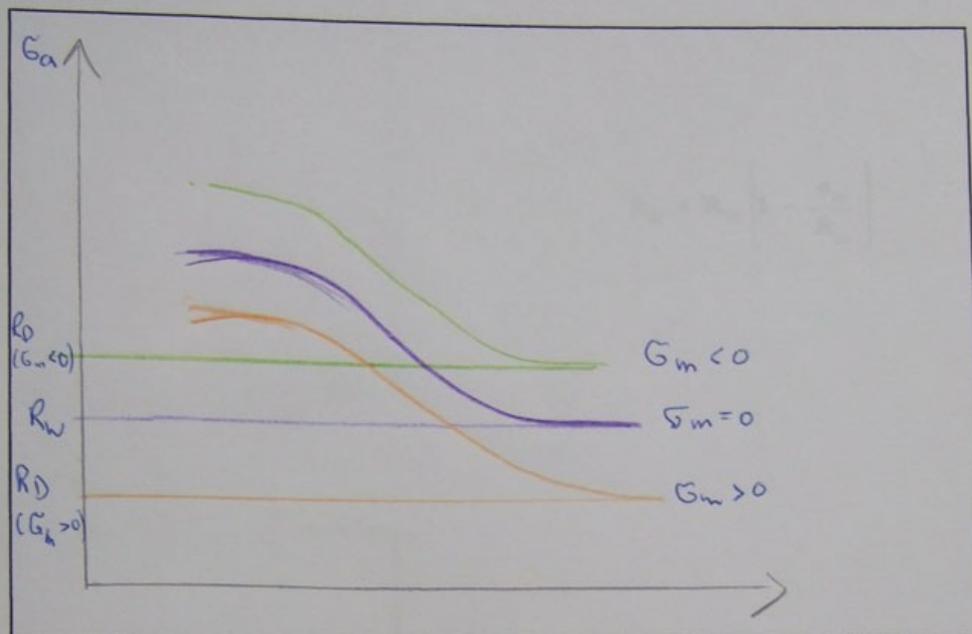


Bild 11.61: Einfluß der Mittelspannung auf die Spannungswöhlerkurve

Die dauerhaft ertragene Spannungsamplitude  $\lg N_B$  wird für

$\sigma_m \neq 0$  als Dauerfestigkeit  $R_D$ ,  
 $\sigma_m = 0$  als Wechselfestigkeit  $R_w$  bezeichnet.

**Befund:** Anwachsendes  $\sigma_m$  verkleinert  $N_B$  (im Zeitfestigkeitsbereich) bzw. erniedrigt  $R_D$ , d.h. Werkstoffwiderstand gegen einsetzenden Ermüdungsbruch ist mittelspannungsabhängig!

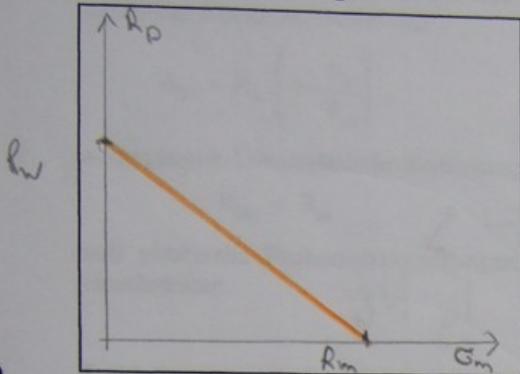
**Ursache:** Zugmittelspannungen fördern Rißbildung und Rißausbreitung  
Druckmittelspannungen hemmen Rißbildung und Rißausbreitung

**Merke:** **Eigenspannungen** wirken sich bei hinreichend festen Werkstoffzuständen (rel. hohe Streckgrenze) stets wie lokale Mittelspannungen aus.  
(z. B. bei Stählen mit Härten  $> 400$  HV)

c) Quantitative Zusammenhänge zwischen Dauerfestigkeit und Mittelspannung

Beschränkung auf  $\sigma_m \geq 0$ . Näherungsansätze aufgrund exp. Befunde.

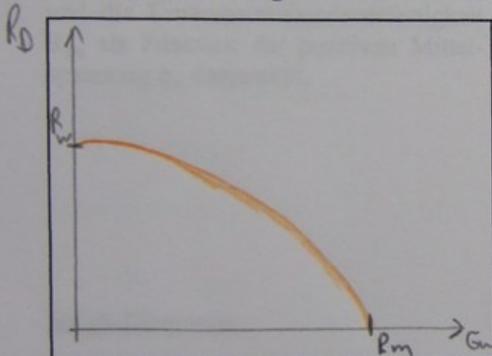
1) Goodman-Näherung



$$R_D = R_w \left[ 1 - \frac{\sigma_m}{R_m} \right]$$

Bild 11.62: Goodman-Näherung

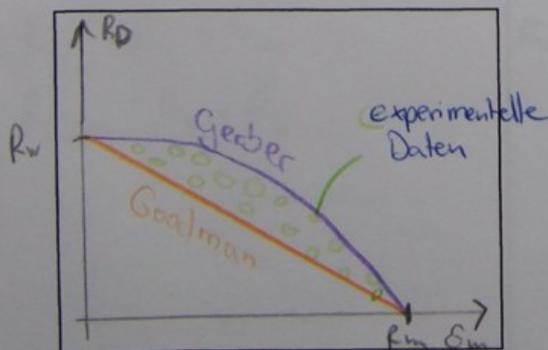
2) Gerber-Näherung



$$R_D = R_w \left[ 1 - \left( \frac{\sigma_m}{R_m} \right)^2 \right]$$

Bild 11.63: Gerber-Näherung

3) Experimentelle Erfahrung



$$R_D = R_w - m \cdot \sigma_m$$

mit  $m = f(R_m)$   
 = Mittelspannungsempfindlichkeit

Bild 11.64: Vergleich experimentell ermittelter Dauerfestigkeit mit der Goodman- und der Gerber-Näherung

# Prüfung

## d) Dauerfestigkeitsschaubilder

beschreiben den Zusammenhang zwischen Mittelspannung und Dauerfestigkeit graphisch. Dabei wird von der Gültigkeit der Goodman-Beziehung

$$R_D = R_w \left( 1 - \frac{\sigma_m}{R_m} \right)$$

ausgegangen. Die zusätzliche Bedingung

$$R_{D0} \leq R_{es}$$

soll plastische Probenverlängerungen einschränken.

### Smithdiagramm:

Im Smithdiagramm (Bild 11.65) werden die Oberspannungsdauerfestigkeit  $R_{D0}$  und die Unterspannungsdauerfestigkeit  $R_{Du}$  als Funktion der positiven Mittelspannung  $\sigma_m$  dargestellt.

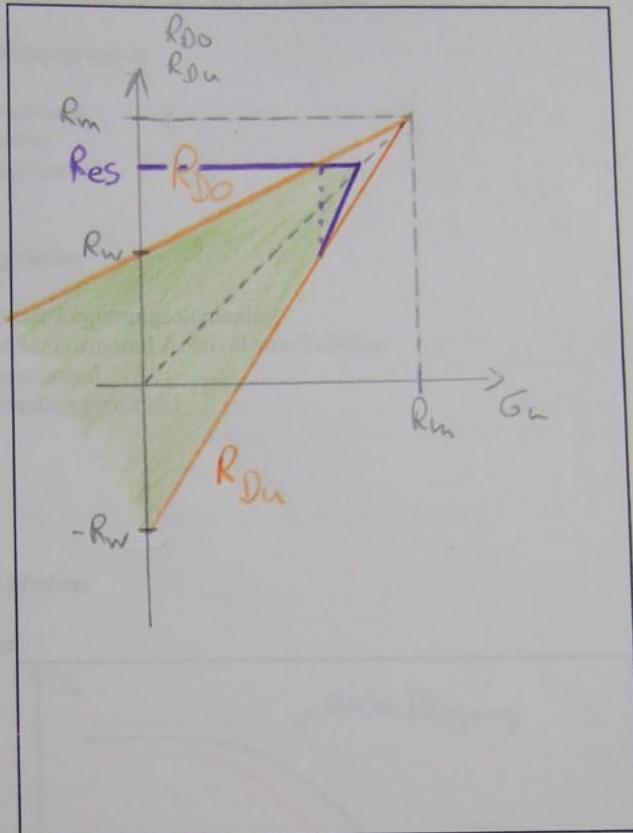


Bild 11.65: Smith-Diagramm

### Haigh-Diagramm:

Im Haigh-Diagramm (Bild 11.66) wird die Dauerfestigkeit  $R_D$  als Funktion der positiven Mittelspannung  $\sigma_m$  dargestellt.

$$R_{D0} = R_D + \sigma_m$$

$$R_{Du} = \sigma_m - R_D$$

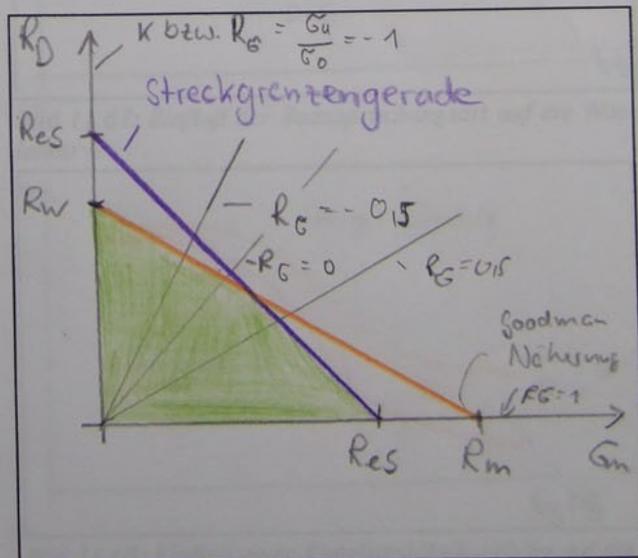


Bild 11.66: Haigh-Diagramm

## 11.6.4 Einige Einflußgrößen auf das Dauerschwingverhalten

Zusammenfassung der Einflußgrößen in 4 Hauptgruppen

- Werkstoffbeanspruchung
  - Spannungszustand
  - Mittelspannung
  - Schwingungsform
  - Frequenz
- Werkstoffzustand
  - Versetzungsdichte
  - Korngröße
  - Gehalt gelöster Legierungselemente
  - Gehalt, Größe, Form und Abstand von Teilchen
  - Oberflächenzustand
  - Wärmebehandlungszustand
- Werkstoffgeometrie
  - Größe
  - Form
  - Kerben
- Werkstoffumgebung
  - Korrosive Medien
  - Druck
  - Temperatur

### a) Werkstoffbeanspruchung

Beanspruchungsart:

Stets wird beobachtet:

$$R_{uW} > R_{bW} > R_{(ZD)W}$$

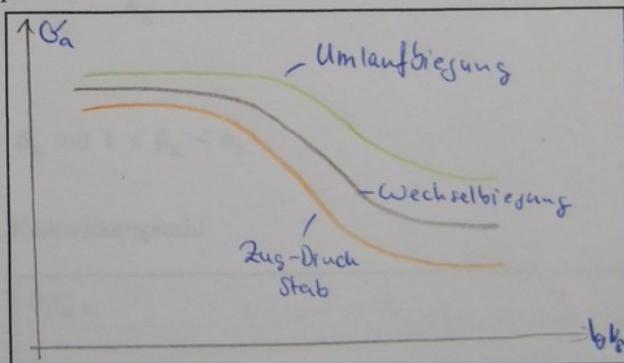


Bild 11.67: Einfluß der Beanspruchungsart auf die Wöhlerkurve

### b) Werkstoffzustand

Kugelstrahlen der Oberfläche:

Der (meist) positive Einfluß auf die Schwingfestigkeit wird durch Verfestigung oberflächennaher Bereiche und/ oder durch erzeugte Druckeigen-spannungen herbeigeführt

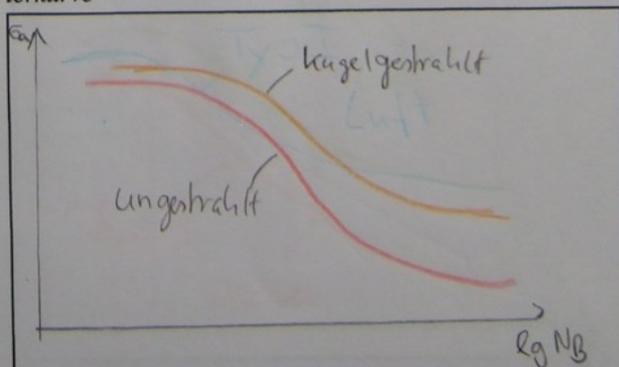


Bild 11.68: Einfluß einer Kugelstrahlbehandlung auf die Wöhlerkurve

c) Werkstoffgeometrie

Kerbwirkung:

Unlegierter Stahl im normalisierten Zustand.

Stets ist  $R_{KW} \leq R_W$

Ursache: Spannungskonzentrationen an Kerben.

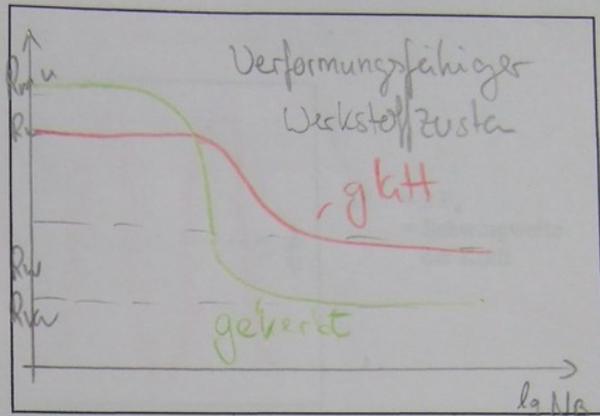


Bild 11.69: Wöhlerkurve glatter und gekerbter Proben

Beschreibung der Kerbwirkung bei statischer **elastischer** Beanspruchung durch **Formzahl**

$$\alpha_K = \sigma_{\max} / \sigma_n$$

$$\text{mit } \sigma_n = \frac{F}{A_K}$$

Bei Ermüdung ist jedoch

$$\frac{R_W}{R_{KW}} = \beta_K \text{ mit } 1 \leq \beta_K < \alpha_K$$

$\beta_K$  : Kerbwirkungszahl

$\beta_K = f(\text{Werkstoff, Oberflächengüte})$

$\beta_K \approx 1$  bei Gußeisen mit Lamellengraphit

$\beta_K = \alpha_K$ ; nie beobachtet

d) Werkstoffumgebung

Vergleich Luft- und Wasserumgebung

Ursache: Ribbildung und Ribausbreitung wird durch H<sub>2</sub>O infolge korrosivem Angriff beschleunigt.

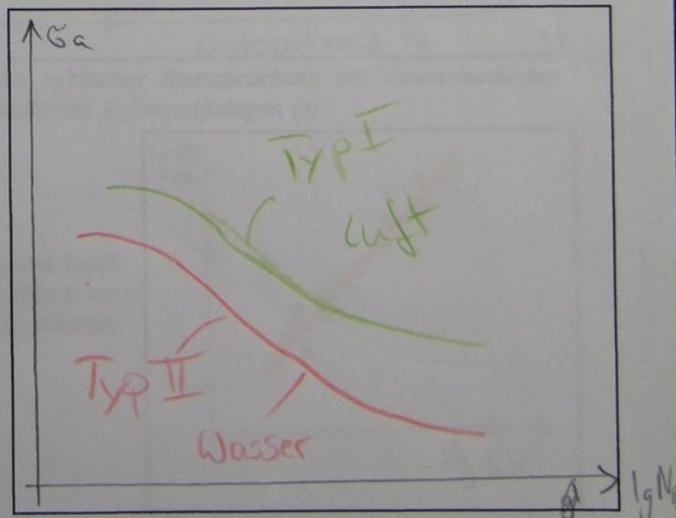


Bild 11.70: Wöhlerkurve für unterschiedliche Umgebungsmedien

## 11.6.5 Rißausbreitung

△ Stadium 3 der Ermüdung (vgl. 11.6.1 d)

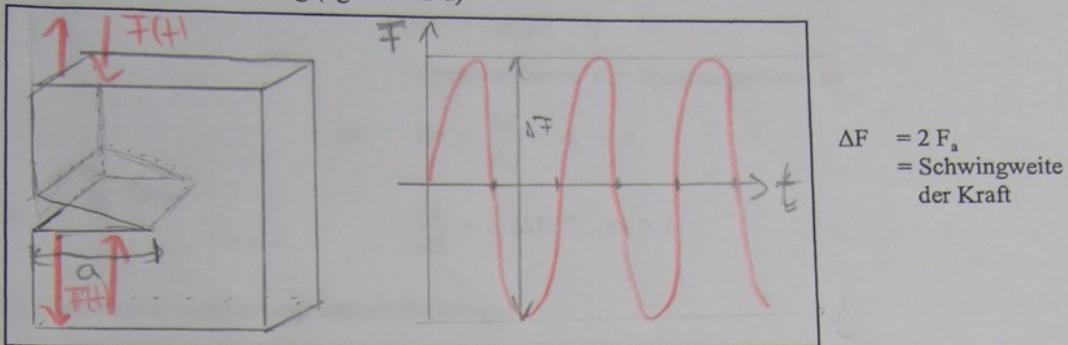


Bild 11.71: Zyklische Beanspruchung einer rißbehafteten Probe

Erfahrung:

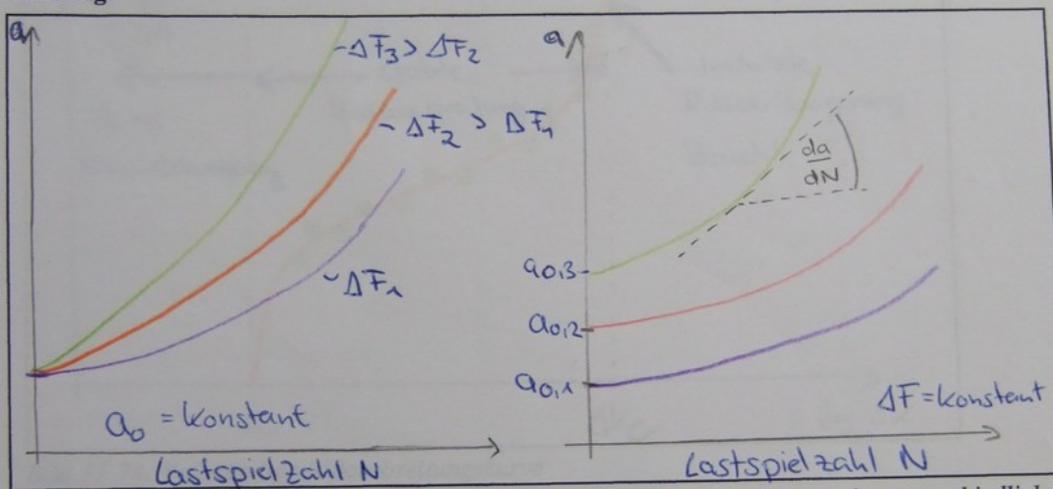


Bild 11.72: Entwicklung der Rißlänge bei zyklischer Beanspruchung mit unterschiedlicher Schwingbreite der Kraft (a) bzw. unterschiedlichen Anfangsrißlängen (b)

Vermutung:

Da Anriß Voraussetzung für Rißausbreitung und damit Probenbruch ist, regelt die **Spannungsintensität K** vor Rißspitze das Rißausbreitungsgeschehen (vgl. Abschn. 11.5)

Experimenteller Befund:

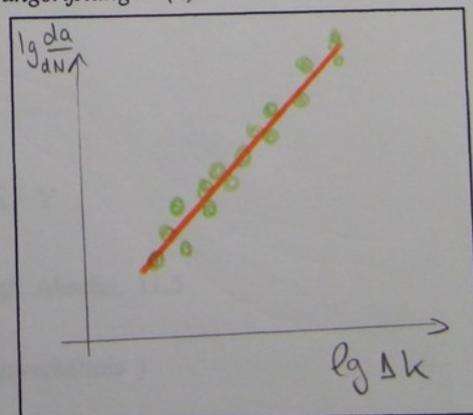


Bild 11.73: Rißausbreitungsgeschwindigkeit als Funktion der Schwingbreite der Spannungsintensität

$$\frac{da}{dN} = \text{" Rißausbreitungsgeschwindigkeit"}$$

$$\Delta K = \Delta \sigma \sqrt{\pi a} \cdot Y$$

= Schwingbreite der Spannungsintensität

$$\text{mit } \Delta \sigma = \frac{\Delta F}{A_0} = \sigma_o - \sigma_u$$

Also: 
$$\frac{da}{dN} = c (\Delta K)^m, m > 1$$

Die Kennwerte c und m sind werkstoffabhängig.

Präzisierung für kleine und große  $\Delta K$ :

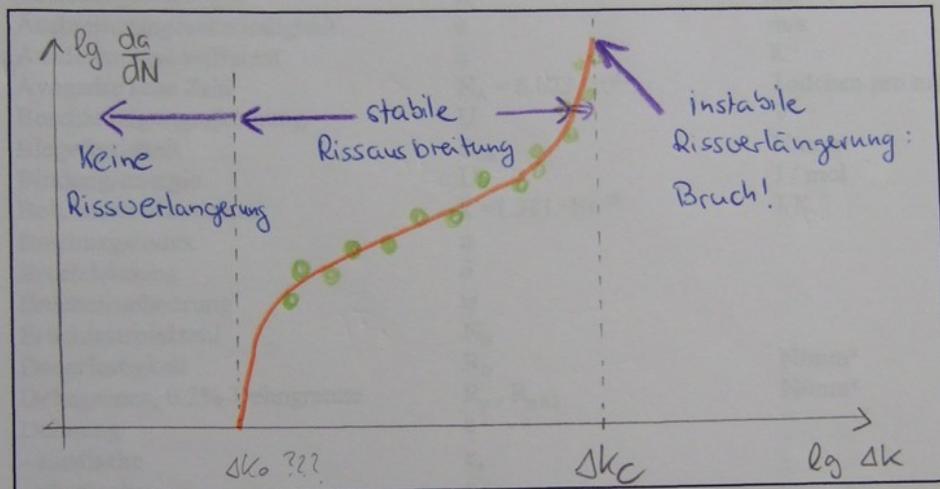


Bild 11.74: Vollständige Rißausbreitungskurve

Dabei ist oberer Grenzwert  $\Delta K_c$  gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta K_c &= (\sigma_{o,c} - \sigma_u) \sqrt{\pi a} \cdot Y \\ &= \left( 1 - \frac{\sigma_u}{\sigma_{o,c}} \right) \sigma_{o,c} \sqrt{\pi a} \cdot Y \end{aligned}$$

mit  $\sigma_{o,c} \sqrt{\pi a} \cdot Y = K_c \rightarrow$  vgl. Abschn. 11.5

$$\text{und } \frac{\sigma_u}{\sigma_{o,c}} = \kappa \text{ ( Spannungsverhältnis )}$$

$$\Rightarrow \Delta K_c = (1 - \kappa) K_c$$

# Nomenklatur der Vorlesung Werkstoffkunde I, II

Name	Formelzeichen	Einheiten
Achsenwinkel	$\alpha, \beta, \gamma$	°
absolute Temperatur	T	K
Aktivierungsenthalpie, mittlere	$\Delta H$	J / mol
Anteil kovalenter Bindungen	f	
Arbeit	W	Nm, J
Atomabstand	a	nm
atomare Masseneinheit	$m_u$	g
Atommasse, mittlere relative	$m_a$	
Atomprozent, Gehalt in	c'	At.-%
Atomradius	r	m
Auflösungsvermögen	X	nm
Ausbreitungsgeschwindigkeit	c	m/s
Ausdehnungskoeffizient	$\alpha$	K <sup>-1</sup>
Avogadro'sche Zahl	$N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$	Teilchen pro mol
Beschleunigungsspannung	U	V
Biegefestigkeit	$R_{bm}$	N/mm <sup>2</sup>
Bindungsenergie	U	J / mol
Boltzmann-Konstante	$k = 1.381 \cdot 10^{-23}$	J/K
Brechungsindex	n	
Bruchdehnung	$\delta$	
Brucheinschnürung	$\psi$	
Bruchlastspielzahl	$N_B$	
Dauerfestigkeit	$R_D$	N/mm <sup>2</sup>
Dehngrenze, 0.2%-Dehngrenze	$R_p, R_{p0.2}$	N/mm <sup>2</sup>
Dehnung	$\epsilon$	
- elastische	$\epsilon_e$	
- plastische	$\epsilon_p$	
- totale	$\epsilon_t$	
Dichte	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>
Diffusionsweg,	x	m
Druck	p	bar
Druckfestigkeit	$R_{dm}$	N/mm <sup>2</sup>
Elastizitätsmodul	E	N/mm <sup>2</sup>
Elementarladung	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$	C = A · s
Enthalpie	H	J/mol
Ermüdungsduktilitätskoeffizient	$\epsilon_f$	
Ermüdungsduktilitätsexponent	$\alpha$	
Ermüdungsfestigkeitskoeffizient	$\epsilon_0$	
Ermüdungsfestigkeitsexponent	$\beta$	
Formzahl	$a_k$	
Frequenz	v, f	Hz
Gaskonstante	$R = N_A \cdot k = 8.314$	J / (K mol)
Geometriefaktor	Y	
Gitterkonstante, Elementarzellenabmessungen	$a_0, b_0, c_0$	nm, 10 <sup>-8</sup> cm

Name	Formelzeichen	Einheiten
Glasübergangstemperatur	$T_G$	$^{\circ}\text{C}$
Glasübergangstemperaturbereich (Erweichungsbereich)	$\Delta T_E$	$^{\circ}\text{C}$
Gleichgewichtsabstand	$a_0$	nm
Grenzflächenenergie	$\gamma$	J
Grenzlinsen im Zustandsdiagramm hexagonal	A hex	$^{\circ}\text{C}$
Induktivität	L	$(\text{V} \cdot \text{s})/\text{A} = \text{H}$
Intensität	I, i	
Kerbformzahl	$\alpha_K$	
Kerbschlagzähigkeit	$a_K$	$\text{J}/\text{cm}^2$
Kerbwechselfestigkeit	$R_{KW}$	$\text{N}/\text{mm}^2$
Kerbwirkungszahl	$\beta_K$	
Kraft	F	N
kubischflächenzentriert	kfz	
kubischraumzentriert	krz	
Ladung	q	$\text{C} = \text{A} \cdot \text{s}$
Länge	L	m
Leerstellenkonzentration	$c_L$	
elektrische Leitfähigkeit	$\lambda_{\text{elektr}}$	$\text{m}/(\Omega \cdot \text{mm}^2)$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.9979 \cdot 10^8$	m/s
Linienvektor	$\vec{s}$	
linearer Schwächungskoeffizient	$\lambda$	$\text{m}^{-1}$
Martensitfinishtemperatur	$M_f$	$^{\circ}\text{C}$
Martensitstarttemperatur	$M_s$	$^{\circ}\text{C}$
Masse Neutron	$m_n$	g
Masse Proton	$m_p$	g
Massekonzentration	c	Ma.-%
Mittelspannung	$\sigma_m$	$\text{N}/\text{mm}^2$
Molmasse	$m_M, A$	g/mol
Molvolumen	$V_m$	$\text{cm}^3/\text{mol}$
Nennspannung	$\sigma_n$	$\text{N}/\text{mm}^2$
Normalspannung	$\sigma$	$\text{N}/\text{mm}^2$
numerische Apertur	A	
Ohmscher Widerstand	R	$\Omega$
Orientierungsfaktor (Taylor-Faktor)	$M_T$	
Planck'sches Wirkungsquantum	$h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$
Potentialdifferenz	U	V
Querkontraktionszahl, Poisson-Zahl	$\nu$	
relative Atommasse	$A_r$	
Restaustenitgehalt	RA	Vol.-%
Rißöffnung	$\nu$	m
Rißzähigkeit	$K_{Ic}$	$\text{N}/\text{mm}^{3/2}$
Schärfentiefe	S	mm
Scherung, plastische	$\gamma, \gamma_p$	
Schmelztemperatur	$T_S$	$^{\circ}\text{C}$
Schmelztemperaturbereich	$\Delta T_S$	$^{\circ}\text{C}$

Name	Formelzeichen	Einheiten
Schmid-Faktor	m	
Schubmodul	G	N/mm <sup>2</sup>
Schubspannung	$\tau$	N/mm <sup>2</sup>
Selbstdiffusionskoeffizient	D <sub>s</sub>	cm <sup>2</sup> /s
Spannungsintensität	K	N/mm <sup>3/2</sup>
Spannungsverhältnis	$\kappa$	
Stoffmenge	n	Teilchen pro mol
Streckgrenze	R <sub>eS</sub>	N/mm <sup>2</sup>
Strom	I	A
Temperatur	T	°C
Thermoschockbeständigkeit	R <sub>TS</sub>	
Totaldehnung	$\epsilon_t$	
Totaldehnungsamplitude	$\epsilon_{a,t}$	
Umformgrad	$\phi$	
Umwandlungsgeschwindigkeit	u	m/s
Vergrößerung	V	
Verlängerung	$\Delta L$	m
Verschiebung	$\delta$	m
Versetzungsdichte	$\rho_t$	m / m <sup>3</sup>
Verweilzeit, mittlere	$\tau_L$	s
Volumen	V	m <sup>3</sup>
Volumenprozent	c''	Vol.-%
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda$	W / (m · K)
wahre Dehnung	$\phi_t$	
Wechseldehnungsgrenze	$\epsilon_w$	
Wechselfestigkeit	R <sub>w</sub>	N/mm <sup>2</sup>
Wellenlänge	$\lambda$	nm
werkstoffabhängige Größe	B	(N · s) / (mm <sup>2</sup> )
Zeit	t	s
Zeitbruchgrenze, Zeitstandfestigkeit	R <sub>m/t</sub> <sup>(T)</sup>	N/mm <sup>2</sup>
Zeitdehnungsgrenze	R <sub>px/t</sub> <sup>(T)</sup>	N/mm <sup>2</sup>
zeitliche Ableitungen	$\dot{x}, x$	
Zersetzungstemperatur	T <sub>z</sub>	°C
Zugfestigkeit	R <sub>m</sub>	N/mm <sup>2</sup>

### Subscripts:

Name	Formelzeichen
Anfang	a
abkühlen	r
Atomsorten, Legierungsbestandteile	A, B
Auflösung	Lös
Ausgangszustand, Gleichgewicht, Referenz	0

Name	Formelzeichen
Bildungs-	B
effektiv	eff
elastisch	e
Ende	e
Erstarrung-	Er
erwärmen	c
Erweichung	E
eutektisch	eu
Faser	F
Gleichgewicht	e
Kohlenstoff	C
Korngrenze	KG
Leerstelle	L
liquidus	liq
Lüders	L
Matrix	M
Maximum	max
Minimum	min
Mischkristall	MK
$\alpha$ -MK	$\alpha$
$\beta$ -MK	$\beta$
$\delta$ -MK	$\delta$
$\gamma$ -MK	$\gamma$
Peritektikum	Per
plastisch	p
Querhaupt-	Q
Schmelz-, Schmelze	S
Schraubenversetzung	$\odot, \otimes$
Segregation	Seg
Siede-	Si
solidus	sol
Stufenversetzung	$\perp, \top$
Summationsindex	i
Teilchen	Teil
thermisch	th
total	t
Übergangstemperatur	Ü
Verflüssigungs-	V
Versetzung	Vers
Zug/Druck	Z-D
auf ein Mol bezogen	*
Ausscheidung	(Aus)
Dispersion	(Disp)
Matrix	(Matrix)