

Werkstoffe und Fertigung II

Prof. Dr. K. Wegener
Frühjahrssemester 2020

Autographie:
©2020 IWF, Prof. Dr. K. Wegener
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Inhaltsverzeichnis

10 Wärmebehandlung im Gleichgewicht	325
10.0 Lernziel	325
10.1 Einleitung	325
10.2 Glühen	328
11 Wärmebehandlung im Ungleichgewicht	337
11.0 Lernziel	337
11.1 Einleitung	337
11.2 Härte und Härtemessung	337
11.3 Umwandlung in der Perlitstufe (mit Diffusion)	344
11.4 Umwandlung in der Martensitstufe (ohne Diffusion)	346
11.5 Verformungsinduzierter Martensit	354
11.6 Formgedächtnislegierungen	356
11.7 Umwandlung in der Zwischenstufe	360
12 ZTU-Schaubild	363
12.0 Lernziel	363
12.1 Einleitung	363
12.2 Das isotherme ZTU-Schaubild	365
12.3 Das kontinuierliche ZTU-Schaubild	372
12.4 Härt(en) von Stählen	375
12.5 Vergüten von Stählen	379
12.6 Thermomechanische Behandlung	382
13 Wärmebehandlung der Oberflächen	385
13.0 Lernziel	385
13.1 Einleitung	385
13.2 Selektives Erwärmen der Oberfläche	385
13.3 Verfahren mit Änderung der Legierung	386
14 Ausscheidung, Aushärtung	389
14.0 Lernziel	389
14.1 Einleitung	389
14.2 Keimbildung	391
14.3 Teilchenwachstum	392
14.4 Mechanische Eigenschaften durch Teilchenhärtung	394

14.5 Sonderformen der Teilchenhärtung	400
15 Stähle	402
15.0 Lernziel	402
15.1 Der Kerbschlagbiegeversuch	402
15.2 Bezeichnungssystematik für Stahlwerkstoffe	406
15.3 Allgemeine Baustähle	418
15.4 Wirkung der Legierungselemente	421
15.5 Baustähle	432
15.6 Werkzeugstähle (Umwandlungshärtbare Stähle)	436
16 Eisen-Kohlenstoff-Gusswerkstoffe	442
16.0 Lernziel	442
16.1 Einleitung und Übersicht	442
16.2 Stahlguss	442
16.3 Gusseisen allgemein	443
16.4 Bezeichnungssystematik von Gusseisen	446
16.5 Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL)	449
16.6 Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS)	454
16.7 Bainitisches Gusseisen (GJS)	459
16.8 Temperguss	460
17 Aluminium und Aluminium-Legierungen	462
17.0 Lernziel	462
17.1 Leichtmetalle	462
17.2 Bezeichnung	465
17.3 Nichtaushärtbare Legierungen (Mischkristallhärtung und Härtung durch Versetzungen)	471
17.4 Aushärtbare Legierungen	475
17.5 Glühen von Al-Werkstoffen	480
17.6 Aluminiumgusslegierungen	481
17.7 Korrosionsverhalten von Aluminium	484
18 Kupfer, Kupferlegierungen	485
18.0 Lernziel	485
18.1 Einleitung	485
18.2 Kupfermetalle	485
19 Nickel, Nickel-Legierungen	492
19.0 Lernziel	492
19.1 Einleitung	492
19.2 Fe-Ni-Legierungen	492
19.3 Maraging-Stähle	493
19.4 Werkstoffe mit kleinem Ausdehnungskoeffizienten	494
19.5 Hochwarmfeste Nickellegierungen (Superlegierungen)	496

19.6 "Memory"-Legierungen	497
20 Physikalische Eigenschaften	498
20.0 Lernziel	498
20.1 Thermische Eigenschaften	498
20.2 Elektrische Eigenschaften	507
20.3 Magnetische Eigenschaften	519
20.4 Supraleitung	536
21 Polymere - Struktur	539
21.0 Lernziel	539
21.1 Einführung	539
21.2 Chemischer Aufbau der Polymere	543
21.3 Gestalt der Makromoleküle von Polymeren	552
21.4 Grösse der Makromoleküle von Polymeren	555
21.5 Ordnung der Makromoleküle	555
21.6 Bindungskräfte der Makromoleküle	562
21.7 Einteilungsmöglichkeiten der Polymere	565
22 Polymere – Klassifizierung und Zustände	569
22.0 Lernziel	569
22.1 Klassifizierung nach physikalischen Eigenschaften	569
22.2 Polymerzustände	569
23 Polymere - Mech. Eigenschaften im festen Zustand	584
23.0 Lernziel	584
23.1 Spannungs-Dehnungsverhalten	584
23.2 Zeitabhängiges Verhalten	586
23.3 Bestimmung des Schubmoduls viskoelastischer Kunststoffe	595
23.4 Polymere unter mechanischer Belastung	600
24 Polymere – Physikalische Eigenschaften	606
24.0 Lernziel	606
24.1 Wärmeleitfähigkeit	606
24.2 Wärmeausdehnung	607
24.3 Elektrische Eigenschaften	607
25 Spezielle Beispiele von Polymeren	613
25.0 Lernziel	613
25.1 Flüssigkristalline Polymere (LCP - liquid crystal polymer)	613
25.2 Polymerlegierungen	615
26 Bruch und Bruchzähigkeit	617
26.0 Lernziel	617

26.1 Bruchverhalten (Gewaltbruch)	617
26.2 Bruchmechanik	624
27 Keramische Werkstoffe - Struktur	639
27.0 Lernziel	639
27.1 Definition	639
27.2 Anwendungen	640
27.3 Kristalline Festkörper	643
27.4 Silikate	648
27.5 Kohlenstoff	651
27.6 Fehler in Kristallen	653
27.7 Mischungen verschiedener keramischer Werkstoffe	655
27.8 Nichtkristalline Festkörper	656
27.9 Der porige Festkörper	659
28 Keramische Werkstoffe – Herstellung	662
28.0 Lernziel	662
28.1 Herstellung	662
28.2 Gründe / Zwänge, die den Einsatz pulvermetallurgischer Verfahren notwendig machen	665
28.3 Pulverherstellung und Formgebung	666
28.4 Formgebungsmethoden	667
28.5 Der Brand keramischer Werkstoffe (Sinterung)	667
29 Keramische Werkstoffe - Mechanische Eigenschaften	673
29.0 Lernziel	673
29.1 Einleitung	673
29.2 Elastisches Verhalten	674
29.3 Verformungsverhalten bei Raumtemperatur	675
29.4 Festigkeit von keramischen Werkstoffen	675
29.5 Bruchverhalten	681
29.6 Langzeitfestigkeit (Lebensdauer unter statischer Last)	684
29.7 Lebensdauer unter dynamischer Last	687
29.8 Kriechen	689
30 Keramische Werkstoffe - Physikalische Eigenschaften	691
30.0 Lernziel	691
30.1 Leitfähigkeit	691
30.2 Dielektrische Eigenschaften	694
30.3 Magnetische Eigenschaften	698
30.4 Thermische Eigenschaften	699
30.5 Chemische Eigenschaften	702

Kap. 10 Wärmebehandlung im Gleichgewicht – Glühen

10.0 Lernziel

1. Glühverfahren und deren Anwendungsziele
2. Verfahrensabläufe
3. Abbau von Eigenspannungen durch das Spannungsarmglühen

10.1 Einleitung

Der Wärmebehandlung der Eisenwerkstoffe kommt eine sehr grosse technische und wirtschaftliche Bedeutung zu, da sich bestimmte gewünschte Gebrauchseigenschaften durch zielgerichtete Beeinflussung bzw. Änderung des Gefügeaufbaus einstellen lassen. Somit sind Bearbeitungen im weichen Zustand möglich, während die Gebrauchseigenschaften durch die Wärmebehandlung eingestellt werden. Ausser Eisenwerkstoffen lassen sich auch andere Materialien wärmebehandeln, jedoch hängen die Wärmebehandlungsverfahren sehr von den jeweils auftretenden Phasenumwandlungen ab, sind also je nach Zustandsschaubild eines Legierungssystems festzulegen. Im folgenden werden daher Wärmebehandlungsverfahren für *Eisenwerkstoffe* beschrieben.

Definition

Wärmebehandlung Unter *Wärmebehandlung* versteht man Vorgänge, bei denen ein Werkstück im festen Zustand einer oder mehreren Zeit-Temperatur-Folgen unterworfen wird. Während dieser Vorgänge kann ein umgebendes Mittel – z.B. Gasatmosphäre – die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche des Werkstückes ändern.

Zeitfaktor bei Umwandlung Bei den Zustandsschaubildern ist ein wesentlicher Faktor, die *Zeit*, nicht berücksichtigt. Diese Schaubilder geben deshalb nur die *Richtung* und das *Ziel* der Umwandlungen bei Temperaturänderungen an, nicht aber die dazu notwendige Zeit, oder, ob der Gleichgewichtszustand bei der betreffenden Geschwindigkeit der Temperaturänderung überhaupt erreicht werden kann.

Die Austenitumwandlung muss durch Ferrit- oder Zementit-Keime eingeleitet werden. Diese beruhen auf der zufälligen Entstehung von Stellen mit geeigneter Zusammensetzung und geeigneter Struktur innerhalb des Austenit-Gitters durch die thermischen Atombewegungen, wobei diese Bereiche genügend Energie zur Bildung der neuen Grenzflächen besitzen müssen. Diese *Keimbildung* benötigt

eine gewisse Zeit. Deshalb gelingt es, den Austenit unzersetzt auf Temperaturen bis weit unterhalb der aus dem Zustandsschaubild hervorgehenden *Gleichgewichtstemperaturen* zu *unterkühlen*. Dadurch können je nach *Umwandlungstemperatur* sehr unterschiedliche Gefüge erhalten werden. Damit lassen sich auch die mechanischen Eigenschaften in sehr weiten Grenzen beeinflussen.

Wärmebehandlung im Gleichgewicht Bei der Wärmebehandlung im Gleichgewicht, den Glühverfahren, werden zeitabhängige Effekte der Phasenumwandlung nicht ausgenutzt. Umwandlungen erfolgen bei geringer Unterkühlung, d.h. langsamen Abkühlgeschwindigkeiten.

Wärmebehandlung im Ungleichgewicht Die Wärmebehandlungsvorgänge im Ungleichgewicht sind vor allem Umwandlungsvorgänge des unterkühlten Austenits. Die Abkühlgeschwindigkeit ist dementsprechend gross. Alle Härteverfahren sind Umwandlungen im Ungleichgewicht.

Charakterisierung der Umwandlungsreaktionen

Da bei der Wärmebehandlung Umwandlungsreaktionen eine entscheidende Rolle spielen, ist es vernünftig, die Wärmebehandlungsverfahren auf die sogenannten Umwandlungspunkte zu beziehen (siehe Tab. 10.1, Fig. 10.1 und Fig. 10.2). Dabei gilt es zu beachten, dass die Umwandlungspunkte vom C-Gehalt abhängig sind. Die in Fig. 10.1 angegebenen beziehen sich auf Reineisen. (Ferrit α verliert oberhalb der Curie-Temperatur - ohne Gefügeumwandlung - seine ferromagnetischen Eigenschaften und wird paramagnetisch, man nennt ihn β -Ferrit)

Umwandlungsreaktion	Umwandlungspunkte			Linie
	allgemein	Erwärmen	Abkühlen	
$\delta \rightleftharpoons \gamma$	A_4	Ac_4	Ar_4	NI
$\gamma \rightleftharpoons \beta$ und $\gamma \rightleftharpoons \alpha$	A_3	Ac_3	Ar_3	GS
$\beta \rightleftharpoons \alpha$ (sog. Curie Punkt)	A_2	Ac_2	Ar_2	MO
$\gamma \rightleftharpoons$ Perlit	A_1	Ac_1	Ar_1	PK
$\gamma \rightleftharpoons \gamma + Fe_3C_{sek}$	A_{cm}	Ac_{cm}	Ar_{cm}	ES

Tab. 10.1: Umwandlungspunkte

Um Wärmebehandlungsverfahren am Zustandsschaubild auszurichten erhalten die Umwandlungspunkte, d.h. die Phasengrenzlinien Kurzbezeichnungen, die mit A (arrêt = Haltepunkt) beginnen. Die

Unterscheidung zwischen A_r und A_c ist notwendig, da bei endlicher Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeit eine *Hysteresis* beobachtet wird.

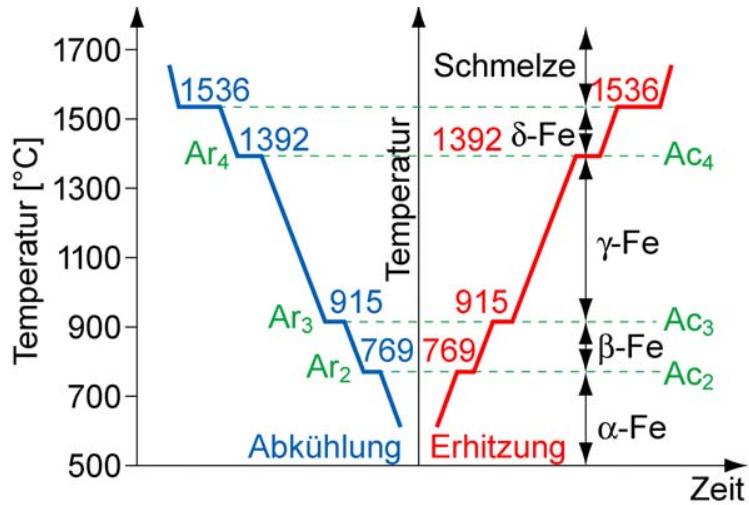


Fig. 10.1: Umwandlungspunkte für Reineisen. A = Haltepunkt oder Knickpunkt.

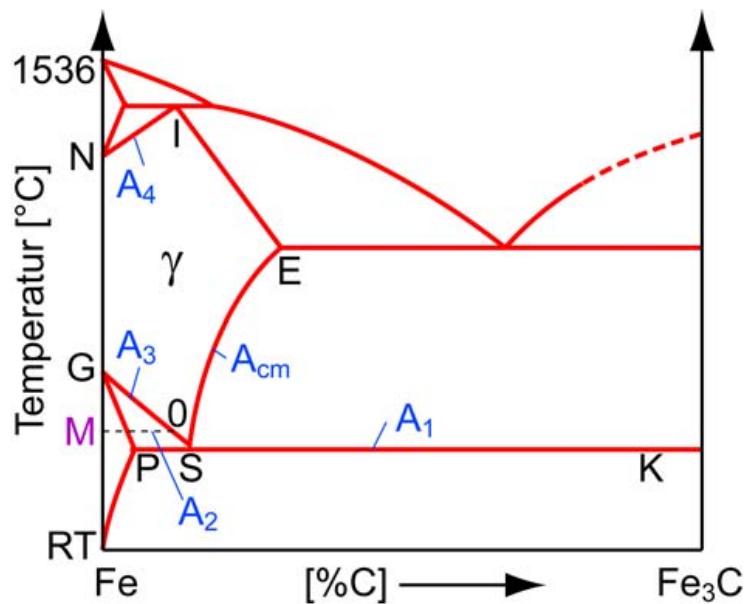


Fig. 10.2: Umwandlungspunkte

Im Eisen-Kohlenstoff-diagramm wird beispielsweise die GS-Linie dementsprechend allgemein auch A_3 -Linie genannt.

10.2 Glühen

Die Glühbehandlungen gehören in die Gruppe der Wärmebehandlungsverfahren, die mit nur geringer Unterkühlung ablaufen und zumeist den Stahl dem Gleichgewicht nahebringen.

Definition

Glühen Unter *Glühen* versteht man das *Erwärmen* eines Werkstückes auf eine bestimmte Temperatur und *Halten* bei dieser Temperatur mit nachfolgendem, meist langsamem *Abkühlen*.

Die Glühverfahren werden nach dem gewünschten Behandlungsziel unterschieden in:

1. Rekristallisationsglühen, Zwischenglühen (s. Werkstoffe I, Kapitel "Kristallerholung und Rekristallisation")
2. Diffusionsglühen/Homogenisierungsglühen
3. Normalglühen
4. Weichglühen
5. Spannungsarmglühen
6. Temperiern

Glüh-temperatur In Fig. 10.3 sind die Lagen der Glühtemperaturen für Stähle im Fe-Fe₃C-Diagramm zusammengestellt.

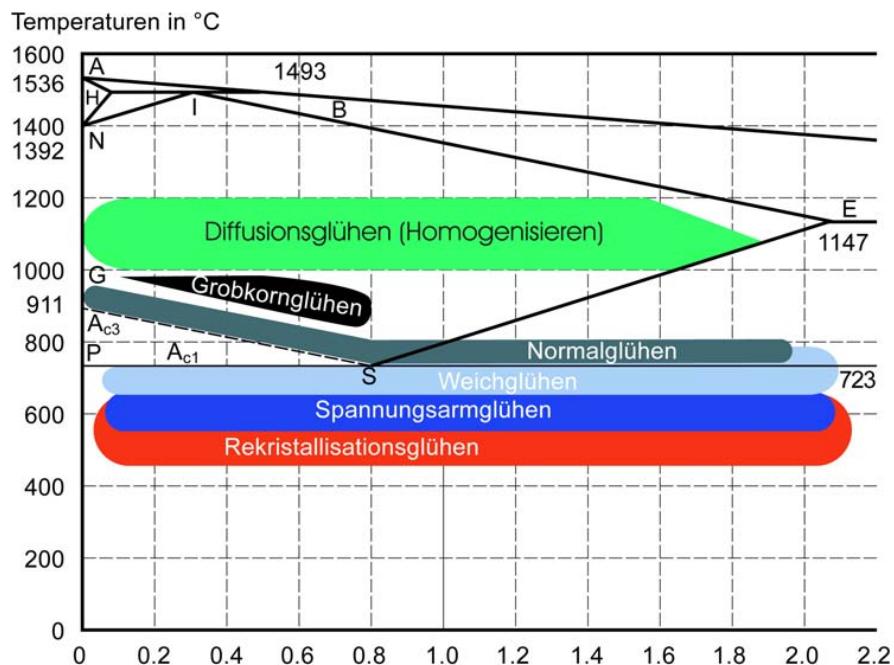


Fig. 10.3: Lage der Glühtemperaturen im Fe-Fe₃C-Teilschaubild

Zeit-Temperatur-Folge: Fig. 10.4 zeigt die Unterschiede in den Halte- und Abkühlzeiten zwischen den einzelnen Verfahren.

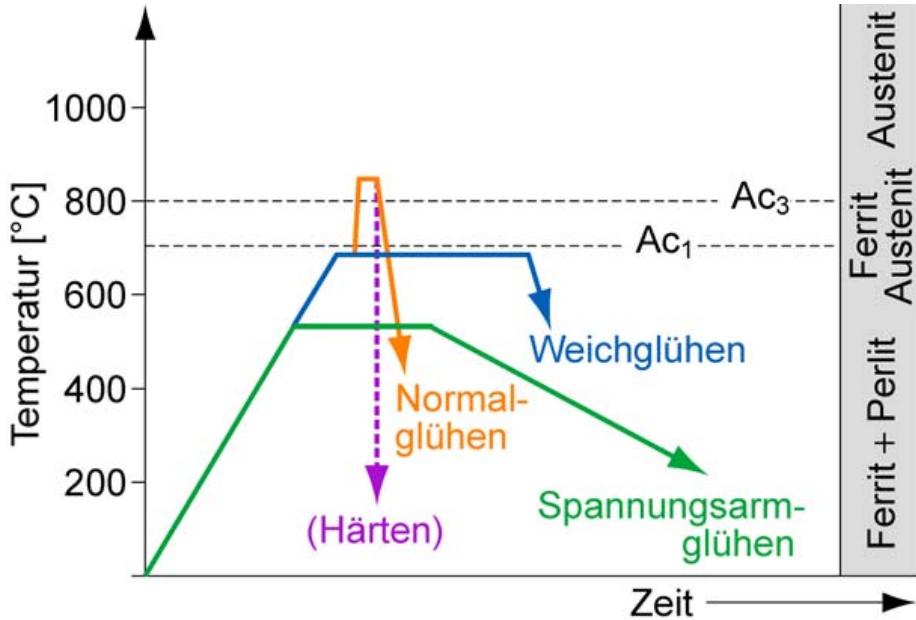


Fig. 10.4: Zeit-Temperatur-Folge der verschiedenen Glühbehandlungen

1.) Rekristallisationsglühen

Rekristallisationsglühen

Das Rekristallisationsglühen, auch als Zwischenglühen bezeichnet, dient zur Aufhebung von Effekten der Kaltverformung in Stählen. Es findet bei Eisenwerkstoffen unterhalb der A_1 -Temperatur statt, d.h. bei 500 bis 650°C statt. Dabei erfolgt nach genügender Kaltverfestigung durch Rekristallisation (siehe Kapitel 7) eine Neubildung des Gefüges als gitterfehlerarmes Gefüge, ohne Phasenumwandlung. Rekristallisationsglühung wird auch für NE-Metalle angewandt, wobei der Temperaturbereich werkstoffabhängig ist.

2.) Diffusionsglühen, Homogenisieren

Diffusionsglühen, Homogenisieren

Glühen bei Temperaturen deutlich im Austenitgebiet, zwischen 1000 und 1200 °C. Ziel ist die Beseitigung von Seigerungen und Auflösung von Schalenzenementit (Fig. 10.5). Hohe Temperaturen werden zur Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten und Beschleunigung des Konzentrationsausgleichs gewählt. Durch die Phasenumwandlung beim Abkühlen kann die Kornfeinung erfolgen.

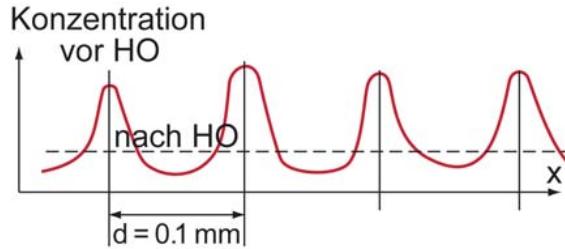


Fig. 10.5: Zeit-Temperatur-Folge der verschiedenen Glühbehandlungen

3.) Normalglühen

Normalglühen Erwärmen auf eine Temperatur *wenig oberhalb* ($30-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) des *Umwandlungspunktes* Ac_3 bei *untereutektoiden Stählen* und bei *übereutektoiden Stählen* oberhalb Ac_1 mit anschliessendem Abkühlen in ruhender Atmosphäre. Normalglühen wird überwiegend bei untereutektoiden Stählen angewandt.

Ziel ist die Bildung von Feinkorn durch die zweifache Phasenumwandlung, verbunden mit besserer Zerspanbarkeit und gleichzeitigem Abbau von Eigenspannungen.

Einfluss Glühparameter auf Korngröße In Fig. 10.6 und Fig. 10.7 ist dargestellt, wie zunächst beim Erwärmen ein feineres Korn entsteht und dann beim Abkühlen eine weitere Kornverfeinerung eintritt.

Die Korngröße des neuen Gefüges beim Normalglühen ist von folgenden Größen abhängig:

1. Ausgangskorngröße (grobes Ausgangskorn muss mehrmals umgekörnt werden)
2. Erwärmungsgeschwindigkeit (Starke Überhitzung \Rightarrow mehr Keime)
3. Glühzeit
4. Glühtemperatur
5. Abkühlungsgeschwindigkeit (Starke Unterkühlung \Rightarrow mehr Keime)

1.) Ausgangskorngröße

Ausgangskorngröße	Endkorngröße
$20'000 \mu\text{m}^2$	$1000 \mu\text{m}^2$
$460 \mu\text{m}^2$	$80 \mu\text{m}^2$

2.) Erhitzungsgeschwindigkeit

1 °C/min	2 °C/min	3 °C/min	4 °C/min
$2500 \mu\text{m}^2$	$1500 \mu\text{m}^2$	$1000 \mu\text{m}^2$	$1000 \mu\text{m}^2$

3.) Glühzeit

kleine Werkstücke in min: $\text{min} = 20 + (\text{Durchmesser}/2) [\text{mm}]$

große Werkstücke in h: $\text{h} = 0.5 + (\text{Durchmesser}/120) [\text{mm}]$

4.) Glühtemperatur

zu hohe Temperatur führt zu Kornwachstum im γ -Gebiet

5.) Abkühlungsgeschwindigkeit

Glühtemperatur 900 °C

Abkühlen: Ofen 1500 μm^2 , Luft 400 μm^2

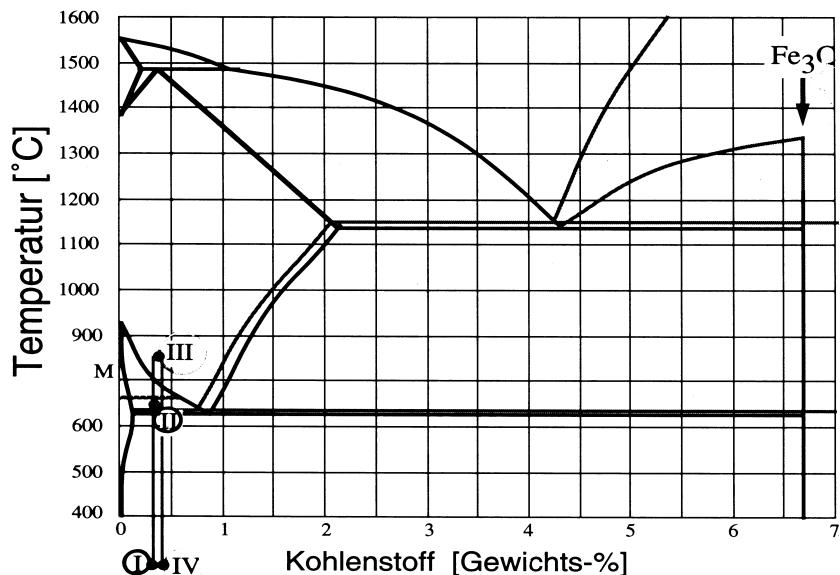


Fig. 10.6: Die Gefügeumwandlung beim Normalglühen am Beispiel der Beseitigung von Grobkorn (siehe auch Fig. 10.7)

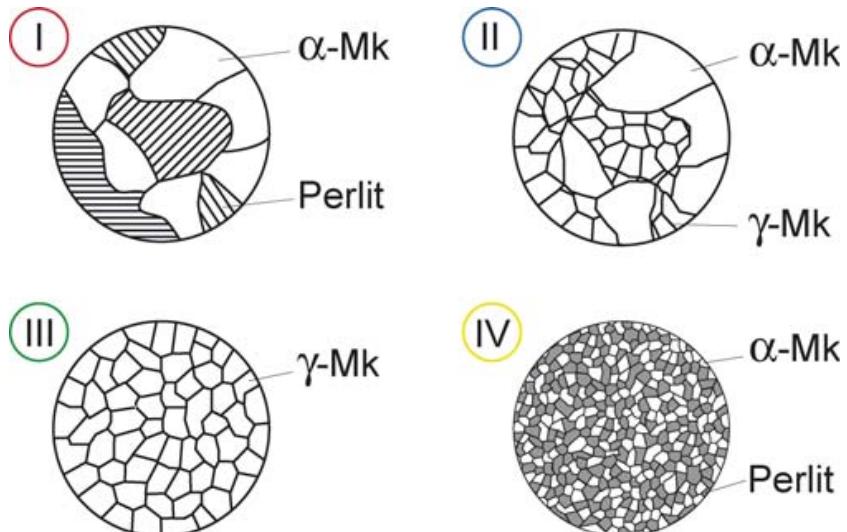


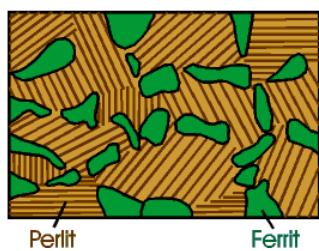
Fig. 10.7: Gefügeumwandlung beim Normalglühen (Zusatz zu Fig. 10.3)

Beseitigung von Widmannstättenschem Gefüge durch Normalglühen

Widmannstättengefüge Widmannstättensches Gefüge entsteht bei Kohlenstoffstählen mit weniger als 0,3% C aufgrund von Entmischungerscheinungen bei beschleunigter Abkühlung aus einem grobkörnigen Austenitgefüge. Dann verläuft die γ - α -Umwandlung anormal. Der Ferrit entsteht nicht auf den Korngrenzen sondern auch gemäss Fig. 10.8 im Inneren der Austenitkörner als Ferritplatten (im Schliffbild nach Fig. 10.9 nadelförmig) auf den kristallografisch bevorzugten Ebenen. Widmannstättengefüge ist spröde und tritt bei Stahlguss und Schweißnähten auf.

Nach relativ langsamer Abkühlung bzw. Umwandlung des Austenits (z. B. Normalglühen):

Ferritnetz auf den ehemaligen Austenitkorngrenzen



Nach schneller Abkühlung (150°C/min):

Ferritnadeln zusätzlich auch innerhalb des ehemaligen Austenitkernes (Widmannstättensches Gefüge)

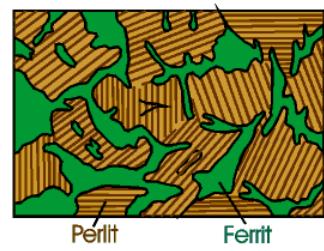


Fig. 10.8: Entstehung des normalen Ferrit-Perlit-Gefüges und des Widmannstättenschen Gefüges (bei Stählen < 0,3% C)

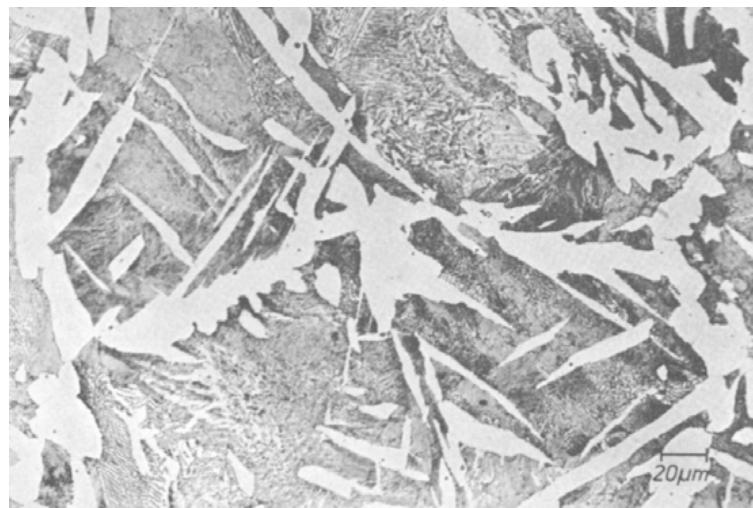


Fig. 10.9: Widmannstättengefüge eines C35 nach Ruge [12]

4.) Weichglühen

Weichglühen Glühen bei einer Temperatur dicht unterhalb des unteren Umwandlungspunktes A_{c1} bei untereutektoiden Stählen (mitunter auch oberhalb A_{c1}) oder Pendeln um A_{c1} bei übereutektoiden Stählen mit nachfolgendem langsamen Abkühlen zum Erzielen eines möglichst weichen Zustandes.

Ziel ist die Umwandlung des Korngrenzenzementits und des lamellaren Zementits in kugelig eingeförmten Zementit sowie ein feines Korn. Damit erreicht man eine bessere Zerspanbarkeit und Feinschneidbarkeit (Fig. 10.10). Das entstehende Gefüge eignet sich gut für einen anschliessenden Härtvorgang.

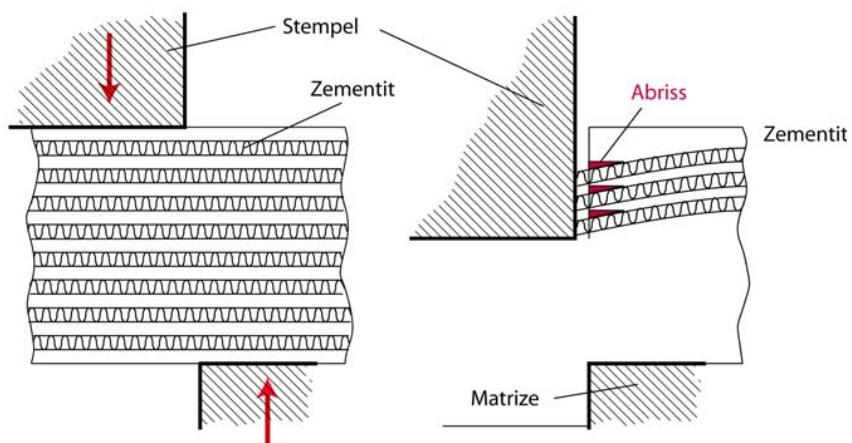


Fig. 10.10: Lamellenförmiger Zementit erschwert die Zerspanung und verursacht schlechte Oberflächen

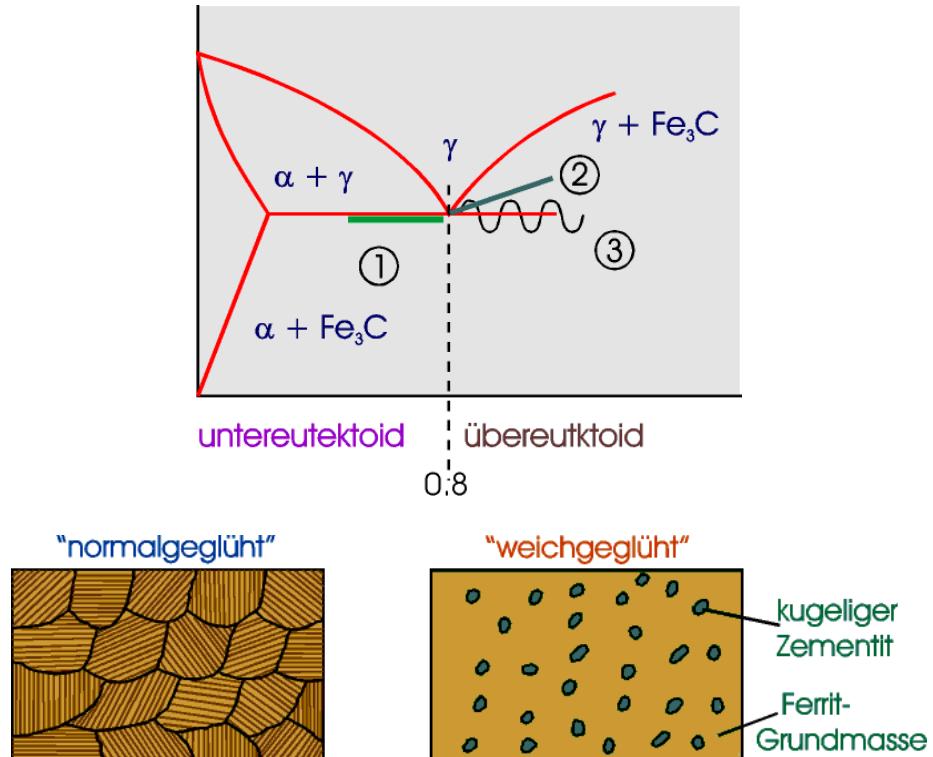


Fig. 10.11: Gefügeunterschied bei Normal- und Weichglühung
(Glühzeit je nach Werkstoff, Grösse und Verfahren ca. 20 Std.)

Die Glühzeit kann bis ca. 20 Stunden betragen. Durch die kugelige Einformung des Zementits wird die Oberfläche und damit die Oberflächenenergie minimiert. Innerhalb von Zwei- oder Mehrphasengebieten kann durch Wärmebehandlung nur die Verteilung der Phasen geändert werden. Die Oberflächenenergie ist bei zwei Phasen am kleinsten, wenn die Phase mit dem geringeren Volumen in möglichst wenigen, grossen, kugelförmigen Kristallen innerhalb der zweiten Phase liegt.

Dies zu erreichen ist thermodynamisch der Antrieb für die Bildung der Kugelform. Das durch die lange Glühzeit einsetzende Kornwachstum kann durch die Pendelglühung und damit die Phasenumwandlung unterbunden werden.

5.) Spannungsarmglühen und Eigenspannung

Spannungs-armglühen

Glühen bei einer Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes A_{c1} (meist unter 650 °C) mit anschliessendem langsamem Abkühlen zum Abbau innerer Spannungen ohne wesentliche Änderungen der vorhandenen Eigenschaften.

Anwendungsbeispiele

Die Wirkung des Spannungsarmglühens beruht darauf, dass die Fließgrenze mit steigender Temperatur abnimmt bzw. bei genügend langen Glühdauern durch Kriechvorgänge Spannungsrelaxation einsetzt. Die Spannungen werden bei kurzzeitigem Glühen jedoch nur soweit abgebaut, als sie die Fließgrenze bei der Glühtemperatur übersteigen. Die durch den Abbau der Eigenspannungen auftretenden plastischen Verformungen führen immer zum Verzug des Bauteils. Immer folgt daher eine mechanische Bearbeitung z.B. von Schweißteilen erst nach dem Spannungsarmglühen.

Eigenspannungen

Thermische Eigenspannungen Eigenspannungen sind innere Spannungen, die dadurch im Gleichgewicht sind, dass sich in aneinander angrenzenden Bauteilbereichen Zug- und Druckspannungen vorliegen. Diese Spannungen wirken ohne äußere Belastung. Ihnen werden aber die äußeren Belastungen überlagert, womit die Tragfähigkeit empfindlich verringert werden kann. Solche Eigenspannungen können durch Kaltverformen, Umwandlungsvorgänge oder durch Temperaturänderungen entstehen, z.B. beim Abkühlen in der Gussform oder beim Schweißen. So können z. B. thermische Eigenspannungen beim Abkühlen eines homogenen Werkstoffes infolge von Unterschieden in den Temperatur-Zeit-Kurven von Rand- und Kernpartien auftreten (Fig. 10.12). Dabei werden in der Abkühlphase thermische Dehnungen zum Teil in plastische Deformationen umgesetzt. Die verbleibenden elastischen Dehnungen erzeugen die Eigenspannungen (Fig. 10.13).

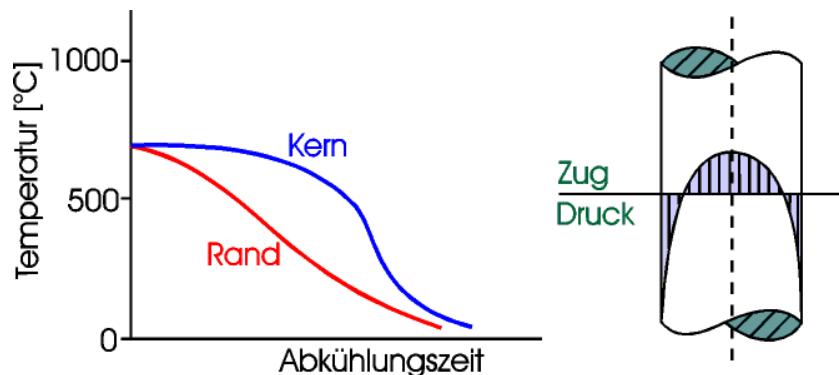


Fig. 10.12: Zur Entstehung von thermischen Eigenspannungen

Spannungsabbau durch Relaxation Diese Eigenspannungen können durch Spannungsarmglühen abgebaut werden. Die Temperatur wird soweit erhöht, dass durch spontanes Fließen infolge erniedriger Fließgrenze und durch Kriechen/Relaxation die Eigenspannungen reduziert werden ($\epsilon_{el} \Rightarrow \epsilon_{pl}$).

$$\sigma_{Eigen} = E \cdot \epsilon_{el(Rest)}$$

$$\epsilon_{el} \Rightarrow \epsilon_{pl} \quad \text{dann} \quad \sigma \Rightarrow 0$$

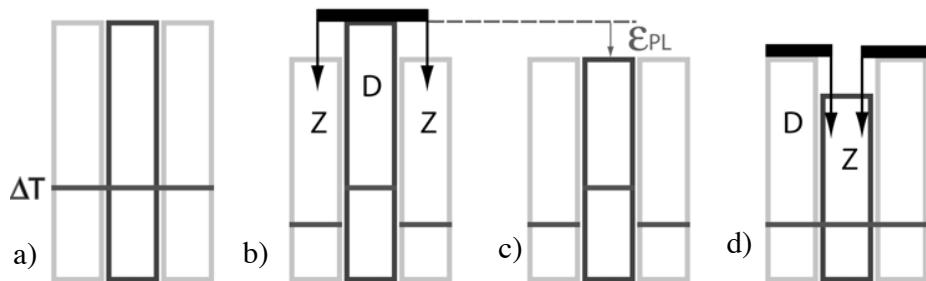


Fig. 10.13: Entstehung von Eigenspannungen durch inhomogene Abkühlung, lineares Modell (Aufheizung analog). a) Spannungsfreier Zustand bei hoher Temperatur; b) die sich einstellenden Längen, wenn warmer Kern und abgekühlter Mantel unabhängig wären; c) der warme Kern wurde plastisch gestaucht; d) der nun auch abgekühlte Kern ist zu kurz, die Längendifferenz wird durch plastische und elastische Dehnung des Kernes und Verkürzung des Mantels ausgeglichen, mit entsprechenden Spannungen.

6.) Tempern

Das Tempern ist eine Glühbehandlung zur Umwandlung von eutektischen Karbiden des weisserstarren Gusseisens in Graphit bzw. zur Einformung von Graphit bei Gusseisenwerkstoffen. Durch Glühen bei ca. 950 °C entsteht schwarzer Temperierte, indem Fe₃C in Graphit umgewandelt wird, bei ca. 980 bis 1060 °C entsteht weisser Temperierte, indem der Kohlenstoff verbrannt wird (vgl. Kap. Eisen-Kohlenstoff-Gusswerkstoffe).

Kap. 11 Wärmebehandlung durch Umwandlung im Ungleichgewicht – Härteln, Anlassen, Vergüten

11.0 Lernziel

1. Härteprüfverfahren und deren Anwendung
2. Vergleich der Vorgänge bei der Umwandlung von Austenit in Perlit, Bainit und Martensit
3. Herleitung der thermisch-, spannungs- und verformungsinduzierten Martensittemperatur aus dem G-T-Diagramm
4. Einflüsse auf die Teilschritte bei der Martensitbildung bzw. auf die Höhe der Martensittemperatur
5. Einflüsse auf die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit
6. Zusammenhang zw. Kohlenstoffgehalt und Martensithärte
7. Beiträge zur Höhe der Streckgrenze der einzelnen Martensitanlassstufen
8. Gefügezustände beim Einweg- und Zweiwegeeffekt von Memory-Legierungen
9. Abhängigkeit des verformungsinduzierten Martensitgehalts von Verformungsgrad und Temperatur

11.1 Einleitung

Umwandlung mit und ohne Diffusion Wie in Kap. 10.1 erwähnt, legt die Abkühlungsgeschwindigkeit die Höhe der Austenitunterkühlung und diese wiederum die Umwandlungstemperatur fest. Die Lage der Umwandlungstemperatur bestimmt, welcher Umwandlungsmechanismus vorliegt. Man unterscheidet diffusionsgesteuerte und diffusionslose Umwandlungen. Zu den *diffusionsgesteuerten Umwandlungen* gehören diejenigen in der Perlitstufe, zu den *diffusionslosen* diejenigen der Martensitstufe. Die Umwandlung in der Zwischenstufe laufen kombiniert ab. Ziel der Wärmebehandlung im Ungleichgewicht ist eine Steigerung der Festigkeit und Härte des Werkstoffs. Während die Festigkeit durch die Fließgrenze (R_{eH} oder $R_{p0.2}$) definiert ist, müssen nun zunächst die Härte definiert und ihre Messverfahren beschrieben werden.

11.2 Härte und Härtemessung

Härte Härte ist der Widerstand, den ein Werkstoff dem Eindringen eines Prüfkörpers aus einem härteren Werkstoff entgegenseetzt.

Die Härteprüfung ist ein technisches Prüfverfahren, d.h. sie liefert keine eindeutig physikalisch definierbare Werkstoffeigenschaft. Damit sind Härteprüfverfahren nur sinnvoll, wenn sie durch Normung vergleichbar gemacht werden. In der Vergangenheit sind verschiedene Prüfverfahren entwickelt worden, von denen sich die Messungen nach Brinell, Vickers und Rockwell durchgesetzt haben.

Weniger verbreitet sind die Härtmessungen nach Knoop und zumindest im metallischen Bereich die Mohssche Härteskala, die vor allem zur einfachen Bestimmung von Mineralien im Feld verwendet wird. Die mit den jeweiligen Messverfahren ermittelten Kennwerte haben keine physikalische Einheit, sondern werden als Zahlenwerte mit einer das Messverfahren kennzeichnenden technischen Einheit angegeben.

Beispiel: 275 HB (Härte Brinell), 1100 HV (Härte Vickers), 63 HRC (Härte Rockwell Kegel). Die Härteskalen sind untereinander und mit der Zugfestigkeit genähert sogar materialartunabhängig korreliert. Der Härtevergleich (härter, weicher) zweier Werkstoffe fällt unabhängig vom Messverfahren gleich aus. Ausser dem Mohsschen Verfahren benötigen alle Härteprüfverfahren ein Prüfgerät. Fig. 11.1 zeigt ein solches Universalgerät, das in der Lage ist alle drei Prüfverfahren durchzuführen. Dabei wird die Probe unter einen Stempel gelegt und der Prüfkörper nach definierten Bedingungen in die Probe gedrückt. Die Verfahren unterscheiden sich im Prüfkörper und im Prüfablauf und in der Auswertung.



Fig. 11.1: Universalhärteprüfgerät

1.) Mohssche Ritzhärte

Mohssche Härte, Ritzhärte Die Mohssche Härte wird durch Ritzprüfung ermittelt. Die 10 Härtestufen entsprechen genau definierten Werkstoffen. Dabei ritzt der jeweils härtere Werkstoff den weicheren und nicht umgekehrt. Hat man also Probekörper der 10 die Härtewerte repräsentierenden

Mineralien zur Hand, lässt sich ein fremdes Mineral schnell in die Härteskala einordnen, in dem man nacheinander versucht, dieses mit den Repräsentanten zu ritzen. Tabelle 11.1 zeigt die die Härte definierenden Materialien sowie die Umsetzung der Härtewerte auf Härte Vickers und Vergleiche mit Härten von Ingenieurwerkstoffen.

Mineral/keramischer Werkstoff	Mohs Härte	HV	Vergleich mit anderen Werkstoffen
Talk	1	30	PVC
Steinsalz	2	74	Reineisen
Kalkspat	3	130	Baustahl
Flussspat	4	180	ausgehärteter Al-Legierung
Apatit	5	420	vergüteter Stahl
Orthoclas	6	550	vergüteter Stahl
Quarz	7	1000	gehärteter Stahl
Topas	8	1300	Hartmetall
Korund	9	1900	borierter Stahl
Diamant	10	8000	härdtester aller Stoffe

Tab. 11.1: Mohssche Härteskala und Korrelation mit der Härte Vickers

2.) Brinellhärte

Brinellhärte Das Härteprüfverfahren nach Brinell ist in EN ISO 6506 genormt. Zur Ermittlung der Brinellhärte wird eine gehärtete Stahlkugel oder eine Wolframcarbidkugel eines bestimmten Durchmessers D mit definierter Prüfkraft F für eine Zeitdauer von min. 10 s in die Probe gedrückt (Vgl. Fig. 11.2). Danach wird der mittlere Durchmesser d des in der Oberfläche der Probe hinterlassenen Abdrucks ausgemessen. Dazu dient im Härteprüfgerät eine optische Vergrößerungseinrichtung. Die Brinellhärte ergibt sich dann als Kraft pro Fläche der Abdruckoberfläche:

$$HB = \frac{0.102 \cdot F}{A} = \frac{0.204 \cdot F}{\pi \cdot D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (11.1)$$

Der Belastungsgrad

$$B = \frac{0.102 \cdot F}{D^2} \quad (11.2)$$

dient als Vergleichswert für die spezifische Belastung. Kraft und Kugeldurchmesser werden so aufeinander abgestimmt, dass der Belastungsgrad in etwa gleich ist. Der Belastungsgrad ist werkstoffabhängig festgelegt. Eine korrekte Angabe der Brinellhärte enthält nicht nur den Härtewert sondern verschlüsselt die Prüfbedingungen wie Kugeldurchmesser, Prüfkraft und Belastungsgrad.

Beispiel: 275 HBW 2.5/187.5/20 bedeutet Brinellhärte 275, Kugel aus Hartmetall (W), Kugeldurchmesser 2.5 mm, Prüfkraft 1840 N (187.5 kp) Prüfkraft, Einwirkdauer 20s.

Bei Verwendung einer Stahlkugel würde „W“ durch „S“ ausgetauscht. Aufgrund der begrenzten Festigkeit des Prüfkörpers (Kugel) ist die Brinellhärte auf weiche bis mittelharte Werkstoffe, Aluminiumlegierungen, Kupfer, weiche bis max. vergütete Stähle, begrenzt.

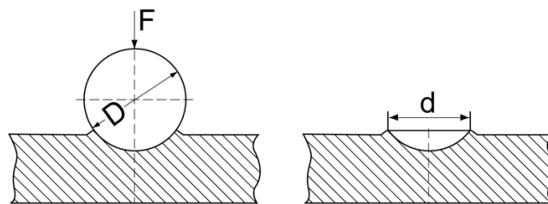


Fig. 11.2: Härteprüfung nach Brinell

3.) Vickershärte

Vickershärte Das Härteprüfverfahren nach Vickers ist in EN ISO 6507 genormt. Zur Ermittlung der Vickershärte wird gemäss Fig. 11.3 eine Diamantpyramide mit 136° Öffnungswinkel mit definierter Prüfkraft F für eine Zeitdauer von min. 10 s in die Probe gedrückt. Danach wird die mittlere Diagonale d des in der Oberfläche der Probe hinterlassenen Abdrucks ausgemessen, wozu im Härteprüfgerät eine optische Vergrößerungseinrichtung dient.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (11.3)$$

Die Vickershärte ergibt sich dann als Kraft pro Fläche der Abdruckoberfläche:

$$HV = \frac{0.102 \cdot F}{A} = \frac{0.204 \cdot \sin 68^\circ \cdot F}{d^2} \quad (11.4)$$

Die korrekte Härteangabe enthält ebenfalls die Prüfbedingungen, wobei ausser der Prüfkraft und der Einwirkdauer alles andere festgelegt ist.

Beispiel: 210 HV50/30 bedeutet Härte Vickers 210, Prüfkraft 490 N (50 kp), Einwirkdauer 30 s.

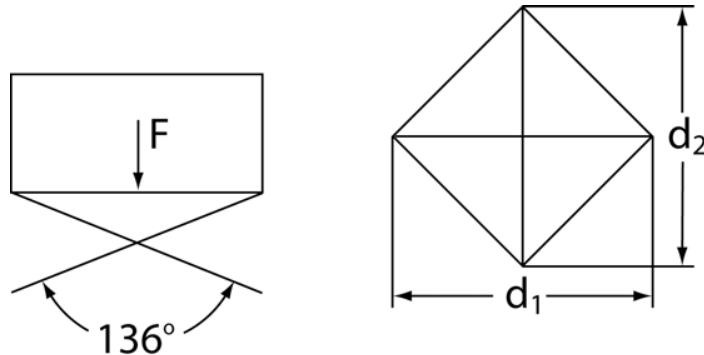


Fig. 11.3: Härteprüfung nach Vickers

Das Prüfverfahren nach Vickers ist das universellste Verfahren, es ermöglicht die Messung von weichen und extrem harten Werkstoffen. Weiter ermöglicht es die Ausmessung kleinster Proben und sogar die Härtemessung einzelner Körner. Dazu muss der Abdruck aber deutlich kleiner sein als das Korn, die Prüfkraft muss entsprechend klein sein. Man unterteilt die Härteprüfungen nach Prüfkraftbereichen und damit Abdruckgrößen und Anwendungsfällen gemäss Tabelle 11.2.

4.) Knoophärte

Knoophärte Die bei spröden und keramischen Werkstoffen häufig verwendete Knoop-Härte ist eine Verfahrensmodifikation der Vickershärte. Dort wird statt einer quadratischen Diamant-Pyramide eine mit rechteckiger Grundfläche verwendet.

Klasse	Prüfkräfte	Anwendung	Angabe
Normal	49 - 980 N	Teile	HV5 bis HV100
Kleinlast	1.96 – 49 N	Härteverläufe	HV0.2 bis HV5
Mikro	<1.96 N	Gefügebestandteile	z.B. HV0.1

Tab. 11.2: Prüfkraftbereiche der Härtemessung nach Vickers und deren Anwendung

5.) Rockwellhärte

Rockwell-härte Das Härteprüfverfahren nach Rockwell ist in EN ISO 6508 genormt. Bei der Härteprüfung nach Rockwell wird nicht die Abdruckfläche gemessen sondern die Eindringtiefe. Da die Messung in die Belastungsvorrichtung direkt integriert werden kann und direkt nach dem

Prüfzyklus an einer „Rockwellskala“ abgelesen werden kann, ist die Rockwellmessung besonders zeitsparend und für die Serienprüfung geeignet. Als Eindringkörper wird für die ganz weichen Materialien eine Stahlkugel verwendet (HRB und HRF) bei härteren Materialien ein Diamantkegel mit einem Öffnungswinkel von 120° (HRC und HRA). Zur Ermittlung der Rockwellhärte wird der Prüfkörper nach definiertem Prozedere und mit definierter Prüfkraft in die Probe gedrückt. Zunächst wird eine Vorlast von 98 N aufgegeben, die Oxid- und Walzsichten durchschlagen und Rauigkeiten durchdringen soll. Danach wird die Prüflast nach Tabelle 11.3 aufgegeben und nach einigen Sekunden wieder auf die Vorlast entlastet. Die verbleibende Eindringtiefe e ist das aufzunehmende Mass, aus dem sich die Rockwellhärte ermitteln lässt:

$$HRC = 100 - \frac{e}{0.002} \quad (11.5)$$

Eine Eindringtiefe von $e = 0.2$ mm ist demnach Rockwellhärte 0 HRC.

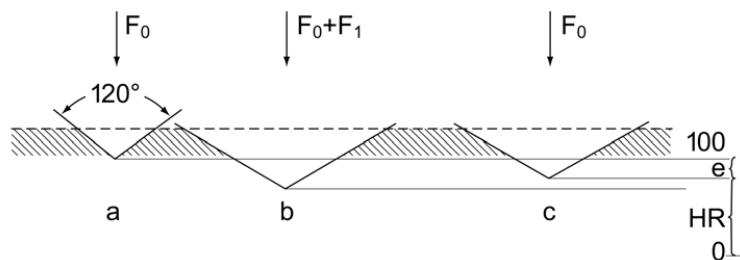


Fig. 11.4: Ablauf der Härteprüfung nach Rockwell

Verfahren	Prüfzusatzkraft [N]
HRC	1373.0
HRA	490.3
HRB	882.6
HRF	490.3

Tab. 11.3: Prüflasten für die Härteprüfung nach Rockwell

Zur korrekten Angabe der Rockwellhärte bedarf es nur des Zahlenwerts und der Verfahrensmodifikation.

Beispiel: 64 HRC: Härtewert 64, Prüfverfahren C.

Die Härteprüfung nach Rockwell C eignet sich für mittelharte Werkstoffe bis zu sehr harten Stählen. Für Hartmetalle ist die Rockwell A-Prüfung vorgesehen.

Tabelle 11.4 gibt eine Zuordnung der Härtewerte untereinander, Fig 11.5 zeigt die Anwendungsbereiche der verschiedenen Prüfverfahren.

Zugfestigkeit R_m N/mm ²	Härte				Zugfestigkeit R_m N/mm ²	Härte		
	Brinell HB	Vickers HV 10	Rockwell HRB	Rockwell HRC		Brinell HB	Vickers HV 10	Rockwell HRC
370	109	115			950	280	295	29,2
385	114	120	66,7		965	285	300	29,8
400	119	125			995	295	310	31
415	124	130	71,2		1030	304	320	32,2
430	128	135			1060	314	330	33,3
450	133	140	75		1095	323	340	34,4
465	138	145			1125	333	350	35,5
480	143	150	78,7		1155	342	360	36,6
495	147	155			1190	352	370	37,7
510	152	160	81,7		1220	361	380	38,8
530	156	165			1255	371	390	39,8
545	162	170	85		1290	380	400	40,8
560	166	175			1320	390	410	41,8
575	171	180	87,1		1350	399	420	42,7
595	176	185			1385	409	430	43,6
610	181	190	89,5		1420	418	440	44,5
625	185	195			1455	428	450	45,3
640	190	200	91,5		1485	437	460	46,1
660	195	205	92,5		1520	447	470	46,9
675	199	210	93,5		1555	456	480	47,7
690	204	215	94		1630	475	500	49,1
705	209	220	95		1700	494	520	50,5
720	214	225	96		1775	513	540	51,7
740	219	230	96,7		1845	532	560	53
755	223	235			1920	551	580	54,1
770	228	240	98,1	20,3	1995	570	600	55,2
785	233	245		21,3	2070	589	620	56,3
800	238	250	99,5	22,2	2145	608	640	57,3
820	242	255		23,1			660	58,3
835	247	260	101	24			680	59,2
850	252	265		24,8			700	60,1
865	257	270	102	25,6			720	61
880	261	275		26,4			740	61,8
900	266	280	104	27,1			760	62,5
915	271	285		27,8			780	63,3
930	276	290	105	28,5			800	64

Tab. 11.4: Zuordnung der Härtewerte

Näherungsweise lassen sich die Härtewerte in Zugfestigkeiten umrechnen. Als Anhaltswerte dienen folgende Formeln:

$$R_m \approx 3.21 \cdot HV \quad (11.6)$$

$$R_m \approx 3.38 \cdot HB \quad (11.7)$$

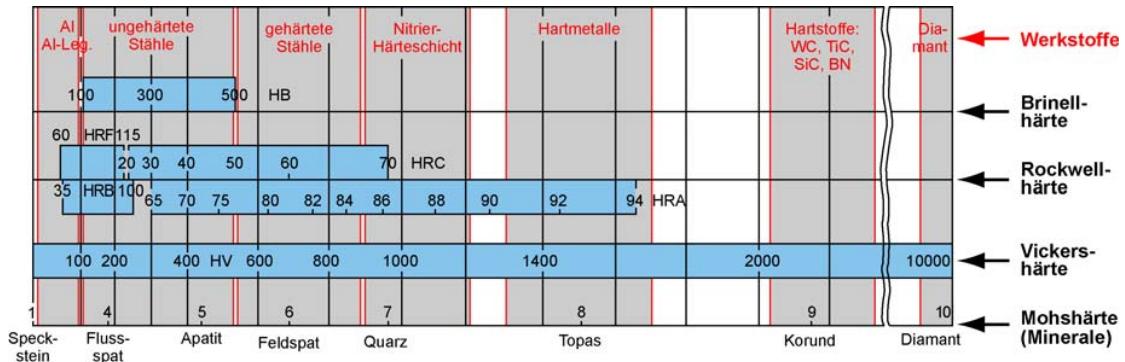


Fig. 11.5: Zuordnung der Härtewerte

11.3 Umwandlung in der Perlitstufe (mit Diffusion)

Perlit durch Diffusion Die Umwandlung in der Perlitstufe ist durch die Bildung eines *Mischgefüges* $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ gekennzeichnet. Keimbildung und Wachstum erfolgen durch *Diffusion*. 100%-iges Perlitgefüge im Gleichgewicht kann sich nur bei 0.8% C und nahe der Gleichgewichtstemperatur (723°C) bilden. Mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit geht nach Fig. 11.6 der eutektoiden Punkt in einen Bereich über, in dem sich Ungleichgewichtsperlit bilden kann. Dabei sinken gleichzeitig die Umwandlungstemperaturen.

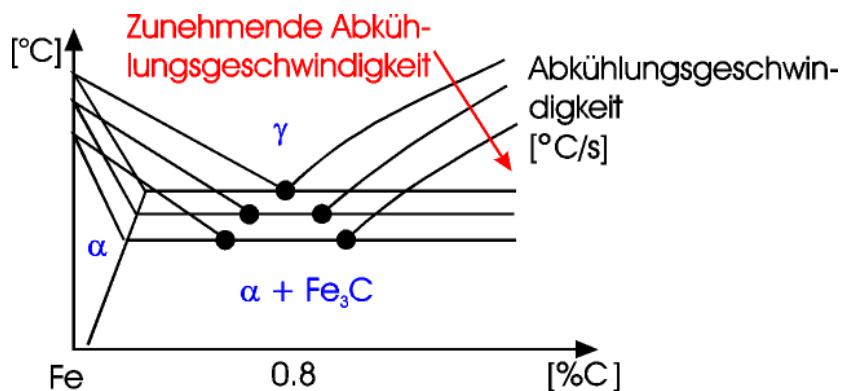


Fig. 11.6: Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Umwandlungslinien

Perlit Der Perlit entsteht unmittelbar aus dem Austenit. *Die Umwandlung beginnt unter heterogener Keimbildung an den Korngrenzen der Austenitbereiche*. Ausgehend von der Korngrenze wachsen Ferrit und Zementit gemeinsam durch *Diffusion* vor allem der Kohlenstoffatome an der Wachstumsfront in die Austenitmatrix hinein. Der Kohlenstoff lagert sich in kohlenstoffreichen Zementitlamellen neben die kohlenstoffarmen Ferritlamellen.

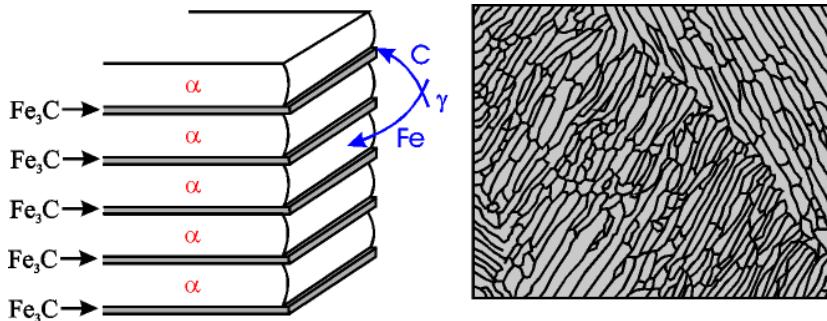


Fig. 11.7: a) Bildung von Perlit; b) Perlit - entstanden bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit z. B. an ruhender Luft, bis unter 700°C

Der Lamellenabstand gleicher Gefügebestandteile wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Mit abnehmender Temperatur wird die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auch der Lamellenabstand d kleiner:

$$d \sim \frac{15}{\Delta T} \mu\text{m} \quad \text{mit } \Delta T = \text{Unterkühlung} \quad (11.8)$$

Sorbit Mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit wird der Lamellenabstand so klein, dass er im Lichtmikroskop nur noch als Grauschleier zu erkennen ist. Mit dem Elektronenmikroskop kann aber die streifige Struktur nachgewiesen werden.

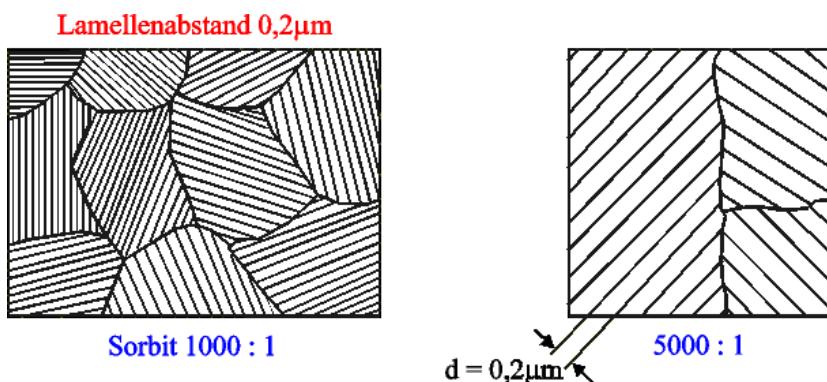


Fig. 11.8: Sorbit - entstanden bei ein wenig beschleunigter Abkühlung bis unter 600°C , z. B. an bewegter Luft

Troostit Bei noch grösseren Abkühlungsgeschwindigkeiten kann die Austenitumwandlung nur noch an einzelnen Stellen starten und kommt auch bald danach zum Erliegen. Es kommt wie in Fig. 11.9 gezeigt zu globulitisch/strahlenförmig eingeförmten feinst-perlitischen Gefügebestandteilen.

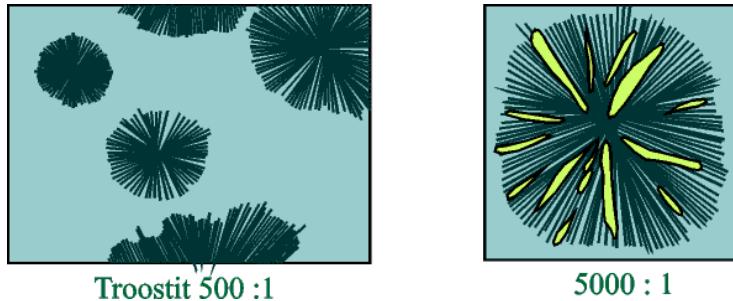


Fig. 11.9: Troostit (erscheint im Schliffbild in Kugel- und Fächerform)- entstanden bei beschleunigter Abkühlung bis unter 500°C , z. B. im Salzbad

Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit wächst die Feinheit der Zementitverteilung. Die Härtesteigerung ist also im wesentlichen eine Folge des wachsenden Korngrenzenanteils (Tab. 11.5).

Gefüge	Härte HV	Wärmebehandlung	Lamellenabstand [μm]
weichgeglüht	150		
Perlit	200	10 °C/s bei 705°C	1
Sorbit	350	50 °C/s bei 600°C	0.12
Troostit	400	100 °C/s bei 500°C	0.06

Tab. 11.5: Härtesteigerung durch Feinkorn infolge schneller Abkühlung.

11.4 Umwandlung in der Martensitstufe (ohne Diffusion)

Umwandlungsmechanismus

Martensit ohne Diffusion Martensitumwandlungen wurden von Martens erstmals bei Stahlwerkstoffen identifiziert, weshalb die dabei entstehende Gefügestruktur Martensit genannt wird. Allgemein wird als Martensitumwandlung aber jedwede diffusionsfreie Phasenumwandlung bezeichnet. Nicht bei allen Martensitumwandlungen steigt tatsächlich die Härte des Werkstoffes an.

Allen Martensitumwandlungen ist gemeinsam, dass die Gleichgewichtsphasenänderung zu einer Änderung der Löslichkeit eines Legierungselements führt. Beim Eisenmartensit ist dies der Kohlenstoff. Hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten unterkühlen den Austenit auf so tiefe Temperaturen, dass eine Diffusion nicht mehr möglich ist. Die Umwandlung läuft diffusionslos als martensitische Umwandlung ab. Die Umwandlungsfront breitet sich mit Schallgeschwindigkeit aus, ist

also als spontan anzusehen.

Bei martensitischen Umwandlungen bildet sich gemäss Fig. 11.10 eine thermodynamisch stabile Phase ohne Diffusion durch Modifikation des Kristallgitters, z.B. Volumenänderung oder Scherung.

- Tetragonaler Martensit** Bei einer sehr raschen Abkühlung des Stahles aus dem γ -Gebiet ist eine Diffusion nicht mehr möglich. Der entstehende Martensit hat ein *tetragonal verzerrtes Gitter*, d. h. die krz Zelle ist nach einer Richtung verzerrt (Fig. 11.10) und hat ein grösseres Volumen als die kubisch raumzentrierte Elementarzelle.

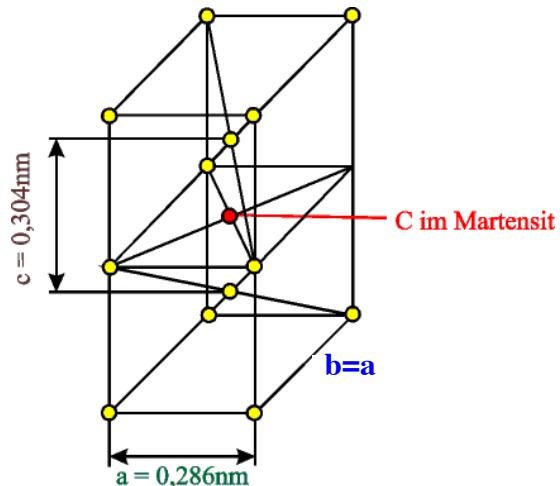


Fig. 11.10: C-Martensit

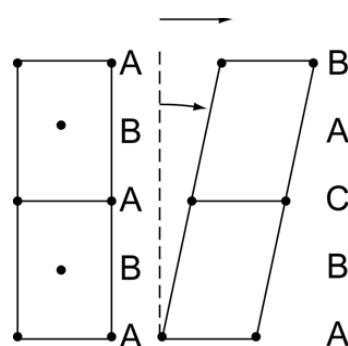


Fig. 11.11: Monoklin verzerrter Martensit (Hornbogen [6])

Während beim Stahl die Martensitumwandlung zu einem tetragonal aufgeweiteten raumzentrierten Gitter und Volumenzunahme führt, führen andere martensitische Umwandlungen zu einem monoklinen Gitter, d.h. zu einer Verscherung parallel zu einer invarianten Gitterebene. Solche Reaktionen liegen bei der Umwandlung vom

k_{fz} zu einem hdp-Gitter vor, wie es z.B. bei Kobalt und Manganhartstahl beobachtet wird. Der Umklappmechanismus kann ähnlich einer Zwillingsbildung als Auswirkung von vielen Teilversetzungen erklärt werden. Anhand der monoklinen Verzerrung lässt sich die Auswirkung der Martensitumwandlung am einfachsten erklären (Vgl. Fig. 11.12). Durch die bei genügender Unterkühlung spontan einsetzende Reaktion entsteht ein martensitischer Bereich innerhalb des Originalgefüges.

Kompatibilitätsreaktion Zur Wahrung des Zusammenhangs (Kompatibilität) trotz der durch die *homogene Scherung* auftretenden Spannungen erfolgt die Umwandlung in kleinen Scheiben, die plastisch aufeinander *gleiten*. Das führt zu einer Erhöhung der Versetzungsichte und gemäss Fig. 11.12 zu einer Umgrenzung des umgewandelten Bereichs durch Versetzungsanhäufungen. Damit lässt sich eine Martensitumwandlung in folgende Teilschritte aufgliedern:

1. Homogene Scherung oder Volumenänderung
2. Gleitungen als Kompatibilitätsreaktion

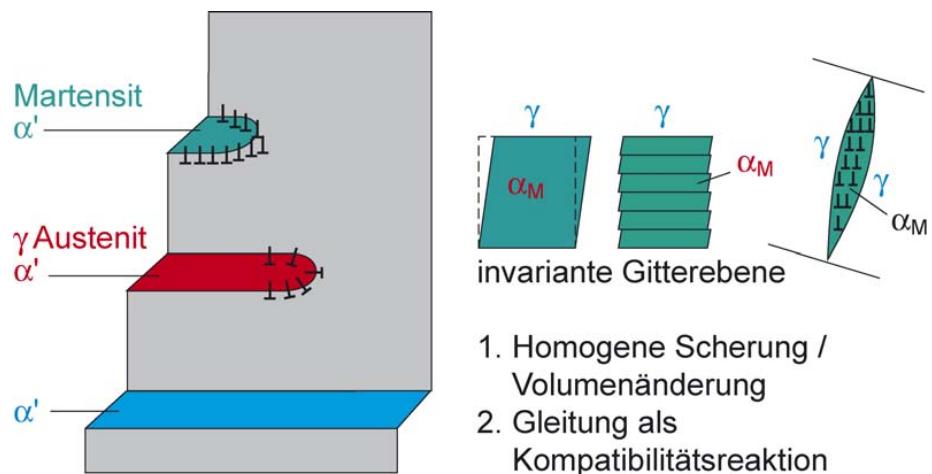


Fig. 11.12: Teilschritte bei der Martensitbildung. Scherungen und Versetzungsgleiten

Martensitstreckgrenze durch Mischkristall, Versetzungen und Kornfeinung Die zum Bewegen von Umwandlungsversetzungen (Teilversetzungen) notwendige Energie stammt aus der durch die Umwandlung bei Unterkühlung ΔT freiwerdenden freien Enthalpie. Man spricht von „Schubspannungen aus der Unterkühlung“. Daher setzt sich die Streckgrenzenänderung bei einem martensitisch umgewandelten Gefüge aus folgenden Teilbeträgen zusammen: der Mischkristallhärtung durch den gelösten Kohlenstoff, der Versetzungshärtung aus der Kompatibilitätsreaktion und dem Korngrenzenanteil wegen der mit der diffusionslosen Umwandlung verbundenen extremen Kornfeinung.

$$\sigma_{S(\text{Martensit})} = \sigma_0 + \Delta\sigma_M + \Delta\sigma_V + \Delta\sigma_{KG} \quad (11.9)$$

Umwandlungstemperatur

Martensittemperatur, Martensit-Start-Temperatur Für die Bildung des Martensits müssen Oberflächen- und Verzerrungsenergie aufgebracht werden (vgl. Fig. 11.13). Daher liegt die Temperatur, bei der die γ - α' -Umwandlung beginnt, immer um ΔT unter der diffusionsfreien Gleichgewichtstemperatur T_0 und wird als *Martensittemperatur oder Martensitstarttemperatur M_S* bezeichnet.

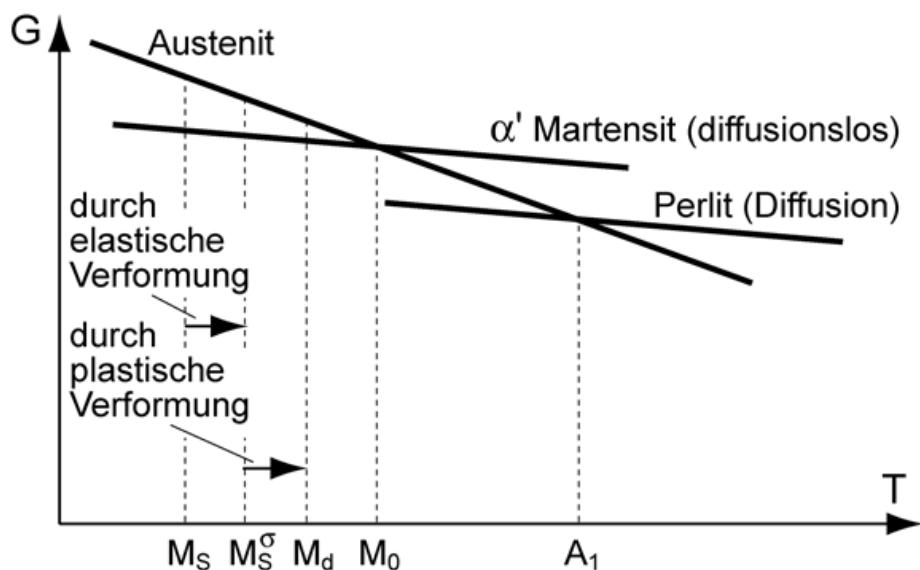


Fig. 11.13: G-T-Diagramm. Verformungen bewirken, dass schon bei höheren Temperaturen Martensit gebildet wird.

Martensittemperatur Da der Hauptanteil der Unterkühlung ΔT zum Bewegen der Umwandlungsversetzungen (Teilversetzungen) dient, können von außen wirkende Schubspannungen die Martensittemperatur erhöhen (M_S^g). Eine weitere Erhöhung ist durch Bildung von Keimstellen durch plastische Verformung möglich (M_d).

- M_S thermisch induzierte Martensittemperatur
- M_S^g spannungsinduzierte Martensittemperatur
- M_d deformationsinduzierte Martensittemperatur

Die Martensitbildung setzt beim M_S -Punkt ein und schreitet nur fort, wenn die Temperatur sinkt. Zu jedem von höheren Temperaturen aus erreichten Temperaturniveau und jedem Legierungsgehalt gibt es einen eindeutig zugeordneten Martensitannteil, der durch die Abkühlgeschwindigkeit nicht beeinflussbar ist, solange sie gross genug ist, diffusionsgesteuerte Umwandlungen zu verhindern. Der Martensit

kann durch anschliessende erneute Erwärmung (Anlassen) modifiziert werden.

Martensit-Finish-Temperatur Der M_f -Punkt (Martensit-Finish-Temperatur) kennzeichnet das Ende der Austenit-Martensit-Umwandlung.

Fig. 11.14 zeigt die Abhängigkeit der Martensit-Start- und der Martensit-Finish-Temperatur vom Kohlenstoffgehalt. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt wird der Umklappvorgang behindert, wodurch der Beginn und das Ende der Martensitbildung zu tieferen Temperaturen verschoben werden, so dass ab ca. 0.75% Kohlenstoff auch bei Raumtemperatur nicht mehr der gesamte Austenit umgewandelt wird.

Restaustenit Die Menge des nicht umgewandelten Austenits wird *Restaustenit* genannt und nimmt mit steigendem C-Gehalt zu. Mit zunehmendem C-Gehalt steigt die Volumenzunahme und damit die Verspannung des Gitters, was einer weiteren volumensteigernden Umwandlung entgegenwirkt.

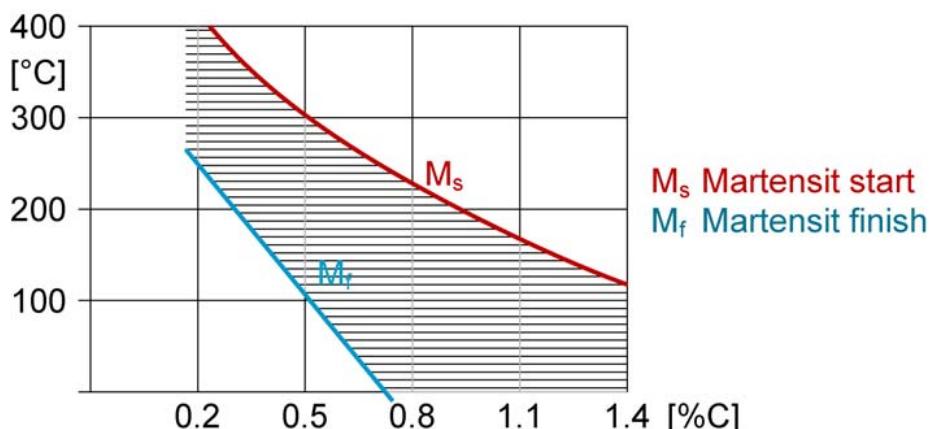


Fig. 11.14: Einfluss des C-Gehaltes auf M_s - und M_f -Temperatur

Generell bewirken alle Massnahmen, die zur Erhöhung der Streckgrenze führen, eine verringerte M_s -Temperatur. Die Ursache liegt in der Erhöhung der kritischen Schubspannung, die die Bewegung der Umwandlungsversetzungen (Teilversetzungen) bewirkt. So senken z.B. Legierungselemente die M_s - und die M_f -Temperatur.

Kritische Abkühlungsgeschwindigkeit

Bei langsamer Abkühlgeschwindigkeit setzt die diffusionsgesteuerte Umwandlung ein und ist ggf. sogar abgeschlossen, bevor die M_s -Temperatur erreicht wird. Dann entsteht kein Martensit. Martensitbildung kommt der diffusionsgesteuerten Umwandlung nur zuvor, wenn vor der vollständigen diffusionsgesteuerten Umwandlung die Martensitstarttemperatur erreicht ist.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit, bei der erstmalig Martensit auftritt,

Kritische Abkühlungsgeschwindigkeit ist die untere *kritische Abkühlungsgeschwindigkeit*. Die Abkühlungsgeschwindigkeit, bei der erstmalig einheitlich martensitisches Gefüge auftritt, heisst *obere kritische Abkühlungsgeschwindigkeit*. Bei dieser Abkühlgeschwindigkeit ist die M_S -Temperatur erreicht, bevor die Keimbildung für die diffusionsgesteuerte Umwandlung abgeschlossen ist.

Alle Massnahmen, die die *Keimbildung* in der Perlitstufe erleichtern, erhöhen die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit. Dazu gehören Korngrenzen, Nitride, Karbide, deren Auflösung über die Austenitisierungstemperatur gesteuert wird. Massnahmen, die die Diffusion erschweren, senken die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit (z.B. Legierungselemente).

Wirkung und Umwandlung des Restaustenits

Restaustenitumwandlung Die Härte des Gefüges ist ein Mittelwert aller seiner Bestandteile. Da der Restaustenit wenig Versetzungen enthält ist seine Härte gering. Insofern versucht man den Verbleib von Restaustenit zu minimieren. Hierzu bestehen im wesentlichen zwei Möglichkeiten:

1. Da die Martensitbildung fortschreitet, wenn die Temperatur laufend unter M_S sinkt, kann der Restaustenit durch Unterkühlung (unter M_f) in Martensit übergeführt werden.
2. Durch *Anlassen* (Erwärmen) des Martensits auf etwa $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Verspannung durch Ausscheidung von Karbiden verringert, der Umklappvorgang des Restaustenit zu Martensit nachgeholt.

Zu 1:

Bei niedrigen C-Gehalten ist die Umwandlung des Austenits schon oberhalb der Raumtemperatur abgeschlossen. Bei hochlegierten Stählen liegt die M_f -Temperatur weit unterhalb der Raumtemperatur, im Gefüge verbleibt also ein mehr oder weniger grosser Anteil an Austenit (*Restaustenit*).

Die Verzerrung des C-Martensits nimmt mit dem C-Gehalt zu und ursacht einen Teil der Mischkristallhärte (Fig. 11.15). Die Härte könnte erheblich gesteigert werden, wenn ein γ -Mischkristall mit mehr als 0.7% C zu 100% in Martensit umgewandelt würde (Fig. 11.16a). Es ist aber äusserst schwierig, bei hohen C-Gehalten Restaustenit zu verhindern (Fig. 11.16c). Daher wird bei übereutektoiden Stählen meist nur von Temperaturen knapp über A_{c1} abgeschreckt, um die Härte des Sekundärzementites auszunutzen (Fig. 11.16b).

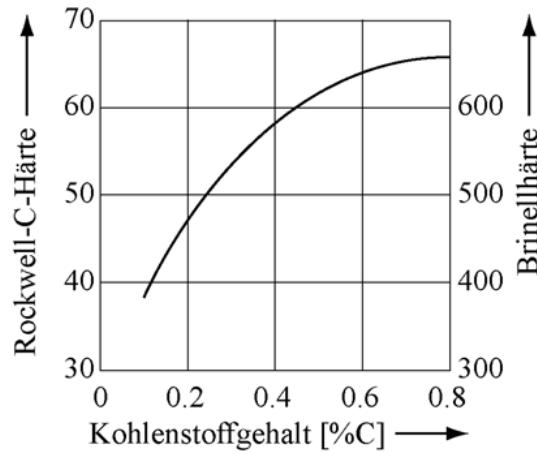


Fig. 11.15: Abhängigkeit der Härte des Martensits vom Kohlenstoffgehalt

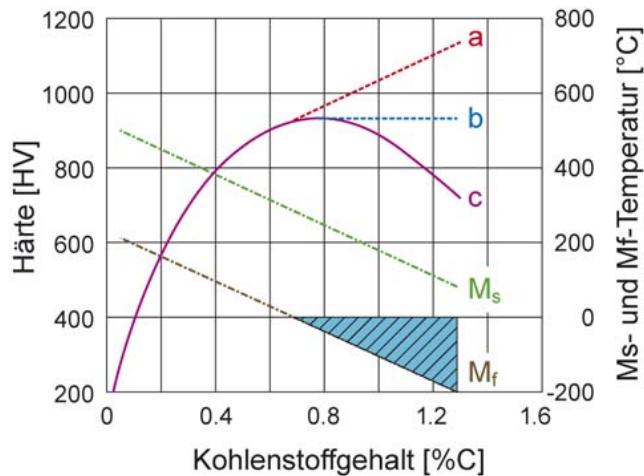


Fig. 11.16: Martensithärte. Kurve a: Härte bei Fehlen von Restaustenit; Kurve b: Härte nach Abschrecken aus dem Zweiphasengebiet $\gamma + Fe_3C$; Kurve c: Härte von 2-mm-Plättchen, abgeschreckt aus dem γ -Gebiet in Eiswasser mit 10% NaCl.

Anlassen von Kohlenstoffmartensit

Einem Härtevorgang wird in der Regel ein Anlassvorgang nachgeschaltet. Dieser hat je nach Kohlenstoffgehalt und Anlasstemperatur unterschiedliche Zielsetzungen (Vgl. Fig. 11.17).

Anlassen Definition: Unter Anlassen versteht man Erwärmen eines gehärteten Stahles auf Temperaturen unterhalb der eutektoiden Umwandlung A_1 ($723^\circ C$).

Martensit:

Die martensitische Umwandlung hat nach Gleichung (11.9) zu einer Steigerung der Streckgrenze über Mischkristallhärtung, Versetzungs-härtung und Kornfeinung geführt. Die Veränderung der Härte durch das Anlassen vom erreichten Zustand aus wird im folgenden be-schrieben:

1. Anlassstufe: Im Bereich von 100-150°C zerfällt der tetragonale Martensit in einen kohlenstoffärmeren *kubischen* Martensit und ein instabiles ϵ -Karbid ($Fe_{2.4}C$). Durch Ausscheidung von Karbidteilchen entsteht eine Teilchenverfestigung. Das Volumen einer *Dilatometer-probe* wird dadurch kleiner. *Die Härte fällt nicht ab.*

$$\Rightarrow \Delta\sigma_M \downarrow, \Delta\sigma_T \uparrow$$

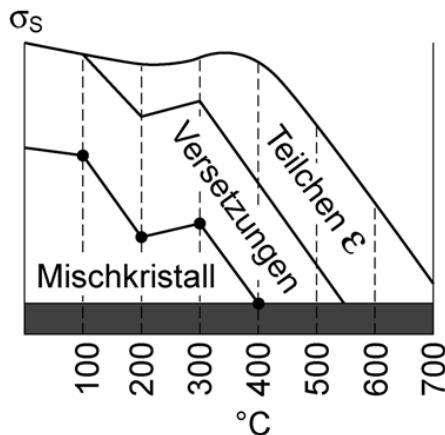


Fig. 11.17: Streckgrenzenbeträge beim Martensitanlassen

2. Anlassstufe: (230-280°C). In unlegierten und niedriglegierten Stählen setzt, hohen Kohlenstoffgehalt vorausgesetzt, der Zerfall des Restaustenites in kubischen Martensit und -Karbid ein. Dieser weitere Zerfall ist nun möglich, da während der ersten Anlassstufe die Spannungen im Gitter abgebaut wurden, welche beim Abschrecken die vollständige Martensitbildung verhindert haben. In kohlenstofffreien Stählen kann diese Umwandlung unterbleiben. Nach kurzen Anlasszeiten ergibt sich beim Wiederabkühlen ein Umklappen in Martensit (*Volumenvergrößerung*).

$$\Rightarrow \Delta\sigma_M \uparrow, \Delta\sigma_V \uparrow, \Delta\sigma_T \uparrow$$

3. Anlassstufe: (260-360°C). Das ϵ -Karbid wandelt sich in Fe_3C um. Die Härte sinkt stark; der kubische Martensit verarmt so weit an

Kohlenstoff, dass er die Zusammensetzung des Ferrits erreicht. Die Zähigkeit steigt, was das Ziel dieser Anlassvorgangs ist. Volumenabfall der Dilatometerprobe (die Gitterkonstante des Martensits ist grösser als die des Ferrits).

$$\Rightarrow \Delta\sigma_M \downarrow, \Delta\sigma_V \downarrow, \Delta\sigma_T \downarrow$$

Speziell für hochlegierte Stähle gibt es noch eine **4. Anlassstufe**: (500-600°C). Bei sonderkarbidbildenden Stählen (Stähle mit *Cr*, *Mo*, *V*, *W*) ist durch eine hochdisperse Ausscheidung eine erneute Härtesteigerung möglich (Fig. 11.18).

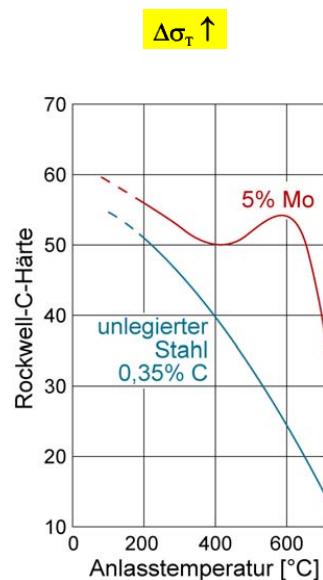


Fig. 11.18: Vergleich des Härteverlaufes eines unlegierten und eines molybdänhaltigen Stahles in Abhängigkeit von der Annelstemperatur

11.5 Verformungsinduzierter Martensit

Verformungs-induzierter Martensit

Eine Martensitbildung ist wie oben beschrieben auch bei Temperaturen oberhalb M_S möglich, wenn die Keimbildung durch eine plastische Verformung erfolgt (Fig. 11.19). Dieser Effekt wird bei den TRIP-Stählen angewendet (*Transformation induced plasticity*). Hier führt die Erzeugung von Martensit zu einer Erhöhung der Bruchsicherheit. Mit zunehmender Dehnung steigt bei konstanter Temperatur ($T_{max} < M_d$) die Menge an verformungsinduziertem Martensit und strebt gegen einen Sättigungswert.

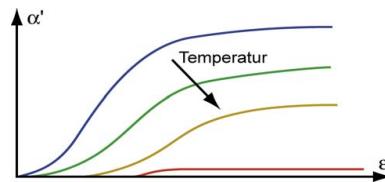


Fig. 11.19: Bildung von Martensit α' aus metastabilem Austenit durch plastische Verformung (Dehnung ϵ) bei $M_S < T < M_d$.

TRIP-Stahl In Fig. 11.20 ist der σ - ϵ -Verlauf für einen TRIP-Stahl schematisch dargestellt. Im Falle der Verformung steigt die Fließgrenze nicht nur infolge der Kaltverfestigung, welches die untere Kurve in Fig. 11.20 wiedergibt, sondern auch infolge der Martensitbildung. Werkstoffe dieser Art werden z.B. im Knautschbereich von Fahrzeugkarosserien oder als Seitenauflaufschutz eingesetzt. Durch die induzierte Martensitbildung ist die Energieaufnahme dieser Stähle bis zum Bruch sowie die Bruchfestigkeit besonders hoch, was im Crash-Fall einen guten Insassenschutz verspricht. Verformungsinduzierter Martensit tritt auch auf bei korrosionsbeständigen 18/8 CrNi-Stählen während des Umformvorganges.

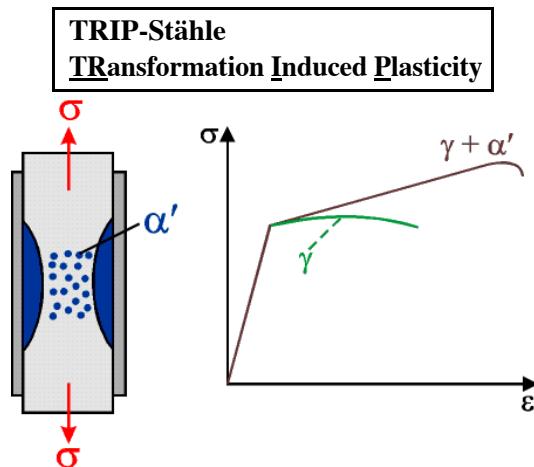


Fig. 11.20: σ - ϵ -Diagramm eines TRIP-Stahles
(typischer TRIP-Stahl: 0.3% C, 0.8% Mn, 2% Si, 8% Ni, 9% Cr, 4% Mo; σ_B : 1500–2000 MPa)

Manganhartstahl Eine weitere Anwendung verformungsinduzierter Martensitbildung sind die Manganhartstähle, z.B. X120Mn12 mit 1.2% Kohlenstoff und 12% Mangan, die gegen abrasiven Verschleiss besonders widerstandsfähig sind. Diese Werkstoffe sind ab 20 °C metastabil und austenitisch, bilden einen Mn- und C-haltigen Mischkristall. Durch

abrasive Beanspruchung verfestigt sich der Werkstoff an der Oberfläche sehr stark, während er darunter zäh bleibt. Mit zunehmendem Verschleiss wachsen jedoch jeweils neue aufgehärtete Schichten nach. Manganhartstähle werden daher für Baggerschaufelzinken, Gleiskettenplatten, Gleiskreuze und Mühlenauskleidungen verwendet.

Die spanende Bearbeitung von Stählen mit verformungsinduziertem Martensit ist extrem schwierig.

11.6 Formgedächtnislegierungen

Formgedächtnislegierungen, Shape-Memory-Alloys Formgedächtnislegierungen erinnern über eine plastische Verformung hinweg ihre ursprüngliche Gestalt. Es gibt also nach der Verformung eine Prozessführung, die die unverformte Gestalt wieder entstehen lässt. Sie werden auch als Shape-Memory-Alloys oder Memory-Material bezeichnet. Formgedächtnislegierungen sind zum Beispiel NiTi (55% Ni, 45% Ti), CuZnAl, CuNiAl.

Wird ein Draht aus Memory-Material bei niedriger Temperatur (z.B. Raumtemperatur) bleibend verbogen (d.h., es findet eine "plastische" Deformation statt) und anschliessend auf eine Temperatur erwärmt, die oberhalb einer für das Material charakteristischen Umwandlungstemperatur liegt, so nimmt er nahezu vollständig die Form wieder an, die er vor der Verformung besass.

Der Effekt resultiert aus dem Zusammenspiel zwischen einer diffusionslosen Phasenumwandlung, zumeist mit monokliner Verzerrung und der Bildung und Ausrichtung von Martensit-Zwillingen. Fig. 11.21 zeigt den als Einwegeffekt bekannten Vorgang.

Einwegeffekt, pseudoplastisches Verhalten Durch Abkühlen aus der γ -Phase bildet sich Martensit, der als Kompatibilitätsreaktion verzwillingt anstatt wie in Abschnitt 11.4 beschrieben zu gleiten. Verformt man diesen Martensit, strecken sich die Kristallabschnitte. Wird nun der Werkstoff erwärmt, entsteht wieder der unverzerrte γ -Kristall, also die Gestalt vor der Verformung. Bei der Abkühlung bleibt die Geometrie erhalten, weil dann aus Kompatibilitätsgründen der Kristallbereich bei der Martensitumwandlung wieder verzwillingt. Weil eine Rückverformung nicht durch einen Temperaturzyklus erzwungen werden kann, spricht man vom Einwegeffekt oder pseudoplastischem Verhalten. Fig. 11.22 d zeigt den Pfad im Spannungs-Verformungs-Temperatur-Diagramm.

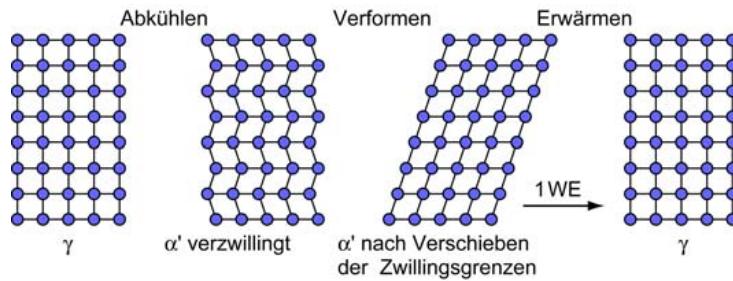


Fig. 11.21: Formgedächtnis-Prinzip, Einwegeffekt

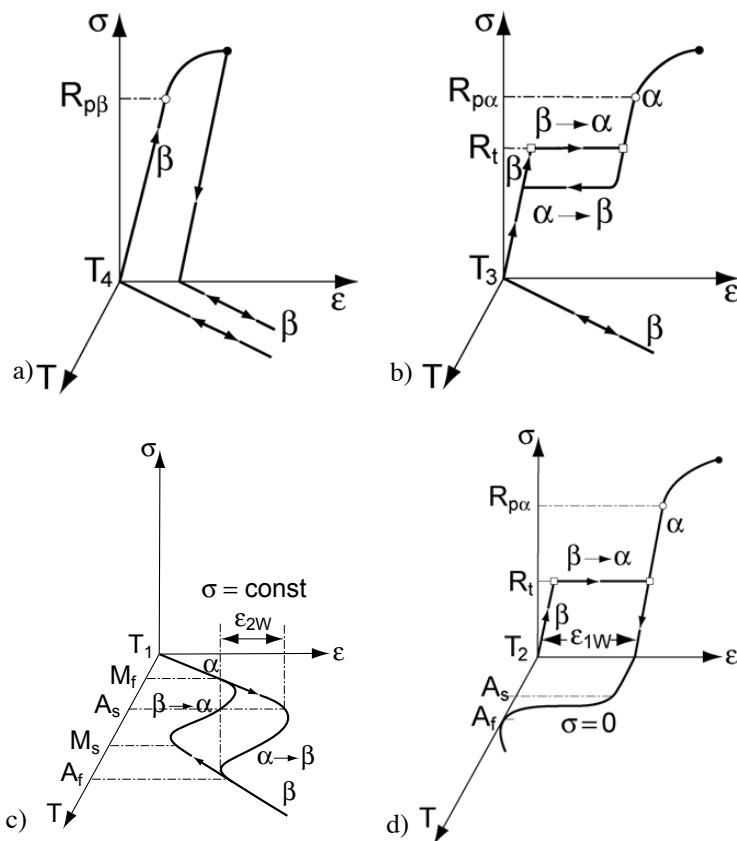


Fig. 11.22: Spannungs-Verformungs-Temperaturdiagramme für verschiedene Verhaltensarten von Formgedächtnislegierungen: a) normales Verhalten; b) Pseudoelastisches Verhalten; c) Zweiwegeeffekt; d) Einwegeffekt

Zweiweg-effekt Der Zweiwegeeffekt beruht darauf, dass nach der Umwandlung in die γ -Phase infolge Erwärmung eine Abkühlung gemäss Fig. 11.23 wiederum in den unverzwilligten Martensit führt. Dies wird mit wirkenden Kompatibilitätsspannungen begründet, die den Kristall in die unverzwilligte Lage zwingen. Der Belastungspfad im Zweiwegeeffekt ist in Fig. 11.22 c dargestellt. Erforderlich zur Erzwingung des Zwei-

wegeffekts ist eine plastische Mindestverformung $\epsilon > \epsilon_{Kr}$, die eine die Zwillingsbildung behindernde Versetzungsstruktur erzeugt.

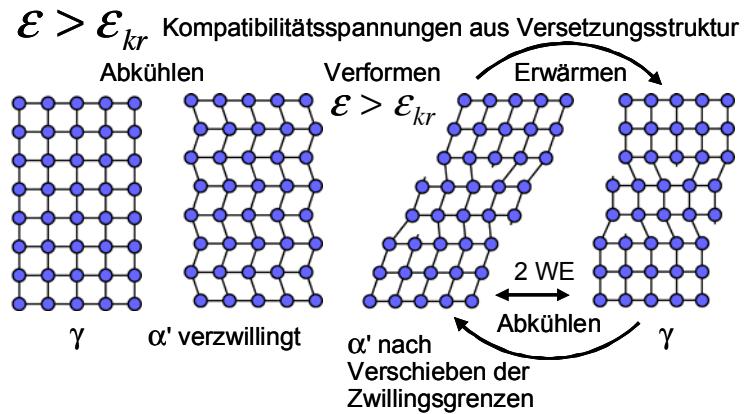


Fig. 11.23: Formgedächtnis-Verhalten, Zweiwegeffekt

Pseudoelastizität Auch die Pseudoelastizität beruht auf der spannungsinduzierten Phasenumwandlung zwischen Austenit und Martensit, wie es in Fig. 11.24 gezeigt ist. Dieser Effekt spielt sich allein in der Spannungsdehnungsebene ab. Das Resultat sind sehr grosse Dehnungen, die auf der Martensitumwandlung beruhen und die bei Entlastung wieder zurückgehen, allerdings nicht auf dem gleichen Spannungs-Dehnungspfad, wie ihn Fig. 11.22 b zeigt, sondern mit einer Hysterese.

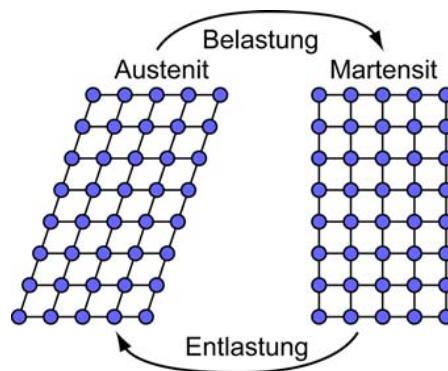


Fig. 11.24: Pseudoelastisches Verhalten als spannungsinduzierte Martensitumwandlung

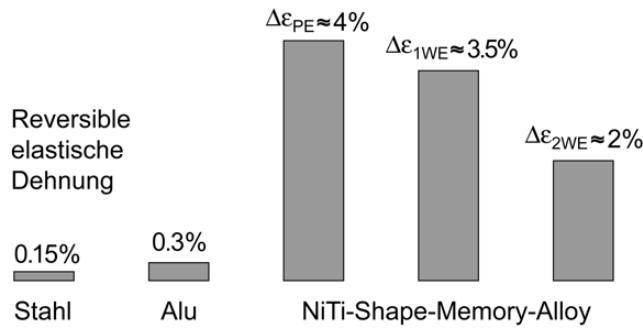


Fig. 11.25: Größenordnungen des normal elastischen, des pseudoelastischen Verhaltens sowie des Einweg- und Zweiwegeeffekts von NiTi.

Fig. 11.25 zeigt die Größenordnung der durch die aufgeführten Effekte erreichbaren Verformungen bei NiTi, die deutlich grösser als die normalen elastischen Verformungen sind und ermöglichen, dass man sich diese Effekte für Aktuatoren oder zu Montagezwecke zunutze macht.

Fig. 11.26 zeigt ein makroskopisches Bauteil, einen Biegestab mit Ein- und Zweiwegeeffekten und Fig. 11.27 die Ausnutzung des Einwegeffektes als Montagehilfe von Rohrmuffen.

Zweiweg-effekt

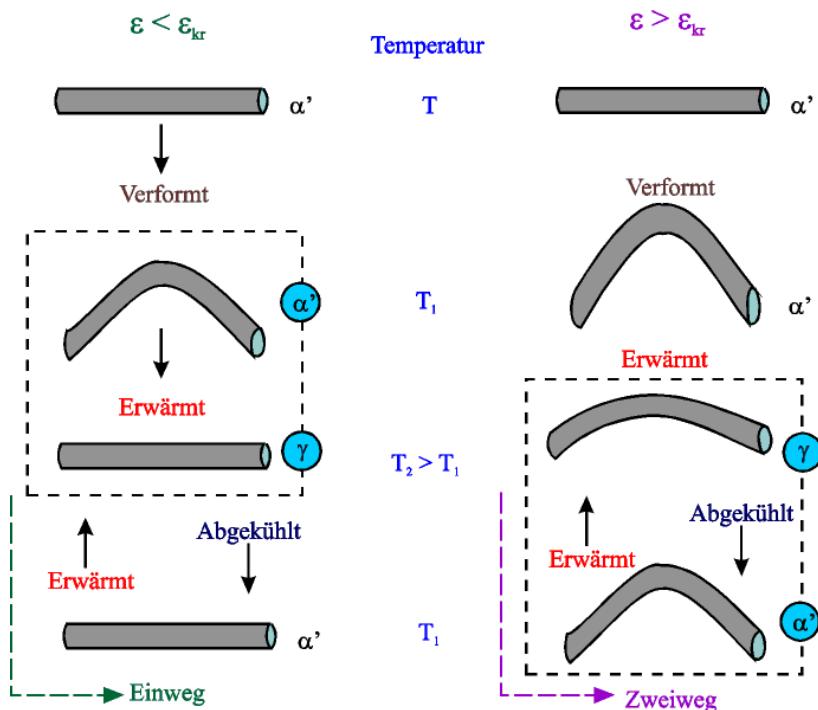


Fig. 11.26: Form-Gedächtnis-Effekt: Einweg- und Zweiwegeeffekt

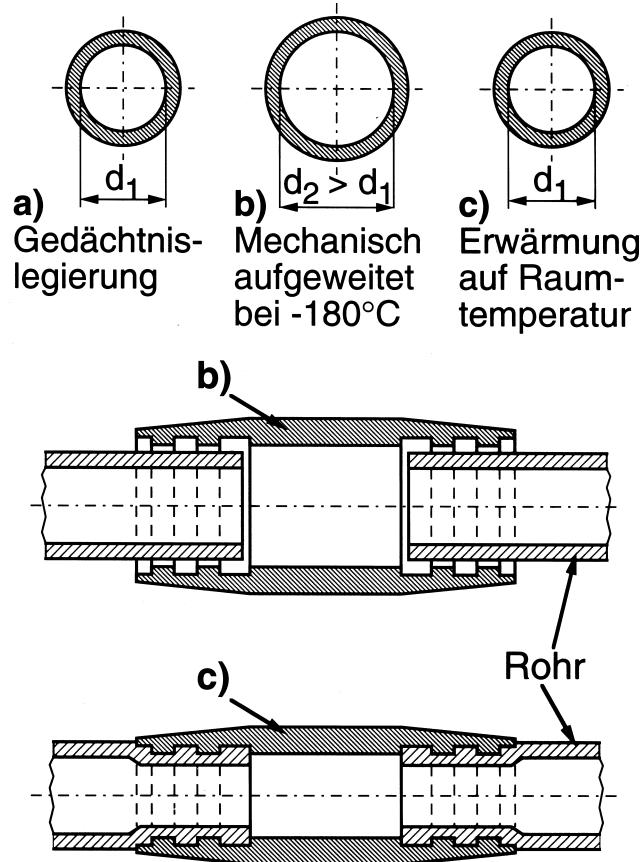


Fig. 11.27: Montage einer Rohrverbindung mit einer einwegfähigen Muffe

11.7 Umwandlung in der Zwischenstufe

Zwischenstufen-gefüge, Bainit

Bei niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten entstehen bei Stahl aus Austenit Perlit, Sorbit und Troostit durch Diffusion. Bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten Martensit ohne Diffusion. Bei Abkühlungsgeschwindigkeiten, die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen, entsteht ein anderes Gefüge, das Zwischenstufengefüge, auch Bainit genannt. Das Zwischenstufengefüge besteht aus einem Phasengemisch an C-übersättigtem Ferrit mit Karbidausscheidungen. Bei der Umwandlung wird der Ferrit durch eine martensitähnliche Umwandlung aus dem Austenit gebildet. Sofort nach Bildung des krz-Gitters scheiden sich durch Diffusion über kurze Wegstrecken feinverteilt Teilchen (*metastabile Karbide*) aus. Die Zwischenstufe vereinigt drei Härtemechanismen: Mischkristallhärtung, Härtung durch Versetzungen und Teilchen ($\sigma_S = 1000 \text{ MPa}$).

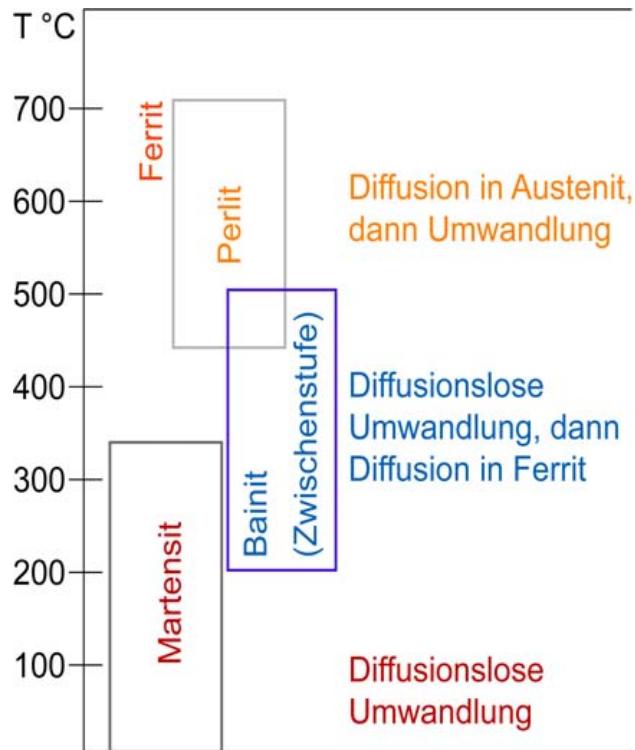


Fig. 11.28: Einfluss der Umwandlungstemperaturen auf die Gefügeumbildung

Unterer Bainit, Oberer Bainit Je nach Umwandlungstemperatur unterscheidet man eine obere ($\approx 350 - 550$ °C) und einer untere Zwischenstufe ($\approx 250 - 350$ °C). Das Kennzeichen der oberen Zwischenstufe ist das Vorhandensein langer Ferritplatten mit parallel dazu liegenden, gestreckten Karbiden. In der unteren Zwischenstufe sind die Ferritplatten und die Fe_3C -Nadeln ca. unter 60° zueinander angeordnet (Fig. 11.29).

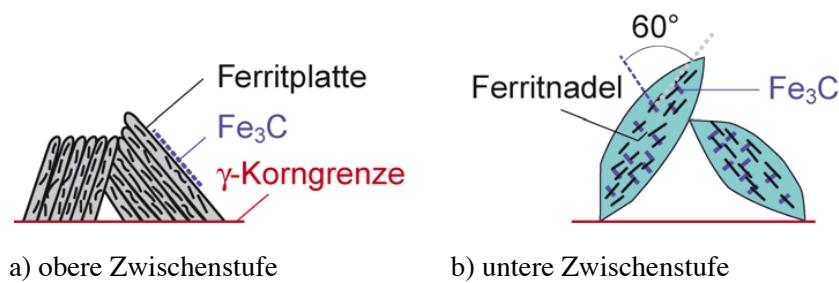


Fig. 11.29: Zwischenstufengefüge

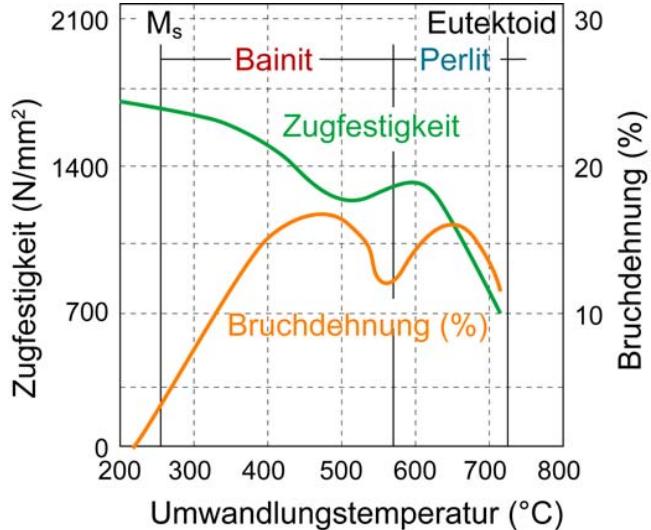


Fig. 11.30: Einfluss der Umwandlungstemperatur auf die Eigenschaften von eutektoidem Stahl

Aus Fig. 11.30 ist der Einfluss der Umwandlungstemperatur auf die Eigenschaften von eutektoidem Stahl ersichtlich. Mit abnehmender Temperatur zeichnet sich ein genereller Trend zu höherer Festigkeit und geringerer Duktilität ab, der auf das feiner werdende Gefüge zurückzuführen ist.

Kap. 12 Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild

12.0 Lernziel

1. Konstruktion von isothermen und kontinuierlichen ZTU-Schaubildern in Abhängigkeit vom C-Gehalt, dem Gehalt an Legierungselementen, von der Austenitisierungstemperatur und der Korngrösse
2. Bestimmen der Gefügebestandteile aus dem ZTU-Schaubild
3. Diskussion der thermomechanischen Behandlung
4. Einfluss der Legierungselemente
5. Durchhärtbarkeit
6. Härtevorgang
7. Vergütungsvorgang

12.1 Einleitung

Wichtige Eigenschaft der Stahlwerkstoffe ist deren Anpassungsfähigkeit an verschiedenste Einsatzbedingungen durch Wärmebehandlung, deren Basis die zeitabhängige bzw. von der Abkühlgeschwindigkeit abhängige Umwandlung des Austenits in Ferrit, Perlit/Martensit ist.

ZTU-Schaubild Eine vollständige Darstellung des Umwandlungsverhaltens eines Stahls gibt sein *ZTU-Schaubild* (Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild). Das ZTU-Schaubild ist ein Diagramm, in dem als Temperatur-Zeitverläufe die Phasen- bzw. Umwandlungsgrenzen eingetragen sind und mit Abkühlkurven verglichen werden.

Kinetik der Umwandlung

Differenz der freien Energie Die Umwandlung von Austenit in Perlit erfolgt unterhalb 723 °C, da die freie Enthalpie des Perlits, des Ferrits usw. bei dieser Temperatur kleiner ist als die des Austenits. Austenit ist umso umwandlungsfreudiger, je grösser die Differenz der freien Enthalpie ΔG der neuen und alten Phase ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt ausserdem auch von der Diffusion ab.

Für die Umwandlungsgeschwindigkeit gelten demnach folgende Regeln (siehe auch Fig. 12.1):

1. Mit stärkerer Unterkühlung (grösseres ΔG) nimmt das Umwandlungsbestreben zu (*geschwindigkeitsbestimmender Einfluss bei höheren Temperaturen*).

Diffusion

2. Mit sinkender Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab (*geschwindigkeitsbestimmender Einfluss bei tieferen Temperaturen*).

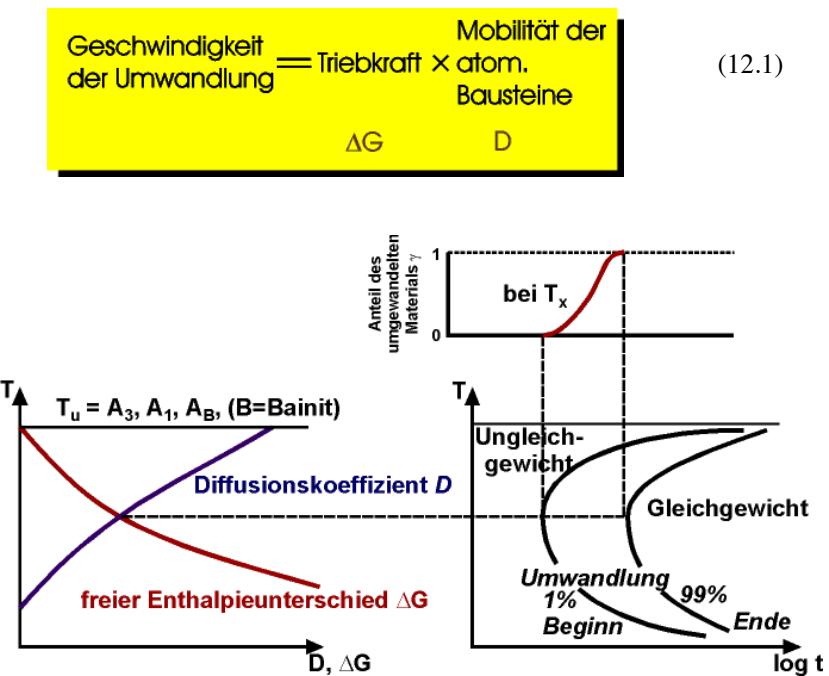


Fig. 12.1: Ableitung des ZTU-Diagramms

Nasenbedingung

Aufgrund von Gleichung (12.1) entstehen für die diffusionsgesteuerten Umwandlungsvorgänge charakteristische, zu kurzen Zeiten hin ausgebeulte Kurven (Nasen), die bei bestimmten Temperaturen ihre minimale Umwandlungszeit aufweisen (Fig. 12.1).

Nasenbedingung: Es ist eine grosse Keimzahl f (ΔG) und eine hinreichend grosse Diffusionsgeschwindigkeit notwendig.

Umwandlungsbeginn, -ende

Der *Umwandlungsbeginn* ist mit 1% umgewandeltes Gefüge, das *Ende* der Gesamtumwandlung mit 99% festgelegt.

Avrami-Gleichung

Der Anteil des umgewandelten Materials y in Abhängigkeit der Zeit lässt sich mit der Avrami-Gleichung beschreiben:

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (12.1)$$

mit k und n als zeitunabhängige Konstanten. Es handelt sich um den für alle Keimbildungs-Wachstumsreaktionen typischen S-förmigen Verlauf (Fig. 12.1 oben).

12.2 Das isotherme ZTU-Schaubild

isothermes ZTU-Schaubild Bei der Aufnahme des isothermen ZTU-Schaubildes wird der Umwandlungsablauf im unterkühlten Austenit *bei konstanter Temperatur* bestimmt.

Die Proben werden durch Abschrecken von der Austenitisierungstemperatur schnell auf die Untersuchungstemperatur gebracht und bei dieser gehalten, während die Umwandlung abläuft.

Als *Beginn der Zeitmessung* gilt das Eintauchen der Probe in das Abschreckmedium. Trägt man die für Beginn und Ende der Umwandlung beobachteten Zeiten im logarithmischen Massstab in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man *das isotherme ZTU-Schaubild*.

Perlit, Bainit, Martensit Es lassen sich die Bereiche unterscheiden:

Perlitstufe, Bainitstufe (= Zwischenstufe) und Martensitstufe

Die Martensitstufe setzt am M_S -Punkt ein und schreitet nur fort, wenn die Temperatur sinkt, und ist am M_f -Punkt beendet.

Das ZTU-Schaubild sagt folgendes aus:

- den zeitlichen Umwandlungsverlauf
- das entstehende Gefüge
- die resultierende Härte

Zum zeitlichen Ablauf (Fig. 12.2):

Austenitisierungsbedingungen Nur wenig unterhalb der A_3 - bzw. A_1 Temperatur, das heisst bei geringer Unterkühlung, sind die Anlauf- und Umwandlungszeiten gross (T_1 für die Ferritbildung, T_2 für die Perlitzbildung). Mit sinkender Temperatur, das heisst mit zunehmender Unterkühlung, wird die Anlaufzeit stark abgekürzt und die Umwandlung verläuft rascher. Nachdem bei mittlerer Unterkühlung die kürzesten Anlauf- und Umwandlungszeiten erreicht sind (T_2 für Ferritbildung, T_3 für Perlitzbildung, T_5 für die Bainitzbildung), werden diese mit weiter sinkender Temperatur wieder verlängert. Bei noch tieferen Temperaturen tritt die spontan ablaufende Martensitumwandlung ein (T_7). Der umgesetzte Gefügeanteil hängt ausschliesslich von der Abschrecktemperatur ab und verändert sich nach Erreichen der Temperatur nicht mehr. In jedem gemessenen ZTU-Schaubild werden die Austenitisierungsbedingungen (Temperatur und Haltezeit) angegeben (Vgl. Fig. 12.3).

Zur Gefügeausbildung (Fig. 12.2):

Zwischen der A_3 - und A_1 -Temperatur findet nur eine Ferritausscheidung statt, die zum Stillstand kommt, wenn das nach dem Zustands-schaubild gegebene Verhältnis erreicht ist (T_1). Unmittelbar unter A_1 bildet sich ebenfalls zuerst Ferrit, und zwar nach relativ langer Anlaufzeit, anschliessend Perlitz, wobei bei diesen hohen Tempera-

turen diese Gefügebestandteile grob ausgebildet werden (T_2). Mit sinkender Temperatur der Austenitumwandlung wird die voreutektische Ferritbildung mehr und mehr zurückgedrängt und unterbleibt schliesslich vollständig, während sich die Perlitlamellen feiner ausbilden und schliesslich auch bei starker lichtmikroskopischer Vergrösserung nicht mehr als solche erkannt werden können (T_3).

Sorbit Der Perlit erscheint dann nur noch als gleichmässig dunkler Gefügebestandteil (Sorbit), insbesondere bei und unterhalb der Temperatur der kürzesten Anlaufzeit und der grössten Umwandlungsgeschwindigkeit, dem Knie.

oberer und unterer Bainit Unterhalb dieser Temperatur tritt allmählich das Bainitgefüge auf (T_5). Aber auch bei diesem Gefüge werden die Einzelteilchen mit sinkender Temperatur kleiner und kleiner und erscheinen bei niedrigster Umwandlungstemperatur nur noch als gleichmässig dunkle, nadelige Masse (T_6).

Tetragonaler Martensit Bei noch tieferer Temperatur, nämlich von der mit M_S bezeichneten Temperatur an, wandeln sich schlagartig linsenförmige Bereiche innerhalb der Austenitkörner um, die im Schnitt nadelförmiges Aussehen haben. Diese Nadeln bilden sich bei sinkender und nicht bei konstant gehaltener Temperatur. So wandelt sich der Austenit innerhalb des Temperaturbereiches $M_S - M_f$, des Martensitbereiches, zu Martensit um (im Gegensatz zu Perlit und Bainit, die sich auch bei konstant gehaltener Temperatur bilden). Unterbricht man die Abkühlung innerhalb des Martensitbereiches, dann entsteht nur eine bestimmte, dieser Temperatur entsprechende Martensitmenge (T_7). Bei Temperaturen unter M_f wandelt sich der Austenit vollständig in Martensit (T_8).

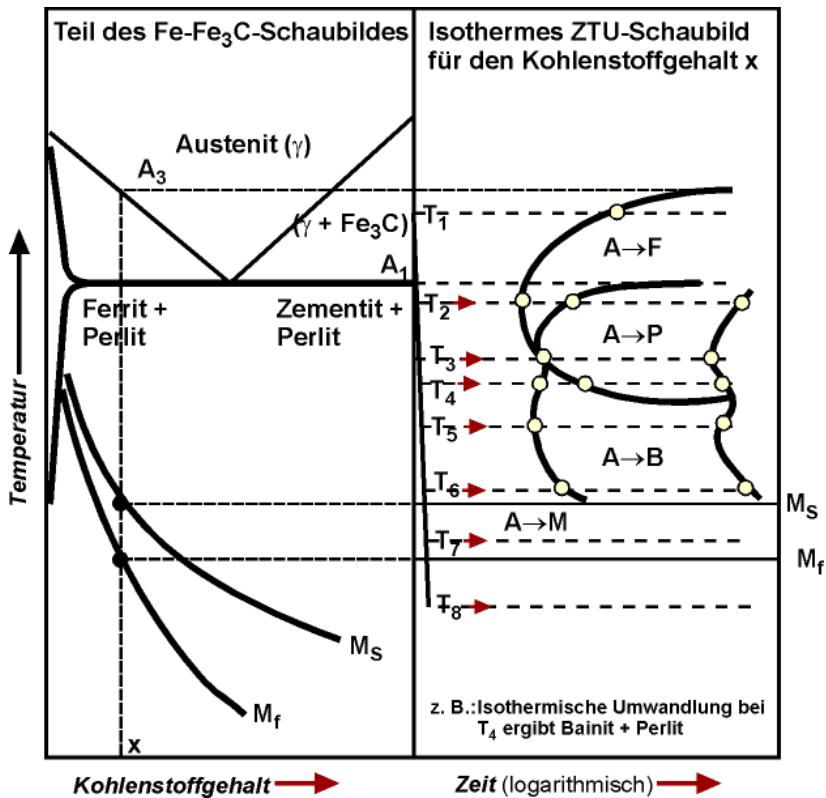
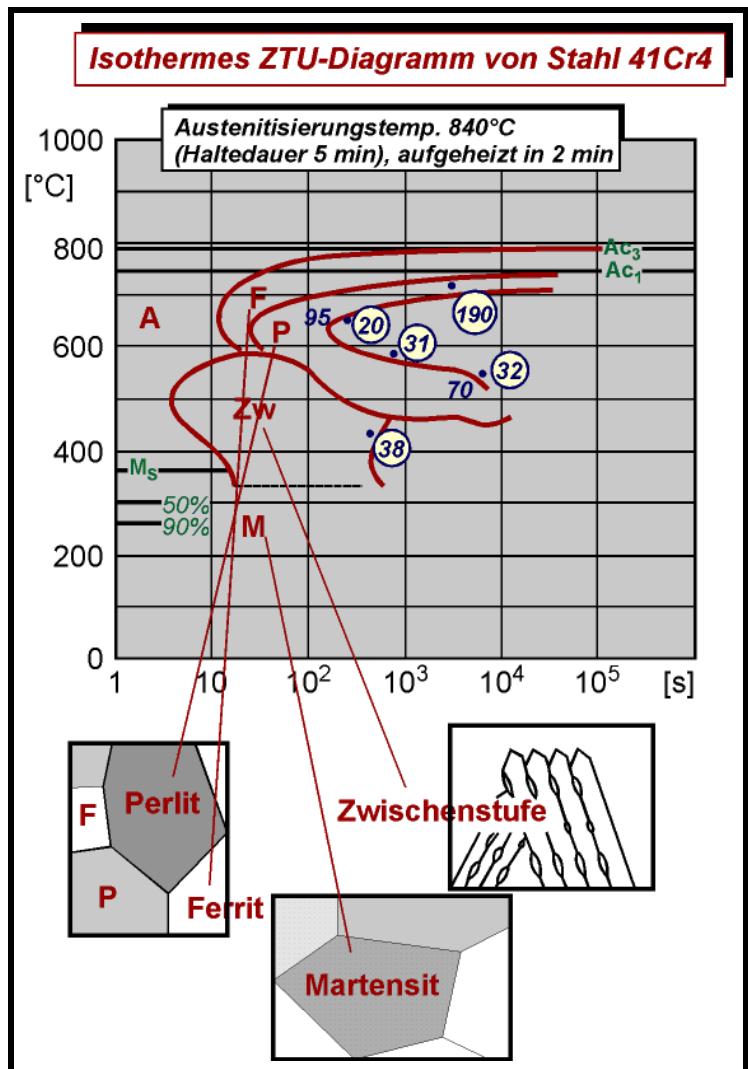


Fig. 12.2: Zusammenhang zwischen Eisen-Kohlenstoff-Diagramm und dem isothermen ZTU-Schaubild1

Das isotherme ZTU-Schaubild kann nur entlang einer Temperaturhorizontalen gelesen werden.

Entlang Temperaturhorizontale lesen Die Härte der bei verschiedenen Temperaturen gebildeten Gefüge nimmt mit sinkender Umwandlungstemperatur zu (Fig. 12.3). In Fig. 12.3 ist ein isothermes ZTU-Schaubild für den Stahl 41Cr4 dargestellt.



- | | | | |
|-----------|---|--------------|--|
| A | Bereich des Austenits | M | Bereich der Martensitbildung |
| F | Bereich der Ferritbildung | 20 | Härtewerte [HRC bzw. HV]
(Zahlenwerte im Kreis) |
| P | Bereich der Perlitbildung | 70;90 | Gefügeanteil |
| Zw | Bereich der Zwischenstufen-Bildung (Bainit) | | |

Fig. 12.3: Zusammenhang zwischen Eisen-Kohlenstoff-Diagramm und dem isothermen ZTU-Schaubild

Ermittlung von Umwandlungslinien

Meist wird die Ausdehnung mittels Abschreckdilatometer zeitlich verfolgt. Oft wird zusätzlich die empfindlichere metallographische Gefügeuntersuchung herangezogen. Dabei wird gemäss Fig. 12.4 nach dem Halten im Kühlmedium nach bestimmter Zeit eine weitere Abschreckung auf Raumtemperatur vorgenommen, wonach denn

der Martensitanteil den Anteil des bis zu diesem Zeitpunkt nicht diffusionsgesteuert umgesetzten Gefügeanteils darstellt.

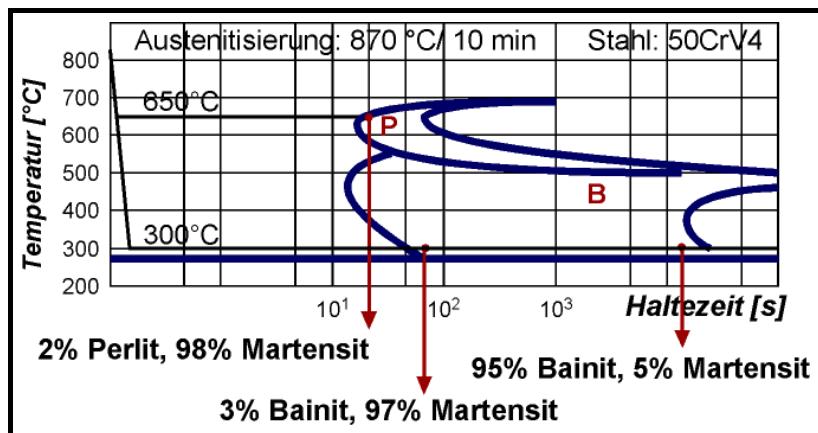


Fig. 12.4: Zeit-Umwandlungs-Schaubild (isotherm)

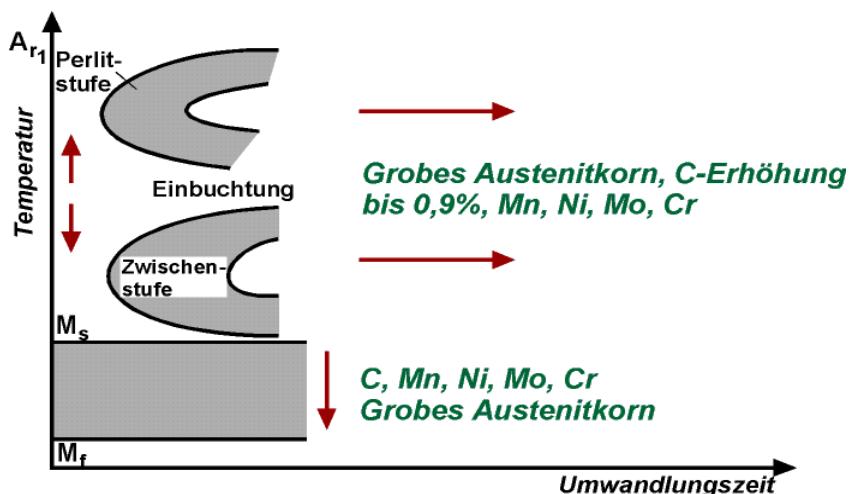


Fig. 12.5: Veränderung des Schaubildes durch verschiedene Einflüsse

Die Form des isothermen ZTU-Schaubildes wird durch verschiedene Einflüsse verändert (Fig. 12.5). Zum Beurteilen der Einflüsse werden zwei Kerngrößen herangezogen:

1. MS-Temperatur
2. Kritische Abkühlungsgeschwindigkeit

Fast alle Legierungselemente, besonders die in den niedriglegierten Stählen verwendeten Mn, Ni, Mo, Cr verlängern die Anlaufzeit der Umwandlung, verlangsamen den Umwandlungsablauf, senken die Martensittemperaturen ab und vergrößern die Einbuchtung,

d.h. verlangsamen vor allem die Umwandlung im Bereich zwischen der perlitischen- und der Zwischenstufenumwandlung. In die gleiche Richtung wirkt eine Vergrößerung des Austenitkorns und eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts bis 0.9%. Höhere Kohlenstoffgehalte senken nur noch die Martensittemperaturen. Den Einfluss des Kohlenstoffgehaltes zeigt Fig. 12.6. Die Senkung der kritischen Abkühlgeschwindigkeiten durch Legierungselemente zeigt Fig. 12.7, wobei nach hoch- und niedriglegierten Stählen unterschieden wird (Vgl. eigenes Kapitel).

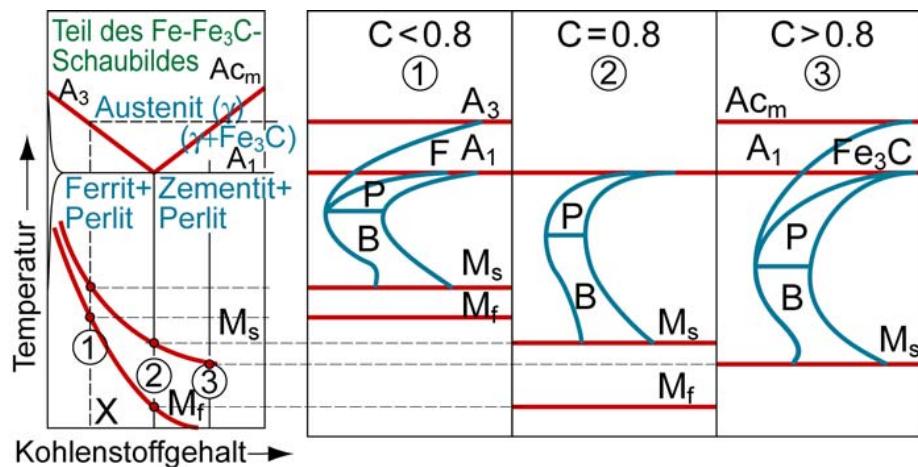


Fig. 12.6: Einfluss des C-Gehaltes auf das ZTU-Schaubild

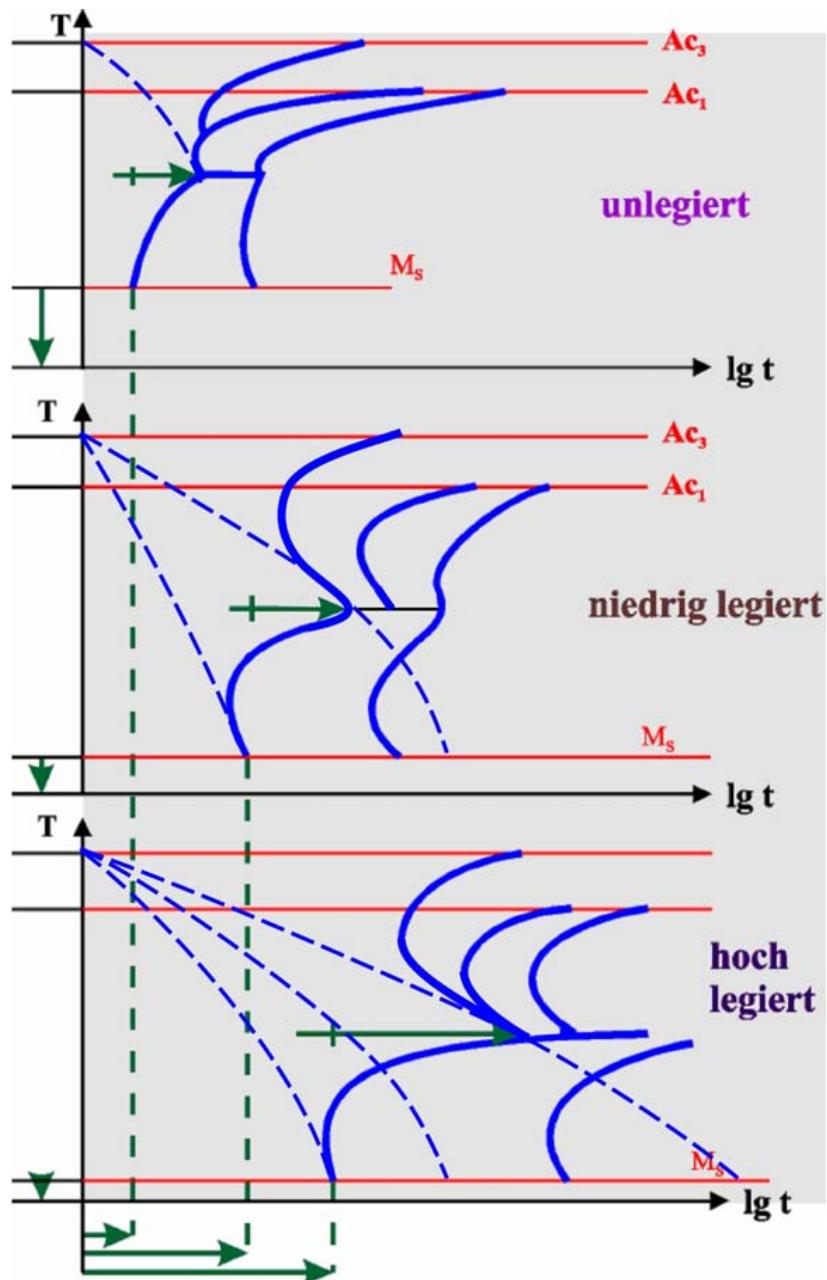


Fig. 12.7: Einfluss des Legierungselementengehaltes auf das ZTU-Schaubild (kontinuierlich)

12.3 Das kontinuierliche ZTU-Schaubild

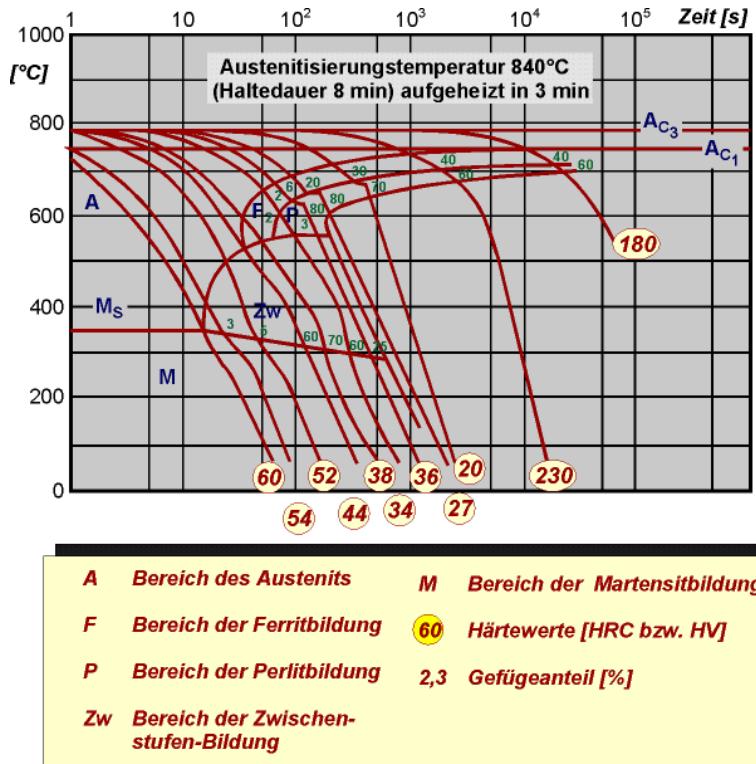
Die bisher beschriebenen Umwandlungsschaubilder gelten nur für isotherme Bedingungen, das heisst Umwandlungen bei konstanter Temperatur. Dies herzustellen ist vor allem für endlich ausgedehnte Maschinenbauteile in der Praxis nicht möglich. Deshalb finden Umwandlungen in der Praxis während kontinuierlicher Abkühlung statt, wie beispielsweise bei allen Härteverfahren, bei welchen Öl oder Wasser als Abschreckungsmittel verwendet werden. Es ist nicht möglich, durch Einzeichnen von Abkühlungskurven in die Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder für isotherme Umwandlungen diejenigen Umwandlungen abzuleiten, die während kontinuierlicher Abkühlungen vor sich gehen. Solche Schaubilder müssen vielmehr unter entsprechenden Bedingungen aufgenommen werden. Neben der Ermittlung der Gefügeumwandlung braucht man daher für nutzbare kontinuierliche ZTU-Schaubilder die Kenntnis der bei verschiedenen technischen Abkühlbedingungen (Wandstärke des Bauteils, Abschreckmedium und -verfahren) erreichbaren Abkühlkurven als $T(t)$.

Kontinuierliche ZTU-Schaubilder werden aufgestellt, indem die austenitisierten Proben kontinuierlich entsprechend den gefundenen Abkühlkurven verschieden schnell abgekühlt werden. Die Umwandlungspunkte werden wie für das isotherme ZTU-Schaubild dilatometrisch oder mittels Gefügeuntersuchung bestimmt.

Entlang der Abkühlungskurven lesen Die Mengen der in den einzelnen Umwandlungsbereichen gebildeten Gefügebestandteile (die metallographisch bestimmt werden), sind an den Schnittpunkten der Abkühlungskurven mit der unteren Grenze des jeweiligen durchlaufenen Bereiches in Prozent angeschrieben, z. B. im Fall von Fig. 12.8 40% Ferrit, 60% Perlit. Die Härte bei Raumtemperatur (RT) ist am Kurvenende angegeben ($HB = 230$).

Zur Konstruktion eines kontinuierlichen ZTU-Schaubildes sind ca. 8–10 Abkühlungskurven notwendig. Ein ZTU-Schaubild gilt nur für eine Legierungszusammensetzung.

$t_{8/5}$ -Zeit Als Mass für die Abkühlgeschwindigkeit wird oft die $t_{8/5}$ -Zeit verwendet, das ist die für die Abkühlung von 800 °C auf 500 °C benötigte Zeit.



Chemische Zusammensetzung	C	Si	Mn	P	S
	0.44	0.22	0.80	0.030	0.023

Chemische Zusammensetzung	Cr	Cu	Mo	Ni	V
	1.04	0.17	0.04	0.26	<0.01

Fig. 12.8: Kontinuierliches Zeit-Umwandlungs-Schaubild für den Stahl 41Cr4, chemische Zusammensetzung nach Tabelle.

Das kontinuierliche ZTU-Schaubild ist nur entlang einer Abkühlungskurve zu lesen.

Der Umwandlungsbeginn setzt bei tieferen Temperaturen und nach längerer Zeit als bei der isothermen Umwandlung ein. Als Beginn der Zeitmessung wird bevorzugt der Durchgang durch den Ac_3 -Punkt angenommen.

Beispiel:

Als weiteres Beispiel zeigt Fig. 12.9 eine Abkühlkurve und das kontinuierliche ZTU-Schaubild für 16MnCr5. Hier wird 210 HV durch ein Gefüge mit 60% Ferrit, 10% Perlit, 25% Bainit und 5% Martensit (Rest) erreicht.

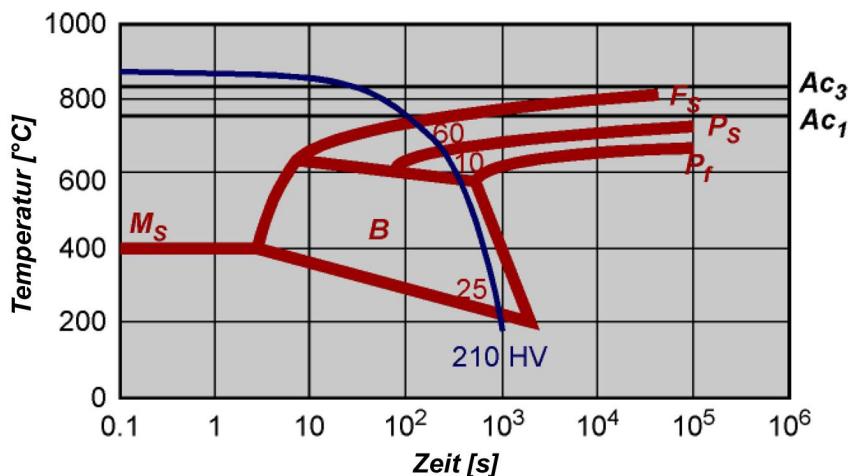


Fig. 12.9: ZTU-Diagramm von 16MnCr5 (vereinfacht)

Zeit - Temperatur - Umwandlungs - Schaubild (kontinuierlich)

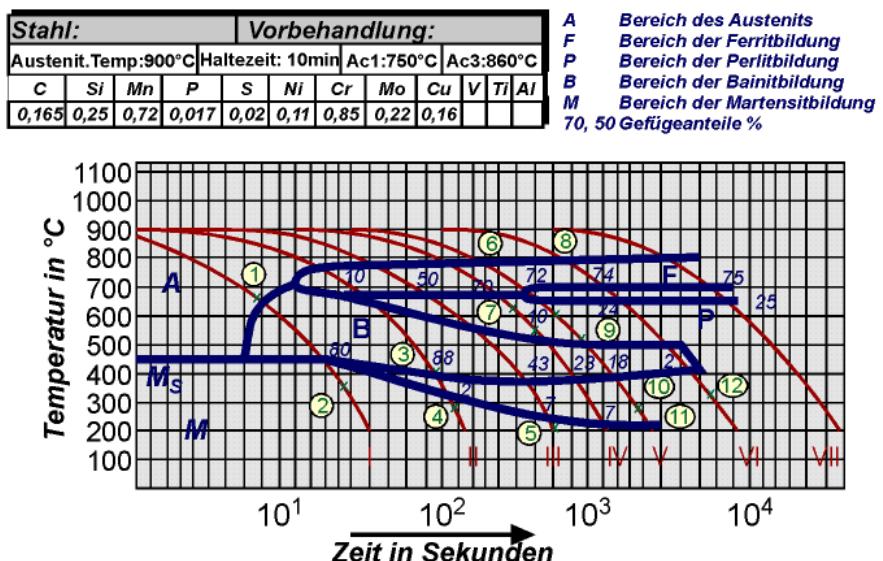


Fig. 12.10: Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild (kontinuierlich) für einen 16MnCr5

Selbstab- Fig. 12.11 zeigt die Anwendung des ZTU-Schaubilds zur Beurteilung der Gefügeausbildung beim Schweißen. Dort wird das Material
schreckung

auf Schmelztemperatur gebracht, anschliessend ausgekühlt, wobei die hohe Auskühlungsgeschwindigkeit im wesentlichen durch den **Selbstabschreckungseffekt** verursacht wird. Dies ist ein typischer Vorgang, der bei lokaler Erwärmung, wie es beim Schweißen vorliegt, durch die Wärmeableitung in die unerwärmten Materialbereiche auftritt. Die Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung in das umgebende Metall ist weit grösser als alles, was man durch Abschreckung in Flüssigkeiten erreichen kann.

Wärmebeeinflusste Zone (WBZ) Die wärmebeeinflusste Zone einer Schweissnaht (WBZ) ist der Bereich, in dem durch die lokale Erwärmung eine Gefügeumwandlung eingetreten ist. In dieser Zone ist bei Stählen, vor allem solchen mit hohem Kohlenstoffgehalt immer mit einer Aufhärtung, d.h. Zwischenstufengefüge oder Martensit zu rechnen.

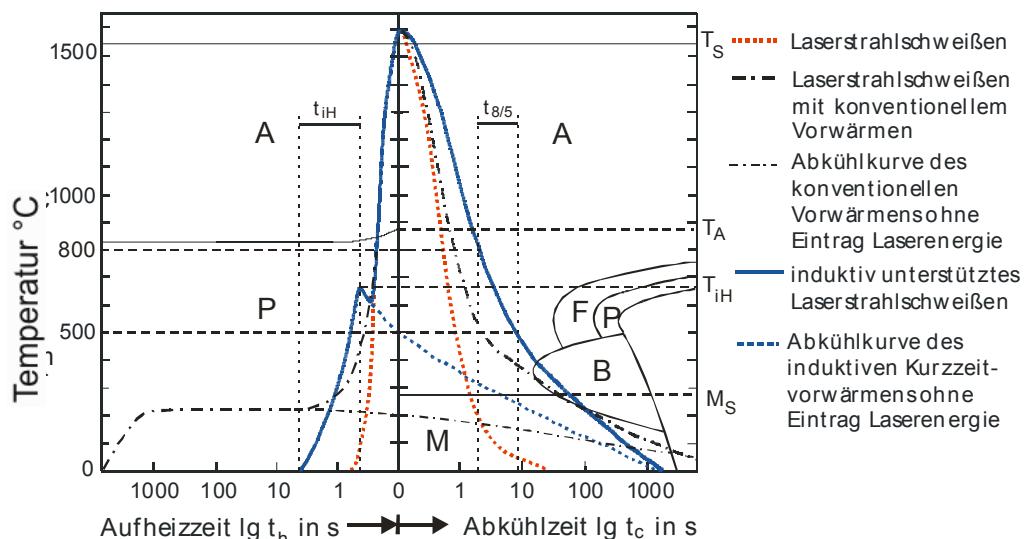


Fig. 12.11: Anwendung des ZTU-Schaubilds zur Beurteilung der Gefügeausbildung beim Schweißen und der Schweisbarkeit von Materialien mit unterschiedlichen Laserschweissverfahren und Wärmeführungen nach Brenner [1]

12.4 Härtung von Stählen

Härtung Das Härtung von Stählen ist eine Wärmebehandlung, bei der durch Bildung des tetragonale aufgeweiteten Martensits die Festigkeit und Härte des Stahls gesteigert wird (Vgl. Kapitel 11). Nach Kenntnis der ZTU-Schaubilder ist deutlich, was hierfür zu tun ist:

Austenitisierung Der Werkstoff muss in das Austenitgebiet erwärmt und dort bis zum Abschluss der Austenitisierung gehalten werden. Der Härtetemperaturbereich ist also 30 bis 50 °C oberhalb Ac_3 für untereutektische und oberhalb Ac_1 für übereutektische Stähle.

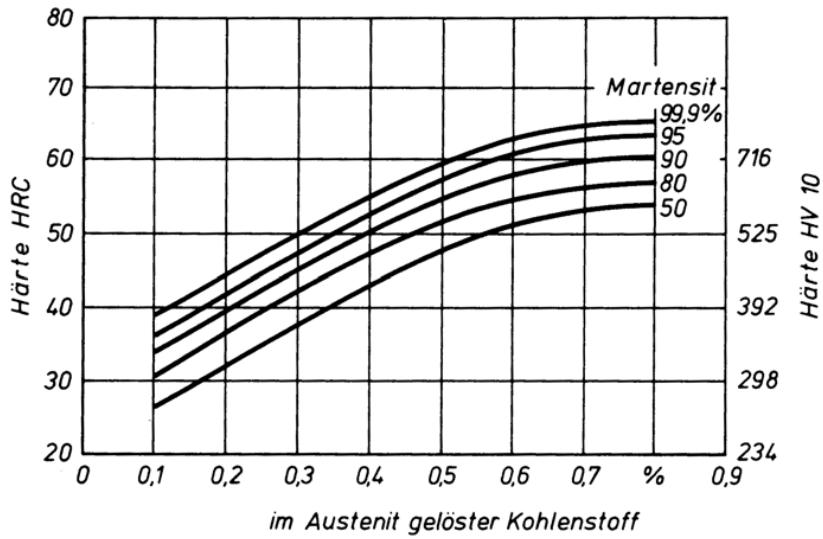


Fig. 12.12: Abhängigkeit der Härte vom Kohlenstoffgehalt und vom Martensitanteil

Kritische Abkühlgeschwindigkeit, kritische Abkühlkurve Als obere kritische Abkühlgeschwindigkeit wird die kontinuierliche Abkühlgeschwindigkeit bezeichnet, die vollständig an den Nasen der Diffusionsumwandlung vorbei auf Temperaturen unterhalb der M_S -Temperatur führt. Genauso definiert man bei technischen Abkühlungen eine untere kritische Abkühlkurve, die gerade noch ohne Diffusionsumwandlung in das Martensitgebiet führt.

Fig 12.13 zeigt Abkühlkurven, wie sie durch die verschiedenen Abschreckmedien erreichbar sind sowie die Verlangsamung der Abkühlung im Inneren eines Rundstabs durch Vergrösserung der Materialdicke d.

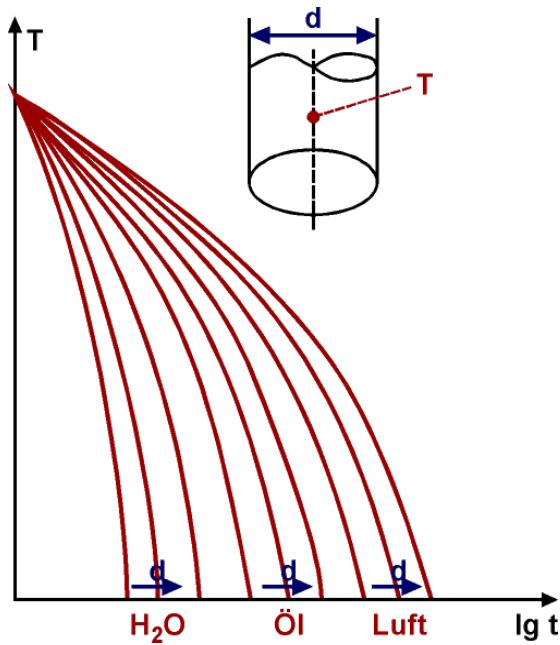


Fig. 12.13: Einfluss des Abschreckmediums und der Werkstückdicke auf die Abkühlkurvenverläufe Temperatur(Zeit) im Inneren der Probe

Durchhärtbarkeit

Da also mit zunehmender Werkstückdicke die Abkühlgeschwindigkeit im Inneren sinkt, ist die Durchhärtbarkeit beschränkt. Als Mass für die Durchhärtbarkeit kann der Härteunterschied zwischen innen und aussen gelten, wobei mit zunehmendem Härteunterschied die Durchhärtbarkeit schlechter ist. Sie kann durch Zugabe von Legierungselementen gemäss Fig. 12.14 und Fig. 12.16 verbessert werden.

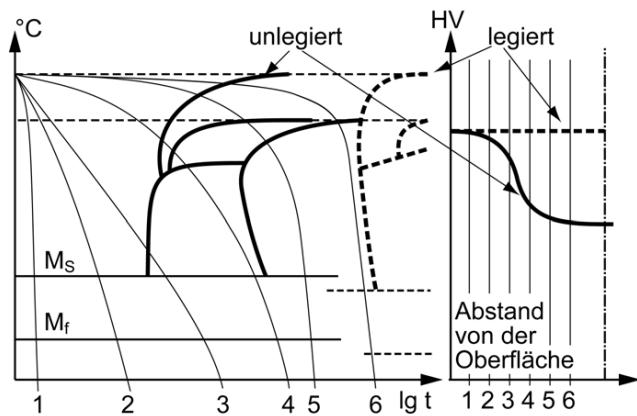


Fig. 12.14: Einfluss von Legierungselementzugabe auf das kontinuierliche ZTU-Schaubild und die Durchhärtbarkeit

Jominy Test, Stirnabschreckversuch Zur Überprüfung der Durchhärtbarkeit wird der *Stirnabschreckversuch* oder *Jominy-Test* nach Fig. 12.15 verwendet. Dabei wird ein austenitisierter Probestab an der Stirnseite mit dem Abschreckmedium beaufschlagt. Der Härteverlauf in Achsrichtung gibt einen Hinweis auf die Durchhärtung.

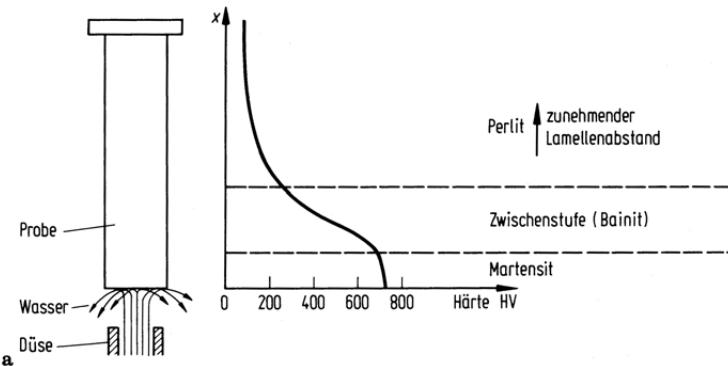


Fig. 12.15: Stirnabschreckversuch zur Feststellung der Durchhärtung

Fig. 12.16 zeigt im Stirnabschreckversuch gemessene Härteverläufe in Abhängigkeit vom Gehalt an Mo, Cr, Ni, Mn, die die Härteverläufe deutlich vergleichmässigen.

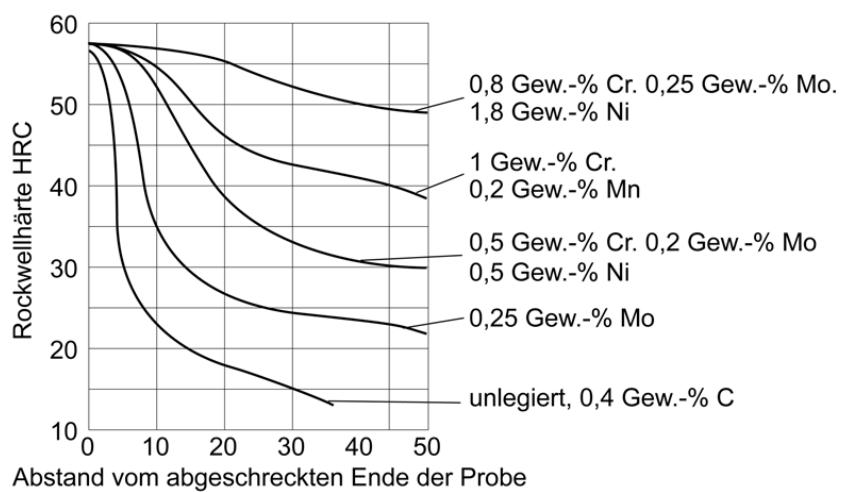


Fig. 12.16: Härteverläufe aus dem Stirnabschreckversuch in Abhängigkeit vom Gehalt verschiedener Legierungselemente

12.5 Vergüten von Stählen

Vergüten Ganz allgemein versteht man unter Vergüten eine Wärmebehandlung des Stahls zur Erzielung eines Optimums aus hoher Zähigkeit bei hoher Zugfestigkeit.

Vergütungsgefüge Die Beurteilung erfolgt hinsichtlich des Streckgrenzenverhältnisses $\frac{\sigma_S}{\sigma_B}$ und der Kerbschlagzähigkeit a_k (siehe Kapitel Stähle) sowie der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung.

Hohe Zähigkeit bei gleichzeitig hoher Festigkeit wird durch Herstellung bestimmter Gefügezustände erzielt. Diese sogenannten "Vergütungsgefüge" sind in Fig. 12.17 dargestellt.



Fig. 12.17: Vergütungsverfahren und erzielte Gefüge

Anlassvergüten

Unter dem Anlassvergüten versteht man ein *Härten* (Abschnitt 12.4) mit nachfolgendem *Anlassen* auf Temperaturen zwischen 450 und 600 °C, bei denen die maximalen Gütwerte bezogen auf Zähigkeit und Festigkeit erreicht werden (siehe Fig. 12.18). Die Vergütungswirkung ist umso grösser, je besser die "Härteannahme" war. Neben einer ausreichenden Härteannahme (bei legierten Vergütungsstählen 50% Mindest-Martensit-Anteil, bei unlegierten über 50%) im Härtungsgefüge ist für das Zähigkeitsverhalten ein *ferritfreier* Gefügezustand von ausschlaggebender Bedeutung. Die stärkste Wirkung wird erreicht, wenn der Werkstückquerschnitt durchgehärtet wurde.

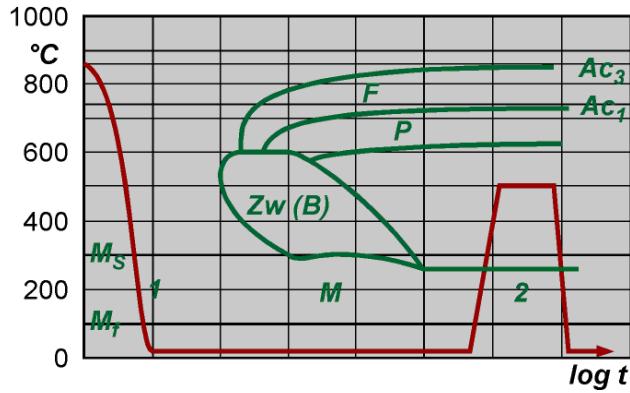


Fig. 12.18: Vergüten martensitischer Stähle

1. Abschrecken in Wasser
2. Vergütungsbehandlung, Optimierung von Festigkeit und Zähigkeit durch Anlassen

Festigkeit Mit Hilfe des Vergütungsschaubilds (Fig.12.19) kann dargestellt werden, wie der Anlassvorgang auf die Zugfestigkeit, die Streckgrenze, die Bruchdehnung und Brucheinschnürung sowie die Kerbschlagarbeit wirkt.

Vergütungsschaubild Es ist daher notwendig, die Vergütungsschaubilder immer auf den jeweiligen Querschnitt bzw. Durchmesser zu beziehen. Durchhärtung (d. h. 100% Martensit im Kern) kann nur dann eintreten, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit im ganzen Querschnitt die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit erreicht oder überschreitet. Ansonsten wird der Kern bainitisch, perlitzisch oder sogar ferritisch. Beim Anlassen (siehe Anlassstufen von Martensit in Abschnitt 11.4) des gehärteten Stahles fallen mit zunehmender Anlasstemperatur Zugfestigkeit und Streckgrenze bis auf die Werte des geglühten Zustandes ab, während Bruchdehnung, Brucheinschnürung und Kerbschlagarbeit a_k ansteigen (Fig. 12.19). Einige Werkstoffe zeigen die in Fig. 11.18 dargestellte Sekundärhärtete, die durch Teilchenausscheidungen hervorgerufen wird.

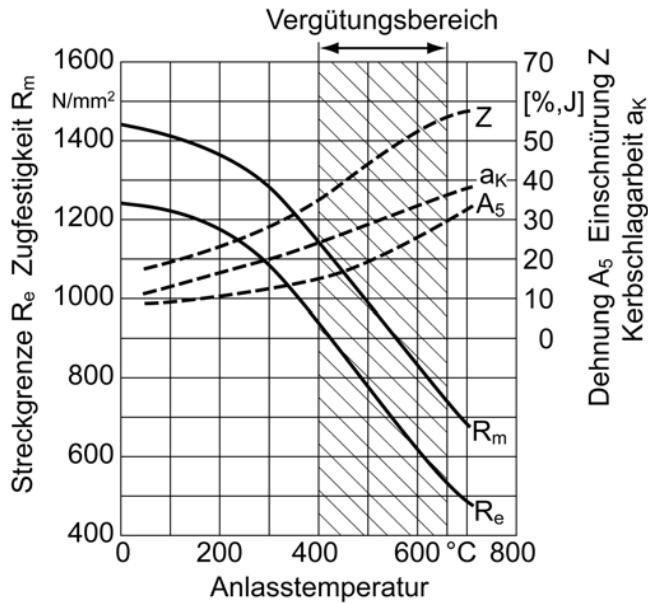


Fig. 12.19: Vergütungsschaubild zur Darstellung der Anlasswirkung auf die Zugfestigkeit R_m , die Streckgrenze R_e , die Bruchdehnung A_5 , die Einschnürung Z sowie die Kerbschlagarbeit a_k

Problem: Anlasssprödigkeit

Anlass-sprödigkeit Bei Mn-, Cr-Mn und CrNi-Stählen tritt bei Temperaturen von 450 bis 600 °C eine starke Versprödung auf. Diese verschwindet wieder beim Abkühlen. Eine Umformung im spröden Zustand ist aber nicht möglich. Man umgeht dieses Gebiet durch Zwischenstufenvergütung, wobei kein Martensit auftritt, so dass das Problem des Anlassens von Martensit nicht existiert.

Zwischenstufenvergüten, isothermes Vergüten

Zwischen-stufen-vergüten Das Werkstück wird gemäss Fig 12.20 von einer Temperatur $Ac_3 + 30$ °C auf eine Temperatur, die der Zwischenstufenumwandlung zukommt, abgeschreckt und gehalten, bis die Umwandlung in Bainit abgeschlossen ist. Danach erfolgt die Abkühlung auf Raumtemperatur. Obwohl die Wärmebehandlung kein Anlassen enthält, handelt es sich dennoch um einen Vergütungsvorgang, da ein auf Zähigkeit bei hoher Festigkeit getrimmtes Gefüge entsteht.

Patentieren

Patentieren Bei dem Patentieren handelt es sich um eine Wärmebehandlung, die vor allem bei der Drahtherstellung eine Bedeutung hat. Dabei wird ein höher gekohlter Draht (ca. 0.7%C) aus dem -Bereich in einem Salz- oder Bleibad auf etwa 500 °C abgeschreckt und bei dieser

Temperatur umgewandelt, so entsteht ein Sorbitgefüge mit feinsten Zementitlamellen, das für eine Kaltverformung besonders geeignet ist.

Isothermes Vergüten

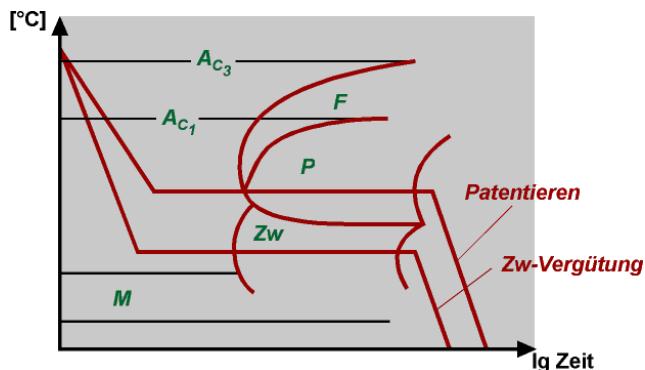


Fig. 12.20: Zwischenstufenvergüten und Patentieren

12.6 Thermomechanische Behandlung

Neben der Festigkeitssteigerung durch Umwandlungen soll noch die Kombination von *Wärmebehandlung* und *Umformvorgang* erwähnt werden. Es soll hier nur auf die beiden wichtigsten Möglichkeiten eingegangen werden, die Stähle sehr hoher Festigkeiten erzeugen und dabei eine begrenzte Duktilität belassen.

Kontrolliertes Walzen

1. Kontrolliertes Walzen (Fig. 12.21)
Das Verfahren des kontrollierten Walzens zur Herstellung von Blech aus hochfestem schweissbarem Stahl (siehe mikrolegierte Stähle) ist praktisch dreistufig:

1. über A_{c3} erwärmen
2. plastische Verformung mit Rekristallisation
3. Umwandlung und Ausscheidung

2+3: $\gamma_{verformt} \rightarrow \alpha_{rekrist} + \text{Teilchen}$

2. Austenitformhärteln

Austenitformhärteln
Ziel ist die Erzielung eines Gefüges mit möglichst vielen Hindernissen für die Versetzungen. Geeignet für dieses Verfahren sind Stähle, die eine ausgesprochene Einbuchtung zwischen Perlit- und Bainitumwandlungsbeginn im isothermen ZTU-Schaubild haben. Der Austenit wird in diesen Bereich hinein unterkühlt und dort zumeist durch Walzen verformt. Dabei entsteht eine grosse Anzahl von Versetzungen. Eine Rekristallisation findet nicht statt, da die Temperaturen zu niedrig sind. Während der mechanischen Bearbeitung scheidet der

Austenit Zementit aus.

Ausscheidungsteilchen und Versetzungen werden durch die nachfolgende Martensitumwandlung in das martensitische Gefüge übernommen.

Wird der Austenit im Bereich hoher *Austenitbeständigkeit* verformt, so weist der nach dem Abschrecken entstandene Martensit eine um 300–700 MPa höhere Zugfestigkeit bei gleichzeitig verbesserter Zähigkeit auf.

Ausform-Stähle Diese Ausform-Stähle sind daher die duktilen Eisenwerkstoffe mit den grössten Zugfestigkeiten (R_m bis zu 3500 N/mm²) ($A_r = 6 \dots 8\%$). Ablauf:

1. über A_{c3} erwärmen
2. Unterkühlung des Austenits
3. plastische Verformung ohne Rekristallisation
4. Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha'$ (Martensit)

Die wesentliche Problematik dieses Verfahrens liegt im Einbau der Umformung mit möglichst hohen Umformgraden bei möglichst tiefen Temperaturen, damit *keine Rekristallisation* abläuft.

Diese Anforderung wird noch dadurch verschärft, dass die Umwandlung mit steigendem Umformgrad beschleunigt wird. Die Anwendung ist deshalb von der Umwandlungsträgheit des Stahles abhängig.

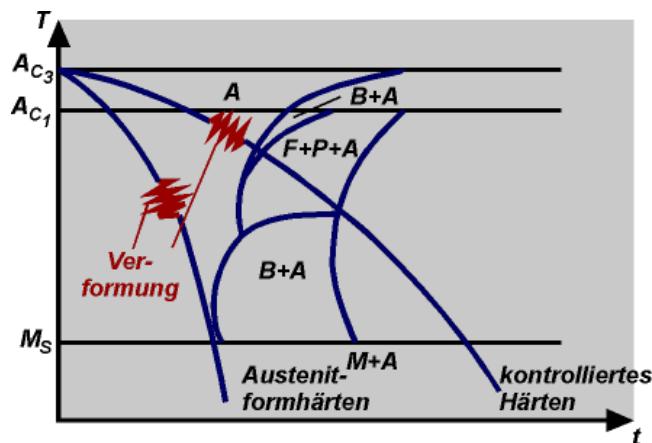


Fig. 12.21: Thermomechanische Behandlung

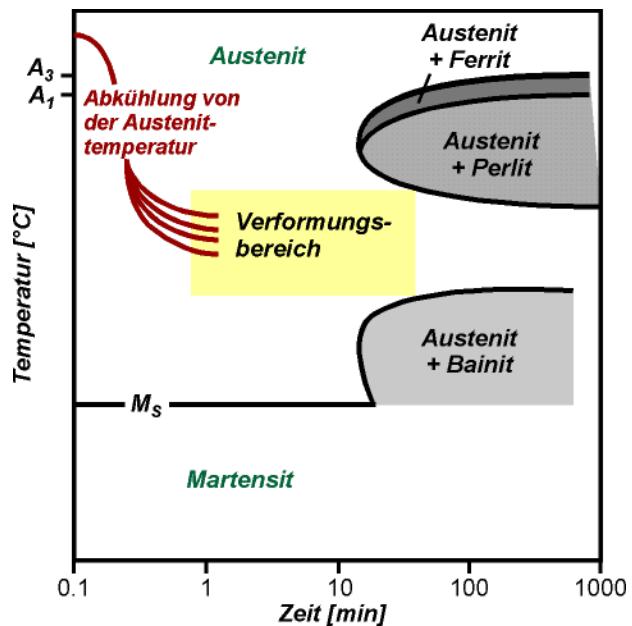


Fig. 12.22: Isothermes ZTU-Schaubild eines Stahls mit Bereich hoher Austenitbeständigkeit; hier wird beim Austenitverformen verformt.

Kap. 13 Wärmebehandlung der Oberflächen

13.0 Lernziel

1. Verfahren zur Aufhärtung der Oberfläche

13.1 Einleitung

Durch geeignete Wärmebehandlung lassen sich Gefügeverteilungen erzeugen, die an der Oberfläche des Werkstücks für Härte und Festigkeit (Verschleiss- und Ermüdungsfestigkeit) sorgen, während dessen Kern weich und duktil bleibt und ausreichende Bruchzähigkeit und Schlagresistenz behält.

13.2 Selektives Erwärmen der Oberfläche

Eine erste Möglichkeit zur Erzeugung der genannten Eigenschaften bietet bei Stählen mit mittlerem C-Gehalt das schnelle Aufheizen ihrer Oberfläche bis über die A_3 -Temperatur, wobei die Temperatur im Inneren unterhalb der A_1 -Temperatur bleibt. Nach dem Abschrecken besteht das Volumen aus einem weichen Gemisch von Ferrit und Perlit, während sich an der Oberfläche Martensit gebildet hat (Fig. 13.1). Die Tiefe der Martensitschicht bezeichnet man als *Härtetiefe*. Nach dem Anlassen stellt sich an der Oberfläche die gewünschte Härte ein.

Flammen-, Laser- und Induktions-härten Die Erwärmung der Oberfläche kann unter Verwendung von Gasbrennern, Induktionsspulen, Laserstrahlen oder Elektronenstrahlen auch lokalisiert erfolgen. Auf diese Weise lassen sich Bereiche der Oberfläche, die einer hohen Verschleissbeanspruchung unterliegen, selektiv härten.

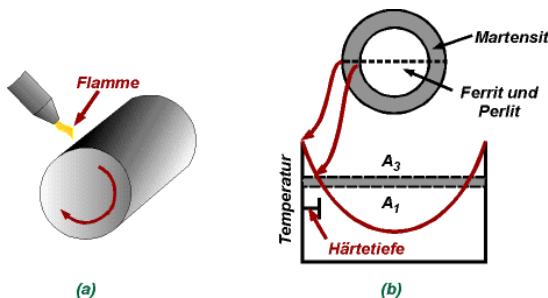


Fig. 13.1: (a) Oberflächenhärtung durch lokalisierter Erwärmung. (b) Nur die Oberfläche wird bis oberhalb A_3 erwärmt und anschliessend abgeschreckt.

Fig. 13.2 zeigt das Oberflächenhärteten mit dem Flammbrenner im Vorschubverfahren, das Laserhärteten sowie das Induktionshärteten. Bei letzterem wird zur Erwärmung nur der Randzonen der Skineffekt ausgenutzt, der besagt, dass bei schnell wechselnden elektrischen Feldern der Strom in oberflächennahe Bereiche abgedrängt wird.

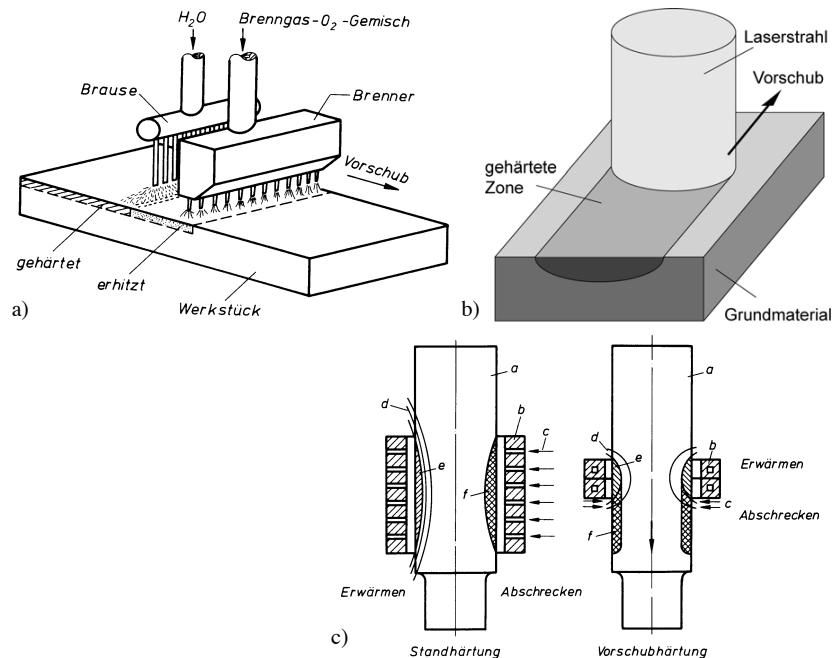


Fig. 13.2: (a) Oberflächenhärtung durch lokalisiertes Erwärmen. (b) Nur die Oberfläche wird bis oberhalb A_3 erwärmt und anschliessend abgeschreckt.

Laserhärteten

Das Laserhärteten ist ein Oberflächenhärteteverfahren, bei dem durch den sehr kleinen Durchmesser des fokussierten oder teilfokussierten Laserstrahls mit Leistungsdichten bis 10^4 W/cm^2 nur ein sehr kleiner Teil des Materials erwärmt wird. Typischerweise erübrigts sich das Abschrecken durch Kühlmedien, da die Wärmeableitung aus der kleinen erwärmten Zone in das umgebende Material bei Metallen in praktisch allen Fällen zu ausreichender Abkühlgeschwindigkeit führt (Selbstabschreckung).

13.3 Verfahren mit Änderung der Legierung

Die Verfahren, die mit Veränderungen der Legierungszusammensetzung in der Oberfläche einhergehen, sorgen zusätzlich zum jeweiligen Härtungsmechanismus für Druckspannungen in der Oberfläche und damit für eine verbesserte Ermüdfestigkeit.

Aufkohlen, Nitrieren und Borieren

Einsatz-härten

Eine alternative Möglichkeit der Oberflächenhärtung, bei der das Volumen noch weitgehender verschont bleibt, ist das *Aufkohlen*(oder *Einsatzhärten*). Ausgangsbasis bildet in diesem Fall ein kohlenstoffarmer Stahl. Bei Temperaturen oberhalb von A_3 wird in dessen Oberfläche Kohlenstoff eindiffundiert (Fig. 15.2). Infolge der schnellen Diffusion und der hohen Löslichkeit von Kohlenstoff in Austenit stellt sich an der Oberfläche ein hoher C-Gehalt ein. Nach dem Abschrecken und Anlassen liegen an der Oberfläche kohlenstoffreicher Martensit und im Volumen weicher und duktiler Ferrit vor. Die Dicke der gehärteten Randschicht, hier auch als Einsatzhärtetiefe bezeichnet, ist bei aufgekohlten Stählen wesentlich geringer als in flammen- oder induktionsgehärteten Stählen. Die Einsatzhärtetiefe lässt sich über die Diffusionsgleichung (Kapitel „Diffusion“) als die Dicke ab der ca. 0.4% C vorliegen, berechnen. Sie hängt von der Einsatzdauer und der Glühtemperatur ab.

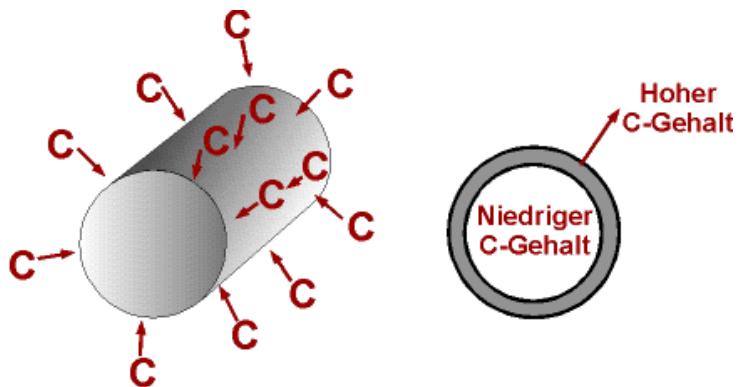


Fig. 13.3: Aufkohlen eines kohlenstoffarmen Stahls zur Erzeugung einer kohlenstoffreichen verschleissfesten Oberfläche

Nitrieren

Stickstoff bewirkt einen ähnlichen Härtungseffekt wie Kohlenstoff. Beim *Zyanidbadhärten* wird Stahl in Zyanidschmelze getaucht, wobei sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff in die Stahloberfläche eindiffundieren. Beim *Karbonitrieren* erfolgt das Eindiffundieren von Kohlenstoff und Stickstoff aus einem Gas, bestehend aus Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak. Eine weitere Methode stellt das *Gasnitrieren* dar, bei dem nur Stickstoff aus N-haltigem Gas (Ammoniak) in den Stahl eindiffundiert. Das Nitrieren findet bei 500 bis 550°C statt, d.h. unterhalb der A_1 -Temperatur. Damit führt das Gasnitrieren zu geringeren Härteverzügen als das Einsatzhärten. Da die Festigkeit durch Nitrieren über die Bildung von Nitriden erfolgt, es sich also um eine Teilchenhärtung handelt, erhalten Stähle, die für die Nitrierung

vorgesehen sind, Beimengungen aus Al, Cr, Mn, W, V, welche eine höhere Affinität zu Stickstoff haben als Eisen und sehr fein verteilte Nitride bilden. Die hohe erreichte Härte ist bis 400°C stabil. Nachteil sind lange Nitrierzeiten und die geringe Dicke der harten Schicht.

- Borieren** Auch Bor kann bei 800-1000°C in die Oberfläche eingebaut werden. Bor bildet in der Oberfläche Boride, die zu sehr hohen Festigkeiten der Oberfläche führen.

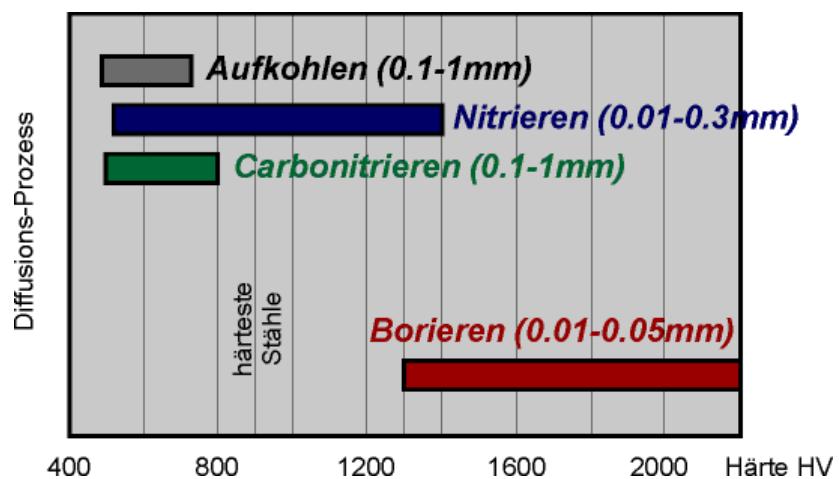


Fig. 13.4: Bei diesen Verfahren entstehen an der Materialoberfläche Druckspannungen, die zusätzlich zu der günstigen Kombination von Härte, Festigkeit und Zähigkeit auch für ausgezeichnete Ermüdungsfestigkeit sorgen.

Kap. 14 Ausscheidung, Aushärtung, (Teilchenhärtung)

14.0 Lernziel

1. Bedingung für das Teilchenhärten
2. Diskussion des energetischen Modells für die Keimbildung
3. Zusammenhang zw. Teilchengrösse und Auslagerungszeit
4. Herleitung des Streckgrenzenverlaufs aus dem Verlauf des Teilchenwachstums, wenn die Teilchengrösse am Übergang Schneid-Umgehungsmechanismus bekannt ist
5. Definition des teilchenhärtbaren Werkstoffes

14.1 Einleitung

**Bedingung
Teilchen-
härtung** Ausscheidungen sind zu erwarten, wenn ein Legierungsbestandteil B bei *höherer* Temperatur in grösserer Menge gelöst ist als bei *tieferer* (was der Normalfall ist). *Ausscheidungen* haben meist eine *Aushärtung* zur Folge. Bei Aluminiumwerkstoffen lässt sich eine Härtung ausser durch Kaltverfestigung nur durch solche Ausscheidungsvorgänge erreichen. Die weite Verbreitung von Al-Legierungen im Flugzeugbau wäre ohne die Ausscheidungshärtung sicher nicht möglich. Die Entdeckung des Dural (Al-Cu-Legierung) 1905, bei dem 1 bis 3 nm grosse Cu-reiche Teilchen mit Überstruktur entstehen, markiert die erste nanotechnologische Anwendung überhaupt.

Die Aushärtung wird folgendermassen durchgeführt:

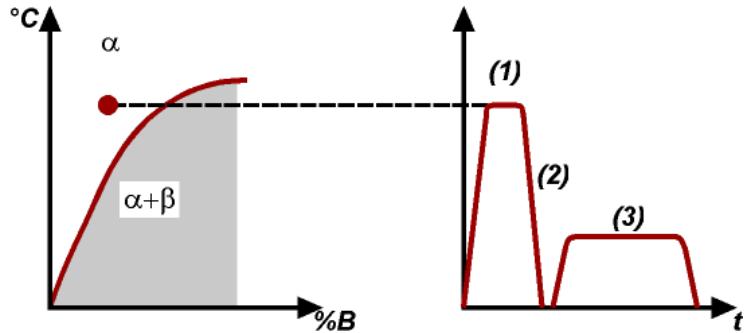
**Lösungs-
glühen**

1. Lösungsglühen = Homogenisieren = Halten im Gebiet des homogenen MK (Fig. 14.1(1))
2. Abkühlen unter die Löslichkeitsgrenze

**Ab-
schrecken
Auslagern**

- 2.1 Abschrecken auf eine Temperatur $< 0,3 T_S$, um thermisch aktivierte Vorgänge zu vermeiden (Fig. 14.1(2))
- 2.2 Auslagern = Altern = Halten bei einer Temperatur $\approx 0,5 T_S$, damit thermisch aktivierte Vorgänge kontrolliert ablaufen (Fig. 14.1(3))

Die durch das Abschrecken erzielte höhere *Leerstellenkonzentration* erleichtert die Diffusion und damit die Keimbildung.

**Fig. 14.1: Aushärtungssteilschritte**

Der Ausscheidungsvorgang ist eine typische Keimbildungs-Wachstumsreaktion, besteht also aus zwei Teilschritten:

Keimbildung

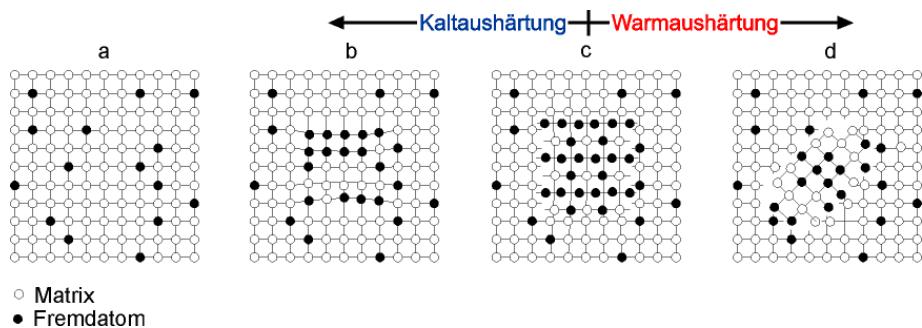
Wachstum

1. Keimbildung
2. 2.1 Wachstum der Keime aus dem übersättigten Mischkristall bis zur Gleichgewichtszusammensetzung
- 2.2 Vergrößerung der Teilchen (Ostwaldreifung) zur Erniedrigung der Oberflächenenergie

Bezüglich der Gitterverwandschaft zwischen MK und Teilchen unterscheidet man:

Kohärente und Inkohärente Teilchen

- (a) kohärente Teilchen (gleiches Gitter, gleich orientiert; Fig. 14.2b)
- (b) teilweise kohärente Teilchen (gewisse Gittergeraden durchgehend; Fig. 14.2c)
- (c) inkohärente Teilchen (unterschiedliches Gitter, unabhängige Orientierung; Fig. 14.2d)

**Fig. 14.2: Schematische Darstellung von Ausscheidungs-Typen: a) Mischkristall mit statistischer Verteilung der Fremdatome (nach dem Lösungsglühen bzw. Abschrecken); b) Kohärente Teilchen; c) Teilweise kohärente Teilchen; d) Inkohärente Teilchen**

14.2 Keimbildung

Die Beschreibung der Keimbildung aus Kapitel „Erstarrung-Kristallisation“ gilt auch für die Ausscheidung. Die treibende Kraft für die Ausscheidung ist der Unterschied der freien Enthalpie ΔG zwischen den festen Phasen gemäss Fig. 14.3, wobei die Oberflächenenergie für die in das Grundmaterial eingebetteten Keime und Teilchen aufgebracht werden muss. Diese führt dazu, dass ein kritischer Keimradius erreicht werden muss, damit dieser wachstumsfähig ist. Versetzungen, die zunächst einmal eine Konzentration der Fremdatome begünstigen, bewirken, dass ΔG für kleine Keimradien sehr stark abfällt. Dennoch entsteht dabei nur ein instabiler Cluster, der der Energiezufuhr bedarf um wachstumsfähig zu sein, obwohl der kritische Keimradius gesenkt wird.

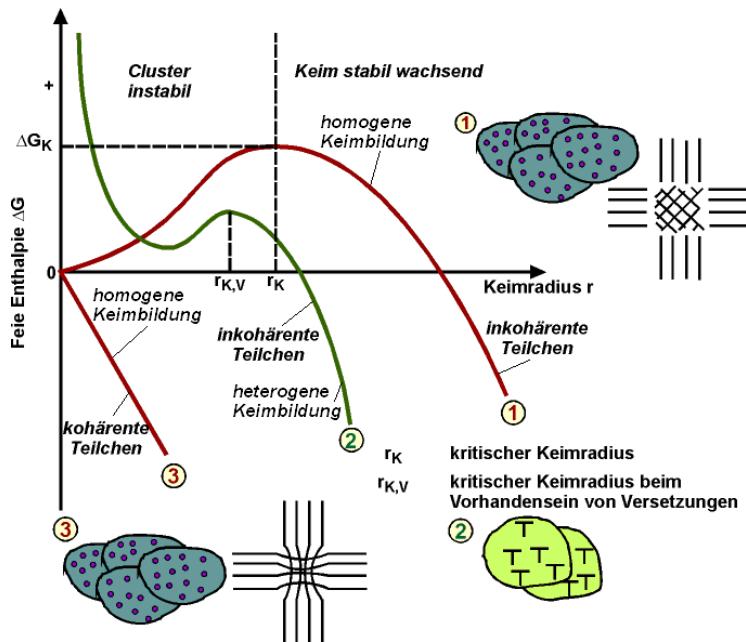


Fig. 14.3: Energetisches Modell für die Keimbildung: Homogene Keimbildung: Keime werden in der Matrix gebildet; Heterogene Keimbildung: Keime entstehen an Versetzungen, Korngrenzen

Homogene und heterogene Keimbildung Eine homogene Keimbildung nach Kurve 1 in Fig. 14.3 wird nicht auftreten, wenn inkohärente Grenzflächen vorliegen (Fig. 14.2d). Die Keimbildung erfolgt überwiegend heterogen an vorhandenen Gitterdefekten (Kurve 2 in Fig. 14.3). Im Gegensatz zu inkohärenten Teilchen, ist die zur Bildung kohärenter Keime erforderliche Oberflächenenergie deutlich geringer, so dass eine kritische Keimgrösse nicht erforderlich ist. Homogen kann die Keimbildung demnach erfol-

gen, wenn die Teilchen zur Matrix kohärent sind. In diesem Fall ist keine Aktivierung der Keimbildung notwendig (Kurve 3 in Fig. 14.3).

14.3 Teilchenwachstum

$\sqrt{\text{Zeit}}\text{-Wachstum}$

Die Teilchen wachsen solange, bis die umgebende Matrix nicht mehr übersättigt ist (Fig. 14.4). Der Durchmesser eines als kugelförmig angenommenen Teilchens ändert sich mit der Zeit nach:

$$d_T \sim \sqrt{t} \quad (14.1)$$

Das gesamte Ausscheidungsgeschehen kann neben dem Teilchen-durchmesser durch die Parameter

n_T = Teilchenanzahl

f_T = Massengehalt der teilchenbildenden Phase beschrieben werden

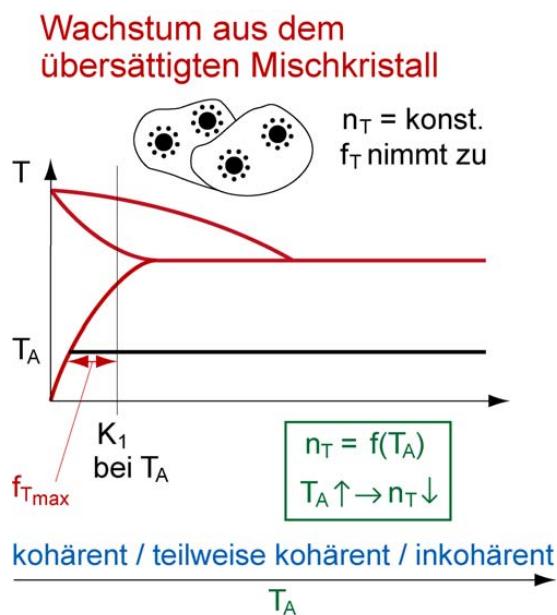


Fig. 14.4: Teilchenwachstum durch Ausscheidung

$\sqrt[3]{\text{Zeit}}\text{-Wachstum} = \text{Ostwald-reifung}$

Nach Beendigung der Ausscheidung wachsen die Teilchen weiter, aber langsam, nach einem veränderten Zeitgesetz (Ostwald-reifung)(Fig. 14.5, Fig. 14.6).

$$d_T \sim \sqrt[3]{t} \quad (14.2)$$

Dabei werden umgebende Teilchen aufgezehrt, wobei die treibende Kraft die Verringerung der Oberfläche und demnach der Oberflächenenergie ist. In Fig. 14.6 sind die beiden Teilschritte zusammengestellt.

Darin bedeuten:

f_T ...ausgeschiedene Teilchenmenge

d_T ...Teilchendurchmesser

Inkubationszeit Die Inkubationszeit bis zur Keimbildung ist abhängig von der Keimbildungsenthalpie ΔG_K und vom Diffusionskoeffizienten D

$$t_K = f(\Delta G_K, D) \quad (14.3)$$

ΔG_K Keimbildungsenthalpie (siehe Fig. 14.3).

Wachstum aus benachbarten Teilchen

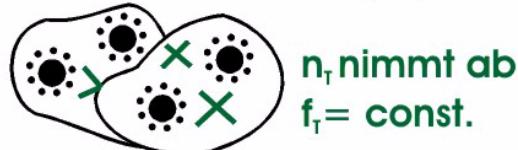


Fig. 14.5: Ostwaldreifung

Bei t_K bilden sich Keime der Grösse d_{TK} , deren Zahl in der Folge genähert konstant bleibt. Diese wachsen im übersättigten Mischkristall; deshalb nimmt sowohl ihr Durchmesser als auch der Volumenanteil f_T zu, der Abstand D_T nimmt ab. Nach Beendigung der Ausscheidung ist f_T konstant, der Teilchendurchmesser d_T nimmt durch Ostwaldreifung nach einem anderen Zeitgesetz zu und damit auch D_T , weil die Teilchenzahl n_T abnimmt.

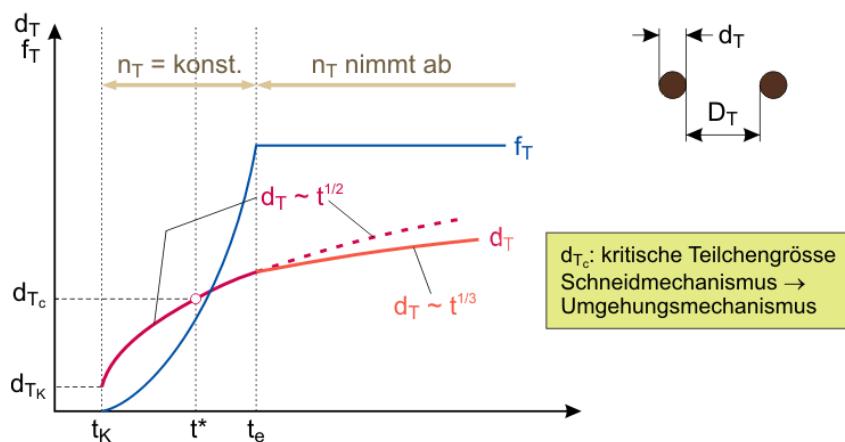


Fig. 14.6: Ausscheidungsverlauf über der Zeit

14.4 Mechanische Eigenschaften durch Teilchenhärtung

Teilchen stellen, sofern sie fester sind als die Matrix, Hindernisse für die Wanderung von Versetzungen dar. Genügende Schubspannung vorausgesetzt, können Versetzungen durch Umgehen oder durch Schneiden Teilchen überwinden.

Anspringen von Versetzungslinien

Die kritische Teilchengröße d_{Tc} gilt als Grenze zwischen dem Auftreten des Umgehungsmechanismus und des Schneidmechanismus. Die höchste erforderliche Schubspannung zum Umgehen von Teilchen wird erreicht, wenn die Versetzung sich zwischen den Teilchen zu einem Halbkreis ausbiegt. Das ist zugleich die Grenzspannung gegen Umgehen.

$$\Delta\sigma_T \leq \frac{G \cdot b}{D_T}$$

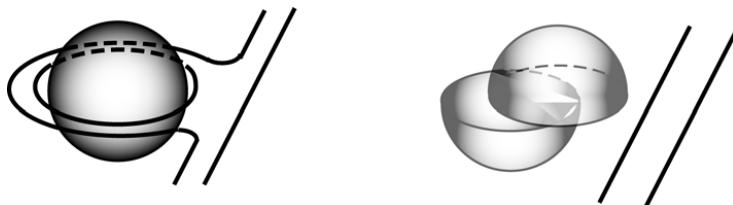


Fig. 14.7: Links: Umgehen eines Teilchens durch Versetzungen unter Hinterlassung von Versetzungsringen. Rechts: Schneiden. Jede durchlaufende Versetzung erzeugt eine Verschiebung um einen Burgersvektor.

Widerstand gegen Umgehen:

$$\tau_U = \frac{G \cdot b}{D_T} \quad (14.4)$$

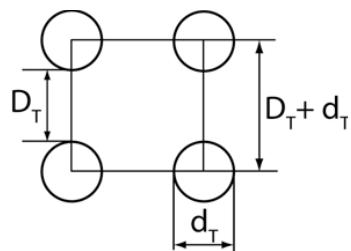


Fig. 14.8: Repräsentative Gleitfläche

Die Grenzspannung gegen Schneiden erhält man, wenn man davon ausgeht, dass die auf einer repräsentativen Gleitfläche wirkende Schubspannung auf das Teilchen umgelagert wird, dessen Scherfestigkeit τ_c überschreitet, was gemäß Fig. 14.8 bedeutet, dass

$$\tau_s \cdot (D_T + d_T)^2 = \tau_c \cdot \frac{\pi}{4} d_T^2 \quad (14.5)$$

und somit folgt:

$$\text{Widerstand gegen Schneiden: } \tau_s = k \cdot \tau_c \cdot \frac{d_T^2}{(D_T + d_T)^2} \quad (14.6)$$

$$\text{Umgehen, wenn } \tau_U < \tau_s ; \tau > \tau_U \quad (14.7)$$

$$\text{Schneiden, wenn } \tau_s < \tau_U ; \tau > \tau_S \quad (14.8)$$

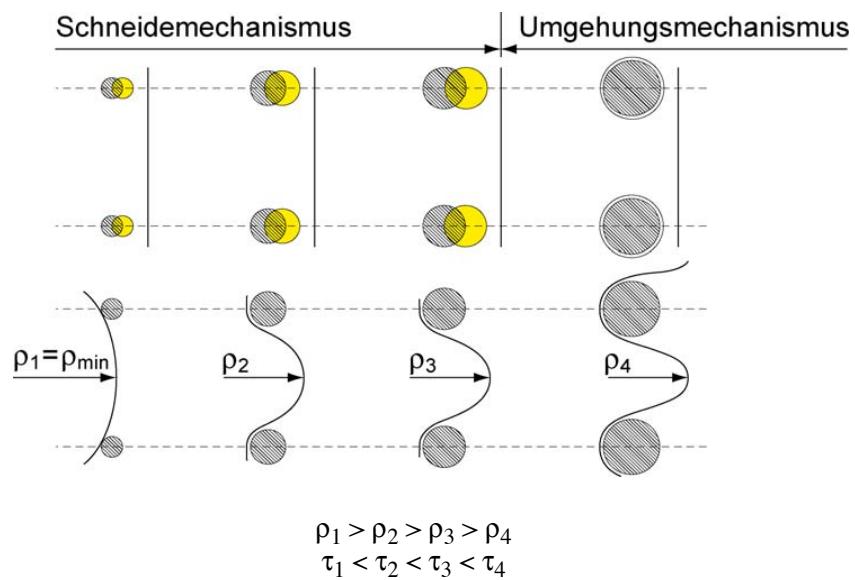


Fig. 14.9: Ausbiegen einer Versetzungsline

Fig. 14.9 zeigt die Wechselwirkung: Bei kleinen Teilchen beult die Versetzung bis zur Erreichung der Scherspannung um ρ_1 aus, wenn $\tau_1 = \tau_{S1}$ erreicht und das Teilchen um einen Burgersvektor nachgibt. Mit zunehmender Teilchengröße beult die Versetzung mehr und mehr aus bevor das Teilchen abschert, bis die Versetzung bei τ_4 den Halbkreis ρ_4 erreicht und damit das Teilchen umgeht und einen Versetzungsring um das Teilchen zurücklässt.

Tab. 14.1 zeigt verschiedene Werkstoffe, deren Festigkeitssteigerung auf der Bildung von Teilchen beruht. Vgl. dazu auch Tab. 8.2 „Verwendungstemperaturen und Legierungsbestandteile von Superallegierungen“ im Kapitel Kriechen und Kriechbruch.

Aushärtbare LegierungenAluminium:

AlCu4Mg1 (Duralumin), AlMgSi, AlSi1MgMn, AlZn4,5Mg1

Superlegierungen:

Ni Cr Co – Matrix mit einigen % Al, Si, Ti, Mo, Nb, W
zur Bildung der temperaturstabilen Ausscheidungsphasen
NiFeCr12Mo, NiCr19CoMo warmfest bis über 800 °C
NiCr18Co, NiCr15Co warmfest bis über 900 °C

Stähle: HSLA (High Strength Low Alloy) Nb, Ti

Cu – Legierungen: CuBe (Beryllium Bronze, 3% Be),
CuCoBe, CuAlNiSi

Tab. 14.1: Beispiele von aushärtbaren Werkstoffen

Fig. 14.10 zeigt die Grundlagen zur Einstellung der idealen Teilchenverteilung. Die Kurven 1 bis 4 kennzeichnen jeweils einen Status der Keimbildung und demnach entspricht jede dieser Kurven einer Unterkühlung. Die Kurven zeigen die nach bestimmter Auslagerungszeit erreichten Streckgrenzen der anfänglichen Teilchenanordnung.

Nach einer Inkubationszeit t_k bilden sich Keime, deren Anzahl durch die Unterkühlung gesteuert wird. Für eine geringe Unterkühlung, Kurve 1, bilden sich wenige, weit auseinanderstehende Keime und demnach Teilchen. Hier ist der kritische Teilchendurchmesser d_{TC} schnell erreicht. Bis dahin ist die Verfestigung deutlich, weil unmittelbar die spannungstragenden Querschnitte durch die ausgeschiedene Masse vergrössert werden. Danach ist die Verfestigung moderater, weil die Wirkung auf die lichte Weite zwischen den Teilchen durch ausgeschiedene Masse nicht sehr gross ist und in diesem Bereich der Umgehungsmechanismus aktiv ist.

Im Bereich der Ostwaldreifung ($t > t_e$) werden die Teilchenabstände grösser und da der Umgehungsmechanismus aktiv ist, sinkt die Festigkeit. Die Kurven 2, 3 und 4 zeigen den gleichen Vorgang, aber für dichter stehende Teilchen. Kurve 4 kennzeichnet den Idealfall, wenn kurz vor Ausscheidungsende oder Beginn der Ostwaldreifung der Umgehungsmechanismus erreicht wird. Somit wird jedes Atom gebraucht, um den Versetzungsduurchbruch zu verhindern.

Fig. 14.11 zeigt die Situation für noch dichter stehende Teilchen. dann wird der Umgehungsmechanismus erst durch Ostwaldreifung ermöglicht.

Beispiel:

Eine teilchenhärtbare Legierung kann je nach Zweitkomponenten

Teilchen mit unterschiedlicher Härte ausscheiden. Zeichnen Sie den Verlauf der Streckgrenze für die Teilchen in Abhängigkeit der Auslagerungszeit für die Legierungen 1-7.

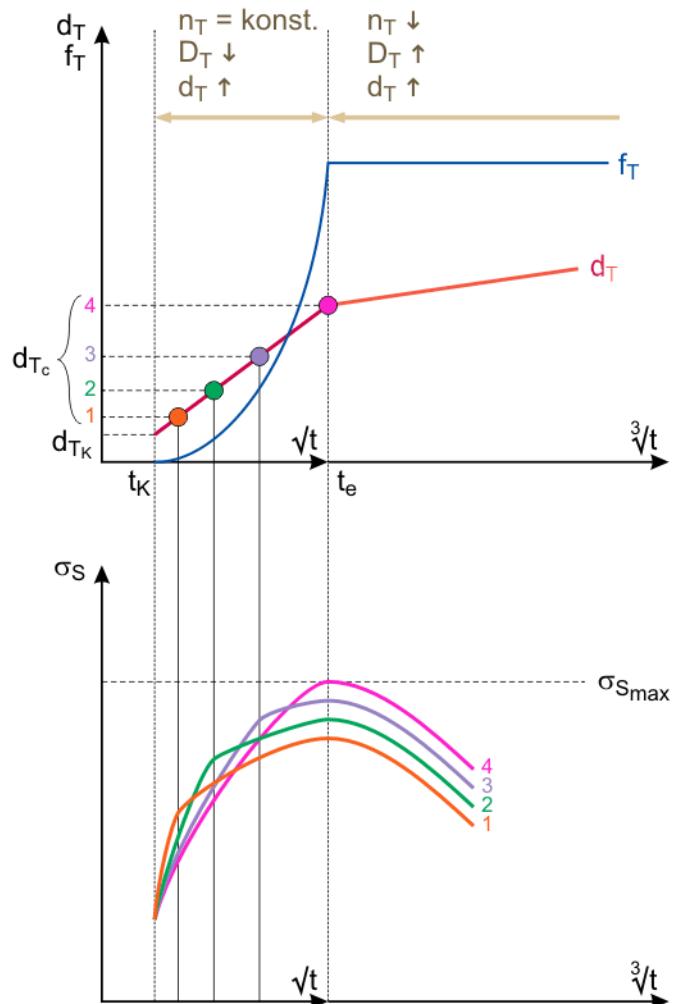


Fig. 14.10: Abhängigkeit des Teilchendurchmessers d_T , des Volumenanteils der Teilchen f_T und des Streckgrenzenverlaufs σ_S in Funktion der Auslagerungszeit für die Legierungen 1-4 (d_{Tc} wird bereits im Bereich des \sqrt{t} -Wachstums erreicht).

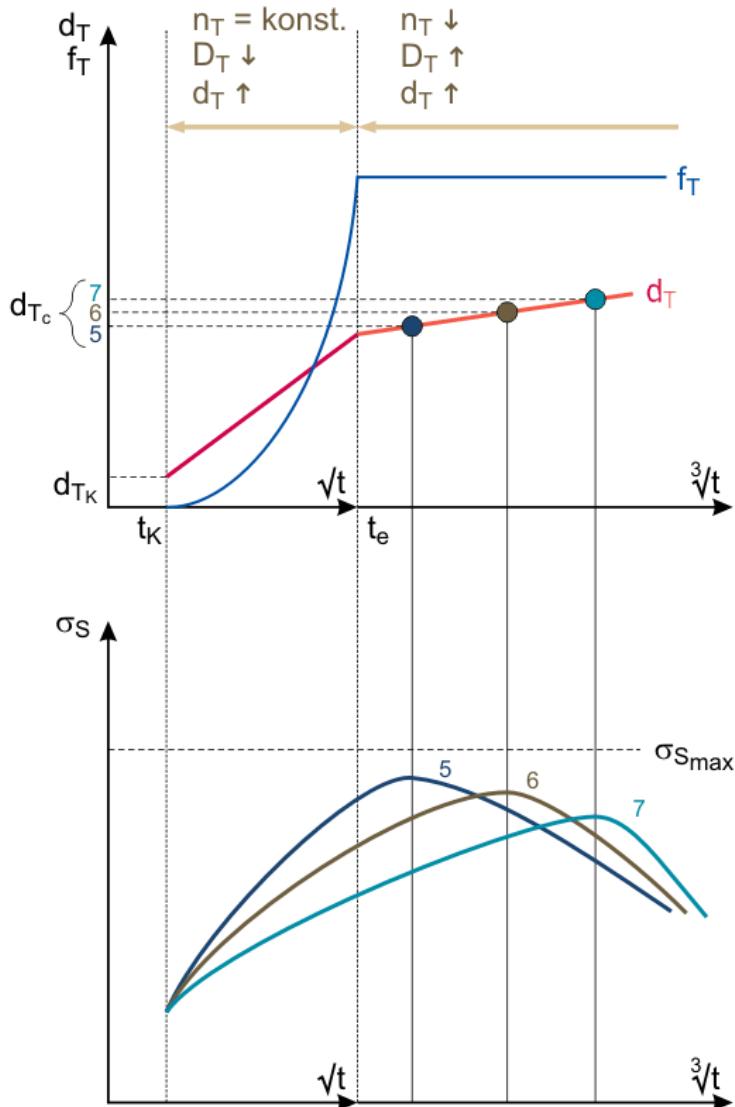


Fig. 14.11: Abhängigkeit des Teilchendurchmessers d_T , des Volumanteils der Teilchen f_T und des Streckgrenzenverlaufs σ_S in Funktion der Auslagerungszeit für die Legierungen 5-7. (d_{Tc} wird erst im Bereich der Ostwaldreifung erreicht)

Gleitverteilung und Duktilität

Zu betrachten ist noch die Kaltverfestigung von Werkstoffen mit Teilchen. Die Gleitstufen, die eine plastische Verformung in den Kristallen herbeiführen, können "grob" oder "fein" verteilt sein (Fig. 14.12).

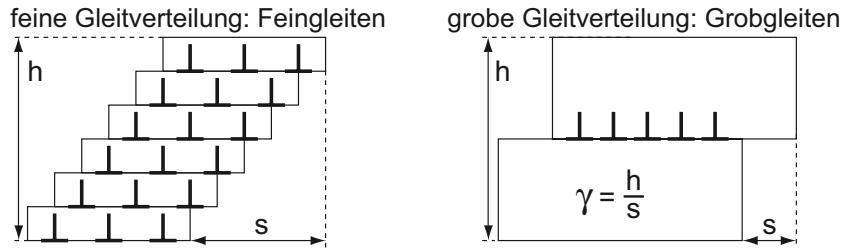


Fig. 14.12: Möglichkeiten der Gleitverteilung und der Wechselwirkung von Versetzungen und Korngrenze: l) feine Gleitung; r) grobe Gleitung

Feingleiten, Grobgleiten Eine *grobe Gleitverteilung* kann durch Abscheren von kleinen *kohärenten* Teilchen entstehen. In einer Ebene, in der sich eine Versetzung bewegt hat, ist der Querschnitt aller Teilchen verringert und folglich auch die kritische Schubspannung. Das führt zu einer Konzentration von Gleitungen auf diesen Ebenen. Alle parallelen Ebenen bleiben unverformt. Geht man von einer Modellvorstellung aus, dass jede Gleitebene nur eine bestimmte Gleitung bis zur Trennung ertragen kann, würde hier die Probe mit sehr kleinen makroskopischen Verformungen, d.h. praktisch spröde brechen, wenn auch lokalisiert erhebliche Gleitungen stattfinden. Findet der Umgehungsmechanismus statt, hinterlässt jede der durchgelaufenen Versetzungen einen Versetzungsring um das Teilchen, sodass es für nachfolgende Versetzungen grösser erscheint und eine gegebene Teilchenanordnung schwerer umgehbar wird. Weitere Gleitungen finden daher bevorzugt auf anderen Gleitebenen statt, die Verformung wird auf viele Gleitsysteme verteilt und der Bruch wird duktil. Fig. 14.13 zeigt die Veränderung der Duktilität und der Streckgrenze mit zunehmender Auslagerungszeit.

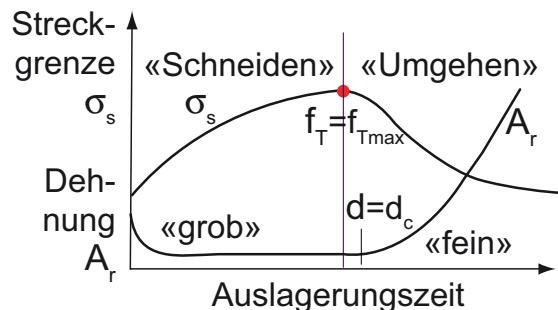


Fig. 14.13: Streckgrenze σ_s , und Bruchdehnung A_r in Abhängigkeit vom Gleitmodus

Die Gleitverteilung ändert sich mit dem *Ausscheidungszustand* einer Legierung. Im homogenen Mischkristall wird sie durch die Stapel-

fehlerenergie bestimmt. Wenn sich *kohärente* Teilchen bilden, wird die Verteilung schnell *größer*. Oberhalb einer bestimmten Teilchengrösse müssen die Teilchen von Versetzungen umgangen werden. Das führt zur Verfestigung der Gleitebenen und wieder zu *feinerer Gleitverteilung* (Fig. 14.13).

Kerbempfindlichkeit Werkstoffe mit feiner Verteilung der Gleitstufe sind *kerbunempfindlich* wie Fig. 14.14 zeigt.

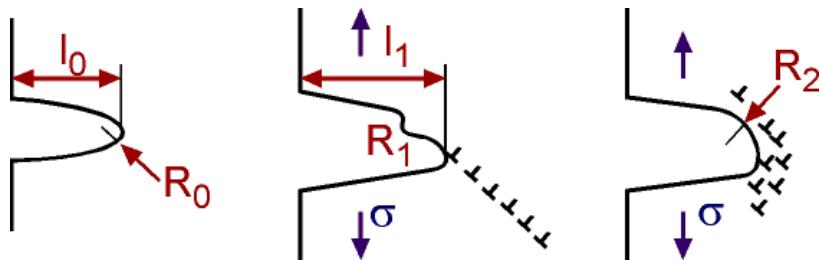


Fig. 14.14: Beeinflussung der Form eines Kerbgrundes durch verschiedene Gleitverteilungen: Feine Gleitverteilung führt zu einer Vergrösserung des Kerbradius und damit zu einem Spannungsabbau. Weil dynamisch beanspruchte Werkstoffe kerbempfindlich sind, müssen sie Feingleiter sein.

14.5 Sonderformen der Teilchenhärtung

Alterung

Unter Altern versteht man jede im Laufe der Zeit ohne gleichzeitige äussere Einwirkung eintretende Eigenschaftsänderungen.

Abschreckalterung

Abschreck-alterung Unter Abschreckalterung versteht man Erscheinungen, dass weicher Stahl, dessen C und N-Atome teilweise in Zwangslösung sind, durch feinste Ausscheidung dieser Stoffe versprödet. Der Härteverlauf entspricht dem der Warmaushärtung (Fig. 14.15)

Reck- oder Verformungsalterung

Reck-alterung Als *Verformungsalterung* oder *Reckalterung* bezeichnet man das Verspröden des Stahles nach einer Kaltverformung, wobei der Ausgangszustand nicht übersättigt sein muss. Die Ursache ist ein Einwandern von Fremdatomen in die durch die Kaltverformung vermehrten Versetzungen. Der Härteverlauf entspricht dem der Kaltaushärtung.

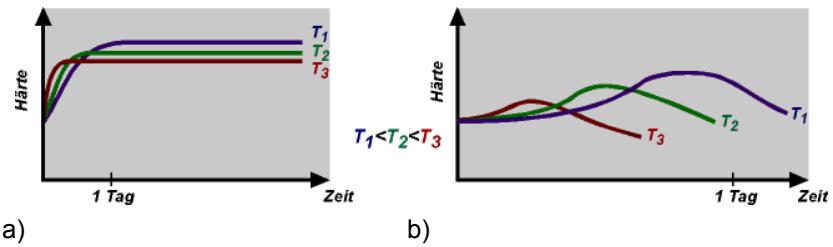


Fig. 14.15: Charakteristischer Härteverlauf: a) bei Kaltaushärtung; b) bei Warmaushärtung

Blausprödigkeit

Blausprödigkeit Blausprödigkeit ist ein Sonderfall der Reckalterung. Schon während der Verformung wandern die Fremdatome in die Versetzungen ein ($250\text{--}300^\circ\text{C}$). Dadurch treten ein Abfall der Dehnungswerte und ein Anstieg von σ_B auf.

Kap. 15 Stähle

15.0 Lernziel

1. Zusammenhang zwischen Streckgrenzwert und C-Gehalt von Baustählen
2. Diskussion der Dreifachwirkung von Umwandlung, Rekristallisation und Teilchenhärtung bei den nichtlegierten Stählen
3. Zusammenhang zwischen Quer- und Dickenzähigkeit und Sulfidhärtung
4. Bestimmen der Streckgrenzen-Teilbeträge von Bau- und Werkzeugstählen

15.1 Der Kerbschlagbiegeversuch

Die Stähle sind die wichtigste Gruppe der Konstruktionswerkstoffe. Sie zeichnen sich durch die grosse Vielfältigkeit ihrer Eigenschaften aus und werden nach diesen klassifiziert. Die beste und umfassendste Zusammenstellung von marktgängigen Stahlwerkstoffen findet man im Stahlschlüssel [6]. Dort sind Eigenschaften sowie Behandlungs- und Verarbeitungshinweise genormter Stahlwerkstoffe zusammengestellt.

Baustahl- Grundlegend unterscheidet man *Baustähle* und *Werkzeugstähle*. Bei **Werkzeugstahl** ersteren spielt vor allem die Festigkeit eine Rolle, bei letzteren vor allem die Verschleissfestigkeit. Für Baustähle hat sich eine genormte Bezeichnung nach den Gebrauchseigenschaften durchgesetzt, die somit aus dem Namen des Werkstoffes abgeleitet werden können. Durch spektakuläre Unfälle hat man gelernt, dass die Festigkeit (Streckgrenze und Zugfestigkeit) nicht das einzige Kriterium ist. Eine sehr wichtige Eigenschaft von Werkstoffen ist deren Zähigkeit.

Zähigkeit Die Zähigkeit wird über die Bruchdehnung A_r oder die Bruch einschnürung Z_r aus dem Zugversuch beschrieben. Diese Definition berücksichtigt aber nur einen besonders gutmütigen Fall, nämlich die einachsige statische Beanspruchung. Viel kritischer für das Verformungsverhalten ist hingegen ein dreiachsiger Spannungszustand zusammen mit schlagender Beanspruchung.

Kerbschlag- biege- versuch Um Werkstoffe unter ungünstigsten Verhältnissen zu untersuchen, wurde der Kerbschlagbiegeversuch entwickelt, dessen Versuchsaparatur gemäss Fig. 15.1 sehr einfach und wirkungsvoll ist. Ziel des Kerbschlagbiegeversuchs ist die Ermittlung der für die Bildung einer neuen Bruchfläche erforderlichen Energie. Ist diese Energie hoch, gelingt es einen sich entwickelnden Riss zu stoppen. Ist

diese klein, reicht die elastische Entlastung des Bauwerks aus, um den Riss durch den gesamten Querschnitt zu treiben, worauf das Bauwerk ohne eine Vorwarnung und ohne die Möglichkeit einer Gegenmassnahme spontan in sich zusammenfällt.

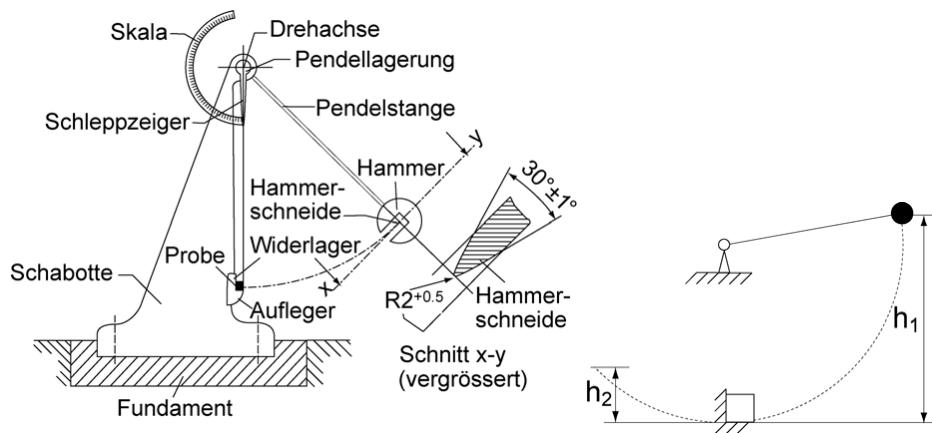


Fig. 15.1: Pendelschlagwerk des Kerbschlagbiegeversuchs

Kerbschlagarbeit Die Probe wird durch einen pendelnden Hammer mit Finne zerschlagen. Das Gewicht des Hammers und der Höhenunterschied zwischen Startpunkt der Auslenkung und Auslenkung nach der Zerstörung der Probe, welche durch einen Schleppzeiger festgehalten wird, definiert die von der Probe zur Bildung der Bruchfläche aufgenommene Energie, die Kerbschlagarbeit:

$$E_k = mg(h_1 - h_2) \quad (15.1)$$

Die Beanspruchungsgeschwindigkeit, die als wesentlicher Versuchsparameter die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherstellt, berechnet sich als:

$$v = \sqrt{2gh_1} \quad (15.2)$$

Dann lässt sich die *Kerbschlagzähigkeit* a_k berechnen als

Kerbschlagzähigkeit

$$a_k = \frac{E_k}{A_0} \quad (15.3)$$

$$[a_k] = \frac{J}{cm^2} \quad (15.4)$$

Fig. 15.2 zeigt eine typische im Kerbschlagbiegeversuch verwendete V-gekerbte Probe (Charpy V), wobei A_0 der Restquerschnitt der Probe über dem Kerbgrund ist. Diese Probe wird so gegen die Wiedrlager der Prüfmaschine gelegt, dass die Kerbe auf der Zugseite der Probe liegt.

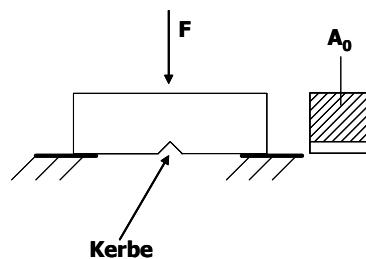


Fig. 15.2: Probe für den Kerbschlagbiegeversuch

Eine vollständige Versuchsreihe umfasst Kerbschlagversuche mit ein und demselben Stahl bei verschiedenen Temperaturen. Dabei zeigen ferritische Stähle einen ganz charakteristischen Verlauf der Kerbschlagarbeit über der Temperatur, wie in Fig. 15.3 dargestellt.

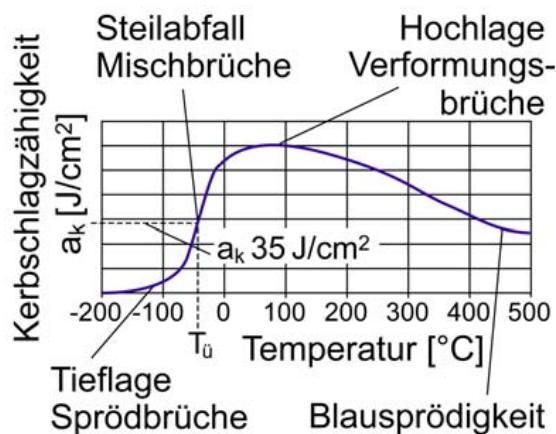


Fig. 15.3: Kerbschlagzähigkeit über der Temperatur für ferritische Stähle

- Tieflage Hochlage** Bei tiefen Temperaturen verhält sich der Werkstoff spröde, die Verformungen sind gering, d.h. die Energieaufnahme zur Bildung der Bruchflächen ist klein, was als *Tieflage* bezeichnet wird. Bei höheren Temperaturen ist die Energieaufnahme gross, der Werkstoff ist zäh, der Bruch verformungsreich: *Hochlage*.
- Steilabfall** Zwischen beiden befindet sich der *Steilabfall*, bei dem sich innerhalb eines engen Temperaturbereichs die a_k -Werte dramatisch ändern und der Bruch sein Erscheinungsbild von verformungsreich auf verformungsarm ändert. In diesem Bereich entstehen Mischbrüche.

Übergangstemperatur

Bei höheren Temperaturen sinkt die Kerbschlagzähigkeit infolge der schon beschriebenen *Blausprödigkeit* der Stähle.

Die Temperatur, bei der $a_k=35 \text{ J/cm}^2$ erreicht werden nennt man Übergangstemperatur. Dieser a_k -Wert ist willkürlich festgelegt. Da die Querschnittsfläche der genormten Probe 0.8 cm^2 beträgt, wird die Übergangstemperatur gleichermassen über einen Schlagarbeitswert von 27 J festgelegt.

Zum Vergleich von Werkstoffen muss die Probe gemäss Fig. 15.4 immer parallel zur Hauptwalzrichtung entnommen werden. Will man die Eigenschaften in den verschiedenen Richtungen des Werkstoffes untersuchen, erfolgt dies durch Proben in den verschiedenen Richtungen quer zur Walzrichtung. Ursache für diese Festlegung sind die durch das Walzen anisotrop ausgestreckten Verunreinigungen (Sulfidzeilen).

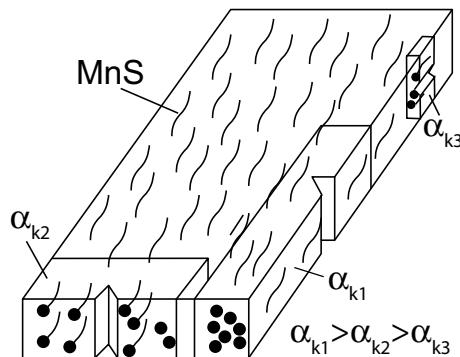


Fig. 15.4: Kerbschlagprobenentnahme bei Walzprodukten, mit Kerbschlagarbeiten α_i

Die *Gebrauchstemperatur* des Werkstoffes muss oberhalb der Übergangstemperatur sein, d.h. möglichst auf der Hochlage liegen. Insofern ist die Übergangstemperatur für die Werkstoffauswahl von entscheidender Bedeutung und wird in der Werkstoffbezeichnung verschlüsselt. Fig. 15.5 zeigt, dass der Steilabfall mit zunehmender Beanspruchungsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschoben wird.

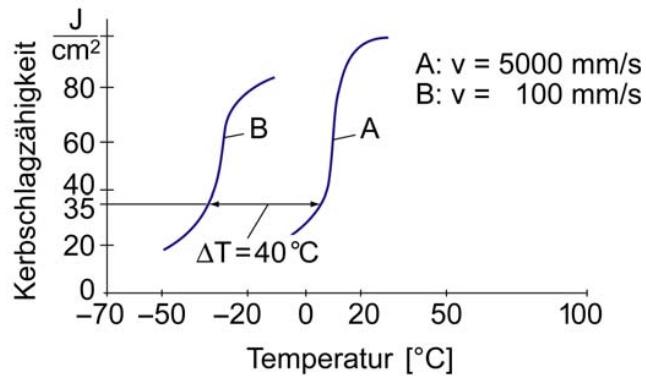


Fig. 15.5: Einfluss der Beanspruchungsgeschwindigkeit auf den Steilabfall der Kerbschlagzähigkeit

Fig. 15.6 zeigt den Einfluss einer Stickstoffalterung auf die Übergangstemperatur, was aufzeigt, dass der Stickstoffgehalt in engen Grenzen zu halten ist.

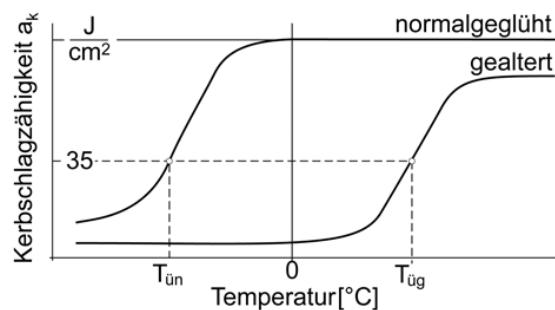


Fig. 15.6: Einfluss der Alterung auf die Übergangstemperatur

Kaltzähe Werkstoffe Von den angegebenen Möglichkeiten zur Erhöhung der Festigkeit (Streckgrenze) senkt nur die *Feinkornhärtung* die Übergangstemperatur. Mischkristallhärtung, Kaltverfestigung, Teilchenhärtung *steigern* die Übergangstemperatur. Legierung mit *Nickel* senkt die Übergangstemperatur. Kaltzähe Werkstoffe enthalten daher 1.5 bis 9% Ni.

15.2 Bezeichnungssystematik für Stahlwerkstoffe

Vorgestellt wird die Bezeichnungssystematik nach EN 10020. *Stähle* sind alle *schmiedbaren* Eisenwerkstoffe, d.h. Eisenwerkstoffe, die weniger als 2.06% C-Gehalt haben. Werkstoffe mit grösserem Kohlenstoffgehalt heissen *Gusseisen* (siehe Kapitel 16). Besonderheit ist, dass auch sehr kohlenstoffarme Eisenwerkstoffe unter 0.02%, die ausschliesslich ferritisch sind, als *Eisen* bezeichnet werden. Die Stahlsorten werden nach der chemischen Zusammensetzung

eingeteilt in unlegierte, nichtrostende und andere legierte Stähle, sowie in Hauptgüteklassen. Die Einteilung beruht auf der in der Erzeugnisnorm festgelegten Schmelzenanalyse und wird durch den für jedes Element festgelegten *Mindestwert* definiert. (Ist nur ein Höchstwert angegeben, sind 70% davon für die Einteilung zu verwenden).

Stahl enthält durch den Verhüttungsprozess immer Verunreinigungen. Diese sogenannten *Eisenbegleiter* C, N, P, S gelten nicht als Legierungselemente.

Klasseneinteilung nach der chemischen Zusammensetzung

Unlegierte Stähle

Unlegierte Stähle sind Stahlsorten, bei denen keiner der Grenzwerte nach Tab. 15.1 erreicht wird.

Nichtrostende Stähle

Nichtrostende Stähle sind Stähle mit einem Massenanteil Chrom von mindesten 10.5% und höchstens 1.2% Kohlenstoff.

Andere legierte Stähle.

„Andere legierte Stähle“ sind Stahlsorten, bei denen wenigstens ein Grenzwert nach Tab. 15.1 erreicht wird und die keine nichtrostenden Stähle sind.

Einteilung nach Hauptgüteklassen

Unlegierte Stähle

Unlegierte Qualitätsstähle

Für diese sind im Allgemeinen Anforderungen festgelegt, z.B. an die Zähigkeit, die Korngrösse oder die Umformbarkeit.

Unlegierte Edelstähle

Diese haben einen höheren Reinheitsgrad als die Qualitätsstähle. Meistens sind sie zum Vergüten oder zum Oberflächenhärteten vorgesehen und sprechen auf eine solche Behandlung gleichmässig an. Genaue Einstellung der chemischen Zusammensetzung, um hohe oder eng eingeschränkte Eigenschaften, z.B. Streckgrenze oder Härtbarkeit zu erreichen. Sie genügen einer oder mehreren Anforderungen wie Mindestwert der Kerbschlagarbeit, festgelegte Einhärtungstiefe, festgelegte Höchstgehalte an Phosphor und Schwefel von 0.020%, festgelegte elektrische Leitfähigkeit, usw...

Nichtrostende Stähle

Unterteilung nach weniger oder mehr als 2.5% Nickelgehalt. Unterteilung nach Haupteigenschaften in

- korrosionsbeständig

Festgelegtes Element		Grenzwert Massenanteil in %	Festgelegtes Element		Grenzwert Massenanteil in %
Al	Aluminium	0.30	Pb	Blei	0.40
B	Bor	0.0008	Se	Selen	0.10
Bi	Bismut	0.10	Si	Silicium	0.60
Co	Cobalt	0.30	Te	Tellur	0.10
Cr	Chrom	0.30	Ti	Titan	0.05
Cu	Kupfer	0.40	V	Vanadium	0.10
	Lanthanide				
La	(einzeln gewertet)	0.10	W	Wolfram	0.30
Mn	Mangan	1.65 ^a	Zr	Zirconium	0.05
Mo	Molybdän	0.08		Sonstige (mit Ausnahme)	
Nb	Niob	0.06		von Kohlenstoff, Phosphor,	
Ni	Nickel	0.30		Schwefel, Stickstoff)	
				jeweils	0.10

Tab. 15.1: Grenzgehalte an Legierungselementen, bis zu denen ein Stahl als unlegiert gilt (EN 10020)

- hitzebeständig
- warmfest

Andere legierte Stähle

Legierte Qualitätsstähle

Sie sind im Allgemeinen nicht zum Vergüten oder Oberflächenhärten vorgesehen. Zum Beispiel schweissgeeignete Feinkornbaustähle, einschliesslich Stähle für Druckbehälter und Rohre,

- mit festgelegter Mindeststreckgrenze < 380 MPa
- die Legierungsgehalte sind niedriger als die in Tab. 15.2 angegebenen Grenzwerte
- festgelegter Mindestwert der Kerbschlagarbeit an Charpy-V-Kerbproben von 27 J bei -50°C für in Längsrichtung entnommene Proben oder 16 J für in Querrichtung entnommene Proben

Festgelegtes Element		Grenzwert Massenanteil in %
Cr	Chrom	0.50
Cu	Kupfer	0.50
Mn	Mangan	1.80
Mo	Molybdän	0.10
Nb	Niob	0.08
Ni	Nickel	0.50
Ti	Titan	0.12
V	Vanadium	0.12
Zr	Zirconium	0.12

Tab. 15.2: Schweißgeeignete legierte Feinkornbaustähle. Grenze der chemischen Zusammensetzung zwischen Qualitätsstählen und Edelstählen. Qualitätsstähle erreichen keinen dieser Werte.

Legierte Edelstähle

Alle legierten Stähle, die nicht nichtrostende Stähle oder legierte Qualitätsstähle sind, sind legierte Edelstähle. Legierte Edelstähle schließen legierte Maschinenbaustähle und legierte Stähle für Druckbehälter, Wälzlagerringe, Werkzeugstähle, Schnellarbeitsstähle und Stähle mit besonderen physikalischen Eigenschaften wie ferritische Nickelstähle mit kontrolliertem Ausdehnungskoeffizienten oder Stähle mit besonderem elektrischen Widerstand ein.

Kurznamen nach EN 10027-1:2005

Nach Verwendungszweck	Unlegierte Stähle mit mittlerem Mn- Gehalt < 1% (ausgenommen Automatenstähle)	Unlegierte Stähle mit mittlerem Mn-Gehalt ≥ 1%, unlegierte Automatenstähle sowie legierte Stähle (ausgenommen Schnellarbeitsstähle), sofern der mittlere Gehalt der einzelnen Legierungselemente < 5%.	Nichtrostende Stähle und andere legierte Stähle (ausgenommen Schnellarbeitsstähle), sofern der mittlere Gehalt mindestens eines Legierungselementes ≥ 5% ist.
--------------------------	---	--	--

Beispiele

S235JRG2	C45E	42CrMo4	X5CrNi18-10
S235 Hauptsymbol	C45 Hauptsymbol	42 C-Gehalt	X Kennbuchstabe
S Stähle für den	C Kohlenstoff	verschlüsselt	
Stahlbau	45 C-Gehalt	Cr, Mo Legierungs-	
235 Mindest-	verschlüsselt	bestandteile	
streckgrenze	E Zusatzsymbol	4 Anteil Cr	
JRG2 Zusatzsymbol	für vorge-	verschlüsselt	18 Anteil Cr in %
JR Kerbschlagarbeit	schrriebener		10 Anteil Ni in %
G2 Desoxidationsart	max. S-Gehalt		

Technische Lieferbedingungen

Baustahl		Warmgewalzt	Blank	Nichtrostender Stahl
warmgewalzt SN EN 10025	Automatenstahl	SN EN 10087	SN EN 10277-3	SN EN 10088-2/3
Baustahl	Einsatzstahl	SN EN 10084	SN EN 10277-4	
blank SN EN 10277-2	Vergütungsstahl	SN EN 10083-1/2	SN EN 10277-5	Werkzeugstahl
Druckbe-	Nitrierstahl	SN EN 10085		SN EN ISO 4957
hälterstahl SN EN 10028-2	Federstahl	SN EN 10132-4		
Stahlblech SN EN 10111	Stahl für Flamm-			
Bandstahl SN EN 10139	und Induktions-			
Stahlband feuerverzinkt SN EN 10142	härtung	DIN 17212		

Fig. 15.7: Kurznamen nach EN 10027-1:2005

Unlegierte Stähle Viele unlegierte Stähle, vor allem die viel verwendeten Baustähle werden nach EN 10027 durch Verschlüsselung ihrer Gebrauchseigenschaften bezeichnet. Fig. 15.8 zeigt die Systematik. Typisierende Eigenschaften sind dabei vor allem Mindestwerte für die Streckgrenze, die Kerbschlagarbeit und die Übergangstemperatur, die Desoxiationsart. Mindestangaben sind die drei Hauptfelder:

- Anwendungsbereich (S)
- Mindeststreckgrenze (235)
- Kerbschlagarbeit und Übergangstemperatur (JR)

Beispiele für Kurznamen²⁾:

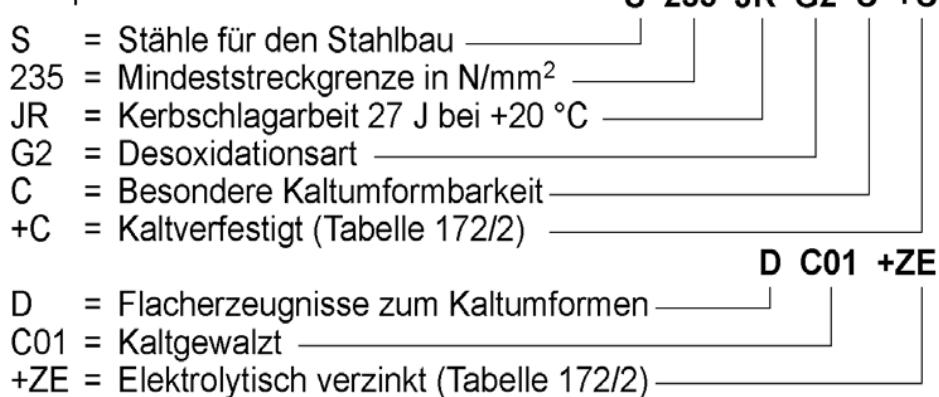


Fig. 15.8: Systematik der Bezeichnung von unlegierten Werkstoffen nach Gebrauchseigenschaften nach EN 10027

Zu beachten ist, dass die Methoden, mit denen die Eigenschaftskombination erreicht wird, absichtlich dem Hersteller freigestellt sind. Die folgenden Tabellen Tab. 15.3 bis Tab. 15.6 geben die Bedeutung der Kürzel wieder.

B	R _e	Betonstahl
D	*	Flacherzeugnisse zum Kaltumformen
E	R _e	Maschinenbaustähle
H	*	Flacherzeugnisse aus höherfesten Stählen zum Kaltumformen
L	R _e	Stähle für Leitungsrohre
M	*	Elektroblech und -band
P	R _e	Druckbehälterstähle
R	HBW	Stähle für oder in Form von Schienen
S	R _e	Stähle für den Stahlbau
T	* R _e	Verpackungsblech und -band
Y	R _m	Spannstähle

Tab. 15.3: Symbol für den Anwendungsbereich und Bedeutung der Zahlenangaben von unlegierten Stahlwerkstoffen (* vgl. EN 10027-1:2005)

Prüftemperatur [°C]	Kerbschlagarbeit [J]		
	27	40	60
20	JR	KR	LR
0	JO	KO	LO
-20	J2	K2	L2
-30	J3	K3	L3
-40	J4	K4	L4
-50	J5	K5	L5
-60	J6	K6	L6

Tab. 15.4: Verschlüsselung der Kerbschlagarbeit und der Übergangstemperatur

	Desoxidationsart/Güte	Frühere Bezeichnung
G1	unberuhigt	U
G2	beruhigt (Mn + Si oder Mn + Al)	R
G3	stark beruhigt (Mn + Si + Al)	RR
G4	stark beruhigt, Gütegruppe	RR

Tab. 15.5: Desoxidationsart

C	mit besonderer Kaltumformbarkeit	T	für Rohre
D	für Schmelztauchüberzüge	W	wetterfest
E	für Emaillierung	Cu	Chemische Symbole für vorgeschriebene Elemente, z.B. Cu (mit 0.1 % des Gehalts)
F	zum Schmieden	+C	kaltverfestigt
H	Hohlprofile	+F	Feinkornstahl
L	für tiefere Temperaturen	+H	mit besonderer Härtbarkeit
M	thermomechanisch gewalzt	+Z	feuerverzinkt
N	normalgeglüht oder normalisierend gewalzt	+ZE	elektrolytisch verzinkt
O	für Offshoreanwendungen	+A	weichgeglüht
P	Spundwandstahl	+N	normalgeglüht
Q	vergütet	+QT	vergütet
S	für Schiffbauanwendungen		

Tab. 15.6: Weitere Kürzel für Anwendung und Behandlungszustand

Qualitätsstähle Qualitätsstähle sind unlegierte oder legierte Baustähle mit besonderen Anforderungen:

- Eignung zum Kaltverformen
- Verwendbarkeit als Kessel- oder Druckbehälterbaustähle für höhere oder tiefere Temperaturen
- Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion
- elektrische oder magnetische Eigenschaften

Legierte Stähle sind mindestens Qualitätsstähle

Edelstähle Edelstähle sind unlegierte oder legierte Stahlsorten, deren Eigenschaften durch eine Wärmebehandlung hergestellt werden. Ihre Verunreinigungsgehalte sind enger toleriert als bei Qualitätsstählen. Zu den Edelstählen gehören die sog. C-Stähle, besonders reine

Stahlsorten für die Wärmebehandlung, die zum Einsatzhärten kleine Kohlenstoffgehalte ($C = 0.1 \dots 0.15\%$) aufweisen, zum Härteln und Vergüten grössere Kohlenstoffgehalte ($C = 0.45 \dots 0.6\%$). Die Bezeichnung erfolgt nach der chemischen Zusammensetzung. C-Stähle werden mit dem mit 100 multiplizierten Kohlenstoffgehalt gekennzeichnet: C45 enthält 0.45% C.

Der allgemeine Sprachgebrauch, der mit Edelstahl immer *nichtrostende* Qualitäten bezeichnet, stimmt hier *nicht* mit der Fachsprache überein.

Die EN 10027 sieht auch eine Bezeichnungssystematik nach der Verschlüsselung der chemischen Zusammensetzung vor. Fig. 15.10 bis Fig. 15.11 verdeutlichen die Bezeichnung.

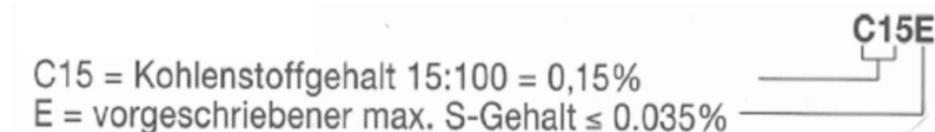


Fig. 15.9: Unlegierte Stähle mit mittlerem Mn-Gehalt < 1% (ausgenommen Automatenstähle)

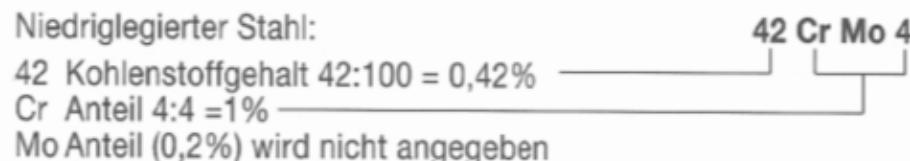


Fig. 15.10: Unlegierte Stähle mit mittlerem Mn-Gehalt mindestens 1%, unlegierte Automatenstähle sowie legierte Stähle (ausgenommen Schnellarbeitsstähle), sofern der mittlere Gehalt der einzelnen Legierungselemente < 5%.

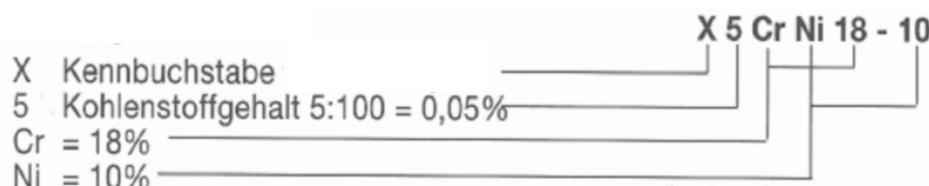


Fig. 15.11: Nichtrostende Stähle und andere legierte Stähle (ausgenommen Schnellarbeitsstähle), sofern der mittlere Gehalt mindestens eines Legierungselementes = 5% ist.

Die Bezeichnung *niedriglegierter Stähle* beginnt mit dem mit 100 multiplizierten Kohlenstoffgehalt in Massenprozent, gefolgt von den

chem. Symbolen für die wichtigsten Legierungselemente. Nicht für jedes angegebene Legierungselement muss eine Gehaltszahl folgen. Die Gehaltszahlen werden zur Vermeidung von Dezimalzahlen in der Bezeichnung mit einem vom Legierungselement abhängigen Faktor multipliziert angegeben. Diese Faktoren gibt Tab. 15.7 wieder. Danach folgen Ziffern, die den Gehalt verschlüsseln, wobei sich die erste Ziffer immer auf das erste angegebene Legierungselement bezieht.

Multiplikator	Legierungselement						
4	Co Cr Mn Ni Si W						
10	Al Be Cu Mo Nb Pb Ta Ti V Zr						
100	C Ce N P S						
1000	B						

Tab. 15.7: Multiplikatoren für die Bezeichnung niedriglegierter Stähle

Die Bezeichnung *hochlegierter Stähle* nach Fig. 15.11 beginnt mit einem X gefolgt vom 100-fachen des Kohlenstoffgehalts in Massenprozent, gefolgt von den chemischen Symbolen der wichtigsten Legierungselemente in absteigender Reihenfolge der Gehalte. Danach folgen die Gehalte in Prozent, wobei sich wiederum die erste Gehaltszahl auf das erste Symbol bezieht.

EN 10027-2 lässt daneben eine Werkstoffbezeichnung mit *Nummernverschlüsselung* zu, die in Fig. 15.12 dargestellt ist. Es sollte diese Nummernsystematik alle Werkstoffe erfassen. Doch schon bei den Leichtmetallen hat sich ein die ganzen 4 Ziffern der Sortennummer umfassender 4-stelliger Code entwickelt, der aus dem Vorgaberaum der alten DIN 17007 herausfällt. Gebräuchlich ist die Nummernbezeichnung daher nur für Stahlwerkstoffe, dort aber etwa gleichberechtigt neben den Bezeichnungen nach Gebrauchseigenschaften und Legierungszusammensetzung der EN 10027-1.

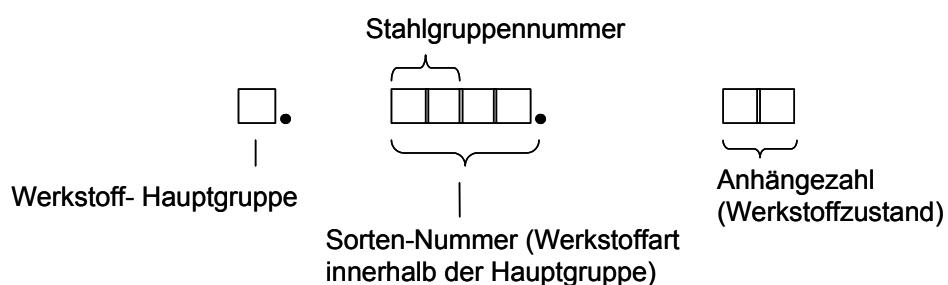


Fig. 15.12: Werkstoffnummernschlüssel nach EN 10027-2

Für die Hauptgruppen gilt:

0 Roheisen und Ferrolegierungen	3 Leichtmetalle
1 Stahl	3,00 ... 3,49 Al
2 Schwermetalle ausser Stahl 2,00 ... 2,17 Cu	3,50 ... 3,59 Mg
2,20 ... 2,24 Zn, Cd	3,70 ... 3,79 Ti
2,30 ... 2,34 Pb	4 Metallpulver, Sinterwerkstoffe
2,35 ... 2,39 Sn	5 ... 8 nichtmetallische Werkstoffe
2,40 ... 2,49 Ni, Co	5,0 ... 5,4 Kunststoffe und GFK
2,50 ... 2,59 Edelmetalle	5,5 Gummi
2,60 ... 2,99 hoch- schmelzende Metalle	5,7 Anstrichstoffe
	6,1 Holz
	8,4 Glasseidengewebe
	9 frei für interne Benutzung (z.B. für Versuchslegierungen)

Tab. 15.8: Werkstoffnummern nach EN10027-2

Da Bezeichnungen i.d.R. selbst nachdem die zugehörigen Normen zurückgezogen sind, ein sehr langes Eigenleben führen, neue Bezeichnungen sich erst mit einem Zeitverzug von Jahrzehnten durchsetzen ist es vor allem bei den Baustählen erforderlich, die *alten Bezeichnungen* noch zu kennen. Sie werden hier im Zusammenhang mit den neuen Normen erläutert. Tab. 15.10 zeigt die Konkordanz zwischen der alten und der neuen Bezeichnung. Während die alte Bezeichnung auf den *Zugfestigkeiten* aufbaute, ist bestimmendes Element nun die *Streckgrenze*.

Ein dem „St“ vorangestellter Buchstabe kennzeichnet die Anwendbarkeit für bestimmte Verarbeitung: Q: für Kaltumformung und Kantbarkeit P: zum Gesenkschmieden Ein weiter vorangestellter Buchstabe kennzeichnet die Desoxiationsart. Dabei ist:

- U: unberuhigt
- R: beruhigt
- RR: besonders beruhigt.

Die Gütegruppen werden angehängt:

- **Gütegruppe 1:** ohne Zähigkeitsgarantie, höhere Kohlenstoffgehalte, höhere Gehalte an S, P, keine Festlegung der Gehalte von N (nicht alterungsbeständig)
- **Gütegruppe 2:** Gewährleistete Zähigkeit bis St 42, engere Grenzen für S und P vorgegeben
- **Gütegruppe 3:** Zähigkeitswerte gewährleistet für alle Festigkeitsklassen, Limitierung von C für gute Schweißbarkeit und den Einsatz bei tiefen Temperaturen.

Unlegierte Stähle				Legierte Stähle												
Grundstähle		Qualitätsstähle		Edelstähle		Qualitätsstähle		Edelstähle								
						Werkzeug- stähle	Verschiedene Stähle	Chem. best. Stähle	Bau-, Maschinenbau- und Behälterstähle							
00	90			10 Stähle mit besonderen physikalischen Eigen- schaften		20 Cr	30	40 Nichtrostende Stähle mit < 2,5 % Ni ohne Mo, Nb und Ti	50 Mn, Si, Cu	60 Cr-Ni mit ≥ 2,0 < 3 % Cr	70 Cr Cr-B	80 Cr-Si-Mo Cr-Si-Mn-Mo Cr-Si-Mo-V Cr-Si-Mn-Mo-V				
		01	91 Allgemeine Baustähle mit $R_m < 500 \text{ N/mm}^2$	11 Bau-, Maschinenbau-, Behälterstähle mit < 0,50 % C		21 Cr-Si Cr-Mn Cr-Mn-Si	31	41 Nichtrostende Stähle mit < 2,5 % Ni mit Mo, ohne Nb und Ti	51 Mn-Si Mn-Cr	61	71 Cr-Si Cr-Mn Cr-Mn-B Cr-Si-Mn	81 Cr-Si-V Cr-Mn-V Cr-Si-Mn-V				
		02	92 Sonstige, nicht für eine Wärmebehandlung bestimmte Baustähle mit $R_m < 500 \text{ N/mm}^2$	12 Maschinenbaustähle mit ≥ 0,50 % C		22 Cr-V Cr-V-Si Cr-V-Mn Cr-V-Mn-Si	32 Schnellarbeits- stähle mit Co	42	52 Mn-Cu Mn-V Si-V Mn-Si-V	62 Ni-Si Ni-Mn Ni-Cu	72 Cr-Mo mit < 0,35 % Mo Cr-Mo-B	82 Cr-Mo-W Cr-Mo-W-V				
		03	93 Stähle mit im Mittel < 0,12 % C oder $R_m < 400 \text{ N/mm}^2$	13 Bau-, Maschinenbau- u. Behälterstähle mit besond. Anforderungen		23 Cr-Mo Cr-Mo-V Mo-V	33 Schnellarbeits- stähle ohne Co	43 Nichtrostende Stähle mit ≥ 2,5 % Ni ohne Mo, Nb und Ti	53 Mn-Ti Si-Ti	63 Ni-Mo Ni-Mo-Mn Ni-Mo-Cu Ni-Mo-V Ni-Mn-V	73 Cr-Mo mit ≥ 0,35 % Mo	83				
		04	94 Stähle mit im Mittel ≥ 0,12 % < 0,25 % C oder $R_m \geq 400 < 500 \text{ N/mm}^2$	14		24 W Cr-W	34	44 Nichtrostende Stähle mit ≥ 2,5 % Ni mit Mo, ohne Nb und Ti	54 Mo Nb, Ti, V W	64	74	84 Cr-Si-Ti Cr-Mn-Ti Cr-Si-Mn-Ti				
		05	95 Stähle mit im Mittel ≥ 0,25 < 0,55 % C oder $R_m \geq 500 < 700 \text{ N/mm}^2$	15 Werkzeug- stähle		25 W-V Cr-W-V	35 Wälzgerätestähle	45 Nichtrostende Stähle mit Sonderzusätzen	55 B Mn-B < 1,65 % Mn	65 Cr-Ni-Mo mit < 0,4 % Mo + < 2 % Ni	75 Cr-V mit < 2,0 % Cr	85 Nitrierstähle				
		06	96 Stähle mit im Mittel ≥ 0,55 % C oder $R_m \geq 700 \text{ N/mm}^2$	16 Werkzeug- stähle		26 W außer Klassen 24, 25 und 27	36 Werkstoffe mit besonderen magnetischen Eigenschaften ohne Co	46 Chemisch beständige und hochwarme Festigkeit Ni-Legierungen	56 Ni	66 Cr-Ni-Mo mit < 0,4 % Mo + ≥ 2,0 < 3,5 % Ni	76 Cr-V mit > 2,0 % Cr	86				
		07	97 Stähle mit höherem P- oder S-Gehalt	17 Werkzeug- stähle		27 mit Ni	37 Werkstoffe mit besonderen magnetischen Eigenschaften mit Co	47 Hitzestabile Stähle mit < 2,5 % Ni	57 Cr-Ni mit < 1,0 % Cr	67 Cr-Ni-Mo mit < 0,4 % Mo + ≥ 3,5 < 5,0 % Ni oder ≥ 0,4 % Mo	77 Cr-Mo-V	87				
				18 Werkzeug- stähle	08 Stähle mit besonderen physikalischen Eigenschaften	98 Sonstige	38 Werkstoffe mit besonderen physikalischen Eigenschaften ohne Ni	48 Hitzestabile Stähle mit ≥ 2,5 % Ni	58 Cr-Ni mit ≥ 1,0 < 1,5 % Cr	68 Cr-Ni-V Cr-Ni-W Cr-Ni-V-W	78	88				
				19	09 Stähle für verschiedene Anwendungsbereiche	99	29	39 Werkstoffe mit besonderen physikalischen Eigenschaften	49 Hochwarme Werkstoffe	59 Cr-Ni mit ≥ 1,5 < 2,0 % Cr	69 Cr-Ni außer Klassen 57 bis 88	79 Cr-Mn-Mo Cr-Mn-Mo-V	89			
												Nicht für eine Wärmebehandlung beim Verbraucher bestimmte Stähle				
												hochfeste schweißgeeignete Stähle				

Tab. 15.9: Werkstoffnummern nach EN10027-2

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Werkstoffnr.	Eigenschaften	Eigenschaften
DIN 17100	EN 10027-1	EN 10027-2	DIN 17100	EN 10027
St 33	S185	1.0035	$R_m=330 \text{ N/mm}^2$	$R_E H=185 \text{ N/mm}^2$
St 37-2	S235JR	1.0037	Gütegr. 2 $R_m=370 \text{ N/mm}^2$	$R_E H=235 \text{ N/mm}^2$ $a_k=27 \text{ J bei } 20^\circ\text{C}$
St 44-2	S275JR	1.0044	Gütegr. 2 $R_m=440 \text{ N/mm}^2$	$R_E H=275 \text{ N/mm}^2$ $a_k=27 \text{ J bei } 20^\circ\text{C}$
St 52-3	S355J2G3	1.0570	Gütegr. 3 $R_m=520 \text{ N/mm}^2$	$R_E H=355 \text{ N/mm}^2$ $a_k=27 \text{ J bei } 20^\circ\text{C}$ stark beruhigt

Tab. 15.10: Konkordanz der Baustähle nach EN 10027 und DIN 17100

Beispiele: USt34: unberuhigt, $R_m=340 \text{ MPa}$ RQSt37-2 beruhigter Stahl für die Kaltumformung, $R_m=370 \text{ MPa}$, Gütegruppe 2.

15.3 Allgemeine Baustähle

Baustähle, Werkzeugstähle Von der Anwendung her unterscheidet man die *Baustähle* von den *Werkzeugstählen*. Bei ersteren kommt es vor allem auf die *Tragfähigkeit* an, bei letzteren vor allem auf die *Verschleissfestigkeit*. Allgemeine Baustähle sind Konstruktionswerkstoffe, von denen neben Festigkeitseigenschaften keine weitere Eigenschaften gefordert werden. Insofern sind aus Kostengründen die allgemeinen Baustähle unlegiert. Die Festigkeit wird durch *Mischkristallhärtung* und *Korngrenzenhärtung* eingestellt. Die billigste und effektivste Festigkeitssteigerung gelingt durch C, N und P, geringer ist die Wirkung der substitutionellen Eisenbegleiter Mn und Si.

$C < 0.2\%$ Auffallend dabei ist, dass die Streckgrenze bei Stählen mit weniger als 0.2% C bei gleicher Korngröße vom Perlitannteil praktisch unabhängig ist. Obwohl die Perlitkörper sehr hart sind, nehmen sie wegen ihrer grossen Entfernung bei geringen Umformgraden nicht an der Umformung teil. Sie haben keinen Einfluss auf die Streckgrenze, hingegen wird die Zugfestigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt auch in diesem Bereich grösser.
Perlitanteil kein Einfluss Bei den *allgemeinen Baustählen* werden die Festigkeitseigenschaften mit wenigen Ausnahmen durch *Variieren des Kohlenstoffgehaltes* eingestellt (Fig. 15.13). Oberhalb von 0.22% C sind Baustähle nur noch vorgewärmt schweißbar. Zur Verbesserung der Schweißbarkeit und der Sprödbruchempfindlichkeit wird der C-Gehalt bei

hochwertigen allgemeinen Baustählen (höhere Gütegruppen) auf 0.22% C begrenzt. Zusätzliche Forderungen nach höherer Streckgrenze werden dann durch Mischkristallhärtung hauptsächlich mit den Elementen Mangan und Silizium erfüllt.

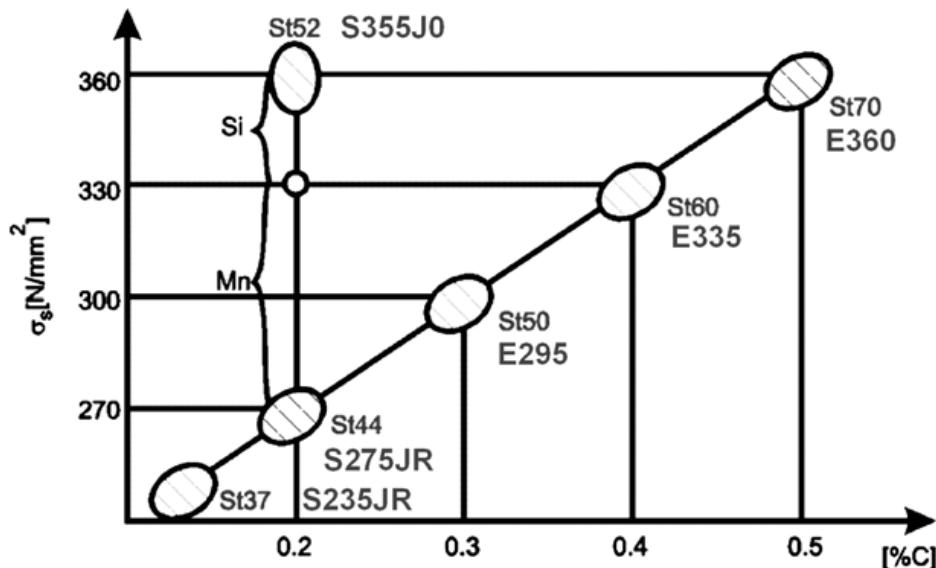


Fig. 15.13: Streckgrenze in Abhängigkeit vom C-Gehalt

Von den Legierungselementen wirken *Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor* versprödend, hingegen senken Beimengungen von *Nickel, Mangan und Silizium* die Übergangstemperatur. Auch ein feineres Korn verbessert die Sprödbruchsicherheit. Daher sind die Gehalte dieser Beimengungen bei den Werkstoffen höherer Gütegruppen begrenzt.

- Sulfide** Von den nichtmetallischen Einschlüssen sind vor allem die Sulfide für die Anisotropie der Formänderungswerte verantwortlich (siehe Fig. 15.4). Wegen der hohen Affinität zu Mn entstehen überwiegend relativ weiche MnS-Einschlüsse. Durch nachfolgende formgebende Bearbeitung, z.B. durch Walzen, erhalten die Sulfideinschlüsse eine langgestreckte Form. Je grösser die Zahl und die Länge der Sulfide ist, desto schlechter ist die Querzähigkeit aber auch die Querzugfestigkeit.
- Cer als Sulfidhärter** Eine Massnahme zur Verbesserung liegt im Absenken des Schwefelgehalts, wobei eine progressive Zunahme der Querkerbschlagzähigkeit jedoch erst bei einem Gehalt unter 0.01% auftritt. Die andere Massnahme besteht in der Sulfidhärtung. Das weiche MnS muss durch Metalle wie Ti, Zr, Ce gehärtet werden, dann bleiben die ursprünglich rundlichen Sulfide über den Umformvorgang rund, nehmen nicht an der Umformung teil (Fig. 15.14).

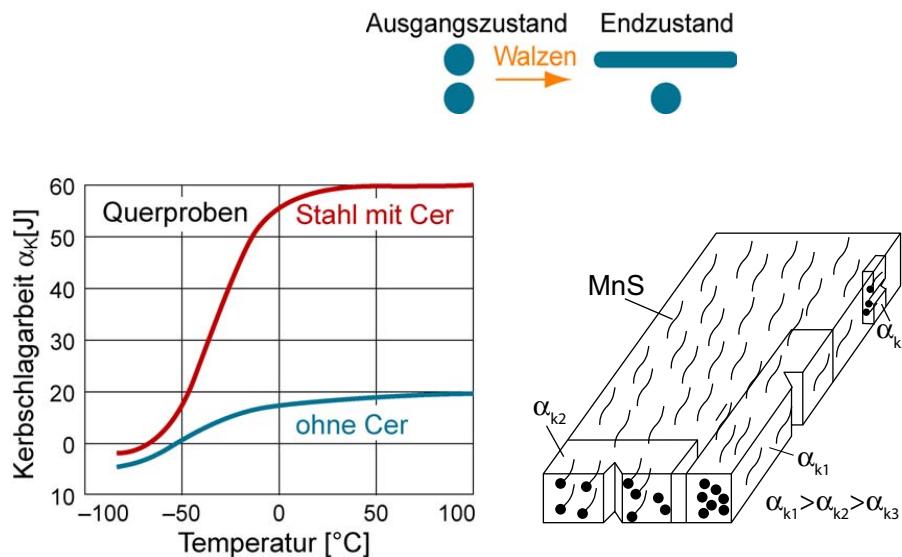


Fig. 15.14: Einfluss von Cer auf die Kerbschlagzähigkeit von Stahl St 52-3 (Querproben)

Mikrolegierte Feinkornstähle

Die Zugabe geringster Mengen sog. *Kornfeiner* führt zu zwei Härtungsmechanismen, nämlich Kornfeinung und Teilchenhärtung.

Der Einfluss der Korngrösse auf die Streckgrenzerhöhung ist durch die Petch-Hall-Gleichung bestimmt. Die zulegierten Kornfeiner haben nur sehr geringe Gehalte, zumeist unter 0.1%. Sie bilden mit C und N Karbonitride als fein verteilte Teilchen und wirken bei der Phasenumwandlung als Fremdkerne.

V, Ti, Nb, Al als Kornfeiner Durch Zulegieren von *Aluminium* werden gut schweißbare Feinkornstähle hergestellt. Neben den Aluminiumnitridausscheidungen im γ -Bereich wirken aber auch die *Karbonitride* von V, Ti, Nb als Kornfeiner. Eine Kornfeinung kann man auch durch Normalglühen erreichen. Ein weiterer Mechanismus zur Verkleinerung des Ferritkernes besteht in der Senkung der Temperatur der α - γ -Umwandlung und damit der Diffusionsgeschwindigkeit und in der *Verzögerung der Rekristallisation*.

Teilchenhärtung

Bei diesem Mechanismus behindern ausgeschiedene Teilchen die Versetzungsbewegung.

Im Gegensatz zur Kornfeinung verursacht die Teilchenhärtung (Aushärtung) ein Ansteigen der Übergangstemperatur. Solange der Schneidmechanismus abläuft, wandern die Versetzungen in einer Ebene, und es kommt zu einem langen Versetzungsstau, der zu Mikrorissen führen kann. Der Umgehungsmechanismus führt zu einer feinen

Gleitverteilung und dadurch zu einem geringeren Anstieg der Übergangstemperatur.

Dreifachwirkung: Umwandlung, Rekristallisation und Teilchenhärtung

Thermomechanische Behandlung, Gekoppelter Ablauf, Umwandlung, Rekristallisation, Aushärtung

Die Mikrolegierungselemente (Nb, Ti, V) sind für den praktisch gleichzeitigen Ablauf der Umwandlung, Rekristallisation und Aushärtung verantwortlich. So ist es möglich, dass die Keime der Rekristallisation direkt ferritisch sind, und dass die Korngrösse dementsprechend klein ist, während kohärente Ausscheidungen in den umgewandelten Kristalliten entstehen (siehe Fig. 15.15).

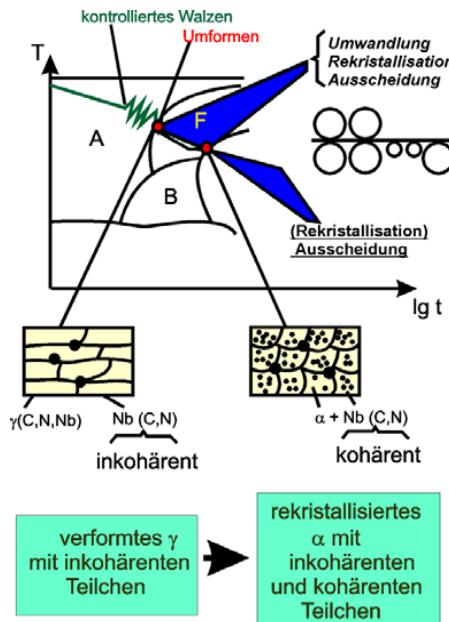


Fig. 15.15: Thermomechanische Behandlung

15.4 Wirkung der Legierungselemente

Tab. 15.11 zeigt unterschiedliche Sorten von Baustählen, die auf bestimmte Verwendungseigenschaften hin legiert wurden.

Eigenschaften der Stähle bei hohen Temperaturen

Verzunderung

Die Verzunderung wird anhand der Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht gemessen. Diese steigt mit zunehmender Temperatur. Bleibt die Schicht unversehrt, sinkt das Schichtwachstum wegen der verringerten Eindringgeschwindigkeit von Sauerstoff infolge des wachsenden Diffusionswegs. Die Eisenoxidschicht ist aber ein keramischer Werkstoff und spröde, hat eine andere Wärmeausdehnung

Gütegruppen	Chemische Zusammensetzung	Eigenschaften
Allgemeine Baustähle	0.06–0.5% C, ...	Festigkeit, Schweißbarkeit
Feinkornbaustähle	< 0.2% C + Al, Ti, Nb, V	Festigkeit, Zähigkeit, Schweißbarkeit
Vergütungsstähle	0.3 – 0.5% C	Festigkeit, Zähigkeit
Einsatzstähle	< 0.2% C	Verschleissfestigkeit, Festigkeit
Nitrierstähle	Al, Cr, V als Nitridbildner	Verschleissfestigkeit, Festigkeit
Warmfeste Stähle	>12% Cr, Ni, Al, Si + Sonderkarbidbildner W, Mo; Ni-Cr-Co-Legierung	Festigkeit über 500°C, Kriechfestigkeit
Hitzebeständige Stähle	> 12% Cr, Al, Si + Ni	Zunderbeständigkeit
Korrosionsbeständige Stähle	> 12% Cr (ferritisch) oder > 12% Cr+Ni (austenitisch)(+Mo)	Korrosionsbeständigkeit
Kaltzähe Stähle	1.5 – 9% Ni, 18% Cr	Tieftemperaturzähigkeit
Automatenstähle	ca. 0.2% S und 0.2% Pb	Zerspanbarkeit

Tab. 15.11: Baustahlsorten, ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften

als der Stahl und haftet schlecht. Die damit unvermeidliche Beschädigung der Schicht führt zu weiterer Korrosion mit Abplatzungen der Schicht. Vor allem Temperaturwechsel beschleunigen die Verzunderung.

Hitzebeständigkeit Hitzbeständige Stähle sind Stähle die *nicht verzundern* bzw. bei hohen Temperaturen nur wenig oxidieren.

Warmfestigkeit Warmfeste Stähle sind auf hohe Standzeiten im *Kriechversuch* hin optimiert.

Hochwarmfeste Werkstoffe Hochwarmfeste Werkstoffe sind *warmfest und hitzebeständig*.

Wirkung von Legierungselementen

Erkennbar ist, dass bestimmte Legierungselemente bestimmte Eigenschaften erzeugen, weshalb die Wirkung von Legierungselementen im folgenden kurz charakterisiert werden soll.

1.) Wirkung auf das Austenitgebiet

Legierungselemente unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Austenitgebiet, wie es Fig. 15.16 zeigt. Das Austenitgebiet schnüren Cr, Mo, V, W, Ti, Nb, Si, Al, P ein. Diese Elemente haben eine höhere Löslichkeit im Ferrit als im Austenit. Mit Ausnahme von Si, Al und P kristallisieren sie krz. Das Austenitgebiet wird erweitert durch Elemente, die kfz kristallisieren und eine höhere Löslichkeit im Austenit haben als im Ferrit. Solche Elemente sind: Ni, Mn, Cu, Co, C, N. Die interstitiell gelösten Atome C und N finden im kfz-Gitter grössere Zwischenräume.

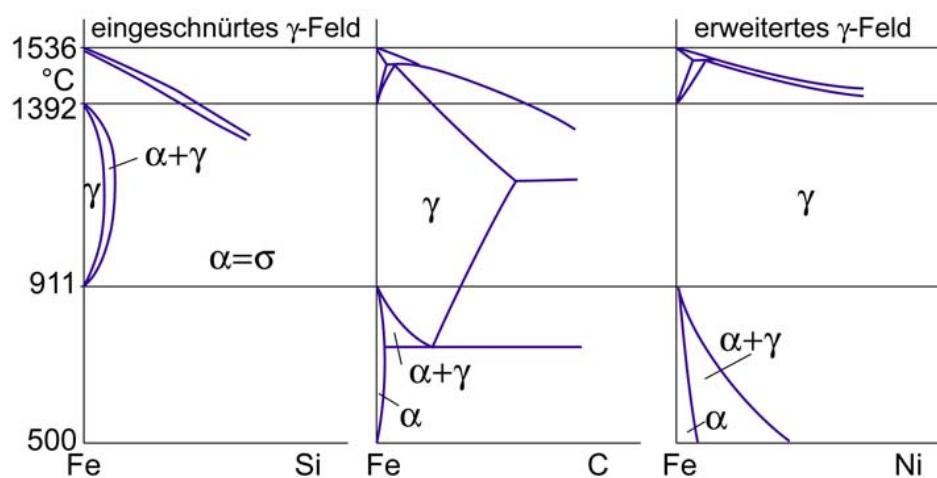


Fig. 15.16: Wirkung der Legierungselemente auf das Austenitgebiet:
links eingeschnürtes Austenitgebiet, rechts erweitertes
Austenitgebiet

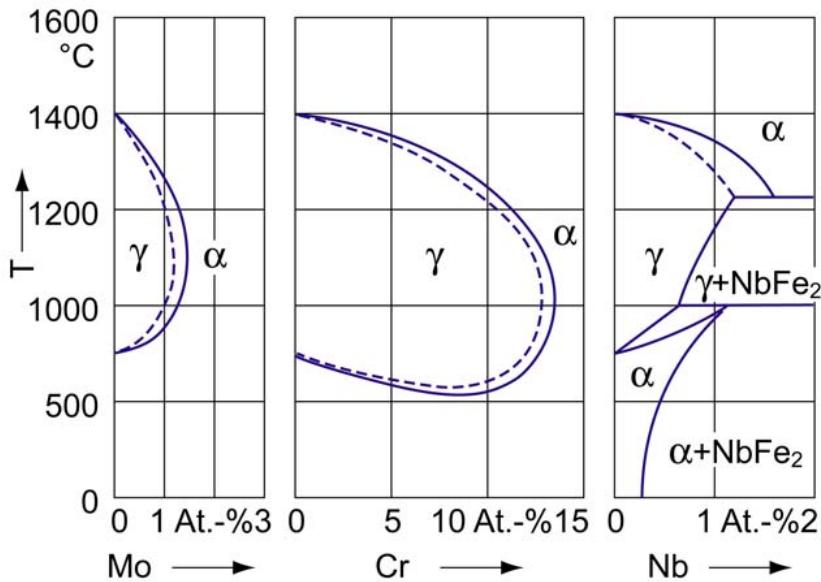


Fig. 15.17: Verschiedene Formen der Einschnürung des Austenitgebiets

2.) Affinität zu Kohlenstoff

Die zweite wesentliche Eigenschaft der Legierungselemente ist ihre Affinität zu Kohlenstoff. Keine Affinität zu Kohlenstoff haben Ni, Co, Cu, Si, Al, P, N. Die Legierungselemente Mn, Fe, Cr, W, Mo, V, Ti, Ta, Nb, Zr haben in dieser Reihenfolge steigende Affinität zu Kohlenstoff und bilden Carbide, wobei diese mit zunehmender Affinität immer kovalenter und unmetallischer werden. Schwache Carbidbildner wirken sich auf das Schliffbild nicht aus, da die Carbide wie Fe_3C plattenförmige Struktur besitzen. Sondercarbide sind Carbide, die sich gegenüber der lamellaren Gefügestruktur abheben. Sondercarbidbildner sind Cr in genügender Konzentration (ab 5%) und alle Legierungselemente mit höheren Affinitäten zu Kohlenstoff. Diese sind hochtemperaturbeständig und sehr hart und verschleissfest. Die Schmelztemperaturen für einige der Carbide zeigt Tab. 15.12.

W_2C	Mo_2C	Nb_2C	V_2C	TiC
2800°C	2410°C	3100°C	2200°C	3140°C

Tab. 15.12: Schmelztemperaturen der Sondercarbide

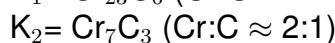
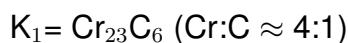
3.) Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen

Fast alle Legierungselemente senken die Diffusionsgeschwindigkeit und demnach die kritischen Abkühlgeschwindigkeiten für die Martensitbildung. Fast alle Legierungselemente senken die M_S -Temperatur.

Bei Absenkung unter Raumtemperatur entstehen metastabile austenitische Stähle.

Legierungselement Chrom:

Das Fe-Cr-C-System ist vor allem durch die beiden Chrom-Carbide bestimmt:



Steigt der Cr-Gehalt, wird das K_1 -Gebiet grösser, steigt der C-Gehalt, geht K_1 in K_2 über. Fig. 15.18 zeigt verschiedene Gehaltsschnitte des ternären Systems. Fig. 15.19 zeigt daraus abgeleitet die Veränderung des Austenitgebiets, welches ab 20% Cr verschwindet. Fig. 15.20 zeigt die Fe-Cr-Seite des ternären Körpers. Erkennbar ist die Abschnürung des Austenitgebiets, so dass abhängig vom Kohlenstoffgehalt bei genügend grossen Cr-Gehalten umwandlungsfreie ferritische Stähle entstehen. Erkennbar ist die Bildung des sehr spröden überstrukturierten Fe-Cr-Mischkristalls, der σ -Phase sowie die Absenkung der Curie-Temperatur mit zunehmendem Cr-Gehalt. Fig. 15.21 zeigt eine Projektion auf die Gehaltsebene. Dargestellt sind als gestrichelte Linien die Verlagerungen des eutektoiden Punktes sowie die maximale Ausdehnung des Austenitgebiets mit zunehmendem Cr-Gehalt (vgl. dazu auch Fig. 15.19), welches ab ca. 22% Cr verschwindet. Die durchgezogenen Linien zeigen die Existenz eines von der Erstarrung her umwandlungsfreien ferritischen Bereichs auf. Bei geringen Cr-Gehalten läuft die Abkühlung immer durch rein austenitisches Gebiet, sog. ferritfreie Stähle, die bei der Abkühlung eine Phasenumwandlung durchlaufen. Danach existieren bei sehr kleinen C-Gehalten primärferritische Bereiche, die keine Phasenumwandlung aufweisen, sog. ferritische Stähle. An diese schliessen sich Stähle an, die ein ferritisch-austenitisches Zweiphasengebiet durchlaufen und demnach z.T. bei Abkühlung umwandeln, sog. halbferritische Stähle.

Bei Gehalten oberhalb 5% bildet Chrom Sonderkarbide und ist daher auch im Austenitgebiet schmiedbar.

Beispiel: X210Cr12.

Chromkarbide sind hart und verschleissfest, weshalb sie für Werkzeugstähle gerne verwendet werden.

Beispiele für Kaltarbeitstähle:

100Cr6, X165CrV12

Beispiele für Warmarbeitstähle:

X40CrMoV5 1

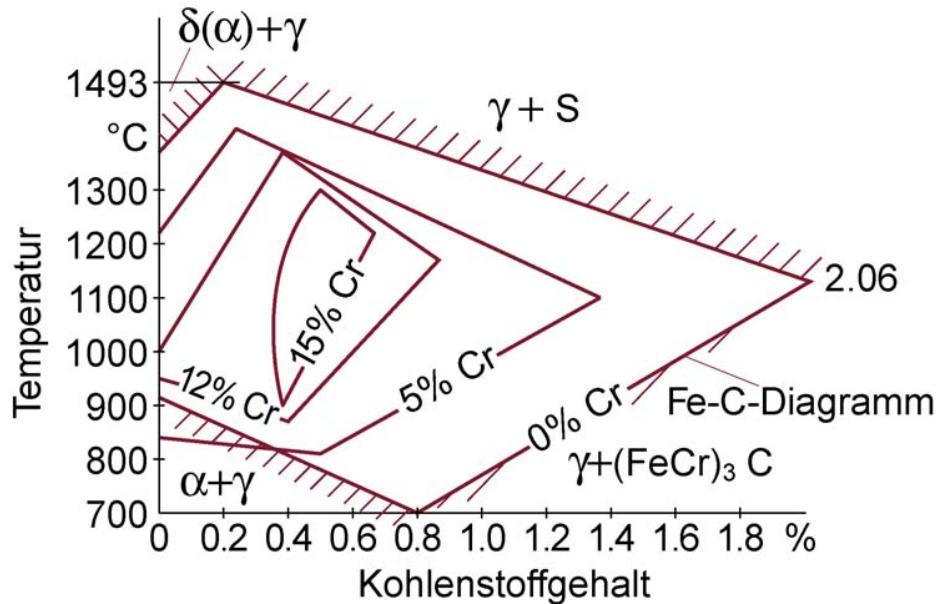


Fig. 15.18: Cr-Gehaltsschnitte des ternären Fe-Cr-C-Systems: Austenitgebiet.

Chrom senkt die kritische Abkühlgeschwindigkeit, verbessert somit die Durchhärtbarkeit. Es gibt daher eine ganze Reihe niedriglegierte Stähle, die Chrom enthalten, z.B. 42 CrMo4. Chrom verbessert die Korrosionsbeständigkeit, wenn Chrom mit Eisen einen Mischkristall bildet, also in Lösung ist. Ab 12% Chrom entsteht ein Stahl, der dem Angriff der Atmosphäre gegenüber korrosionsbeständig ist. Eine nochmalige Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit entsteht, wenn mehr als 17% Chrom enthalten sind. Bei zu langsamer Abkühlung scheidet sich Chromcarbid auf den Korngrenzen aus. Solche Werkstoffe sind dann extrem empfindlich gegen interkristalline Korrosion. Um dies zu vermeiden wird rostfreien Stahlsorten in der Regel Nickel zulegiert, um das Carbidnetz aufzulösen. Chromhaltige Stähle sind mit steigendem Chromgehalt zunderfest.

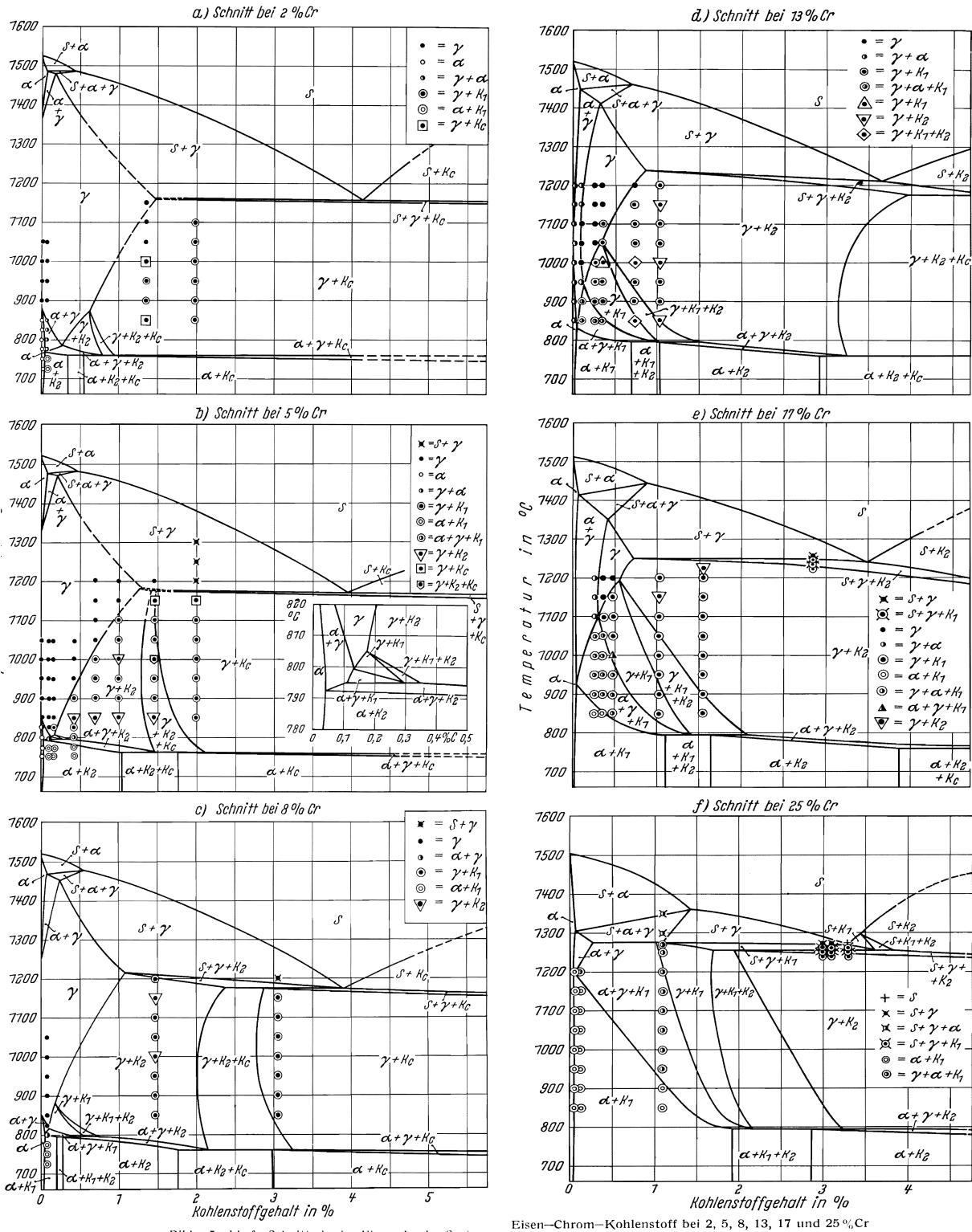
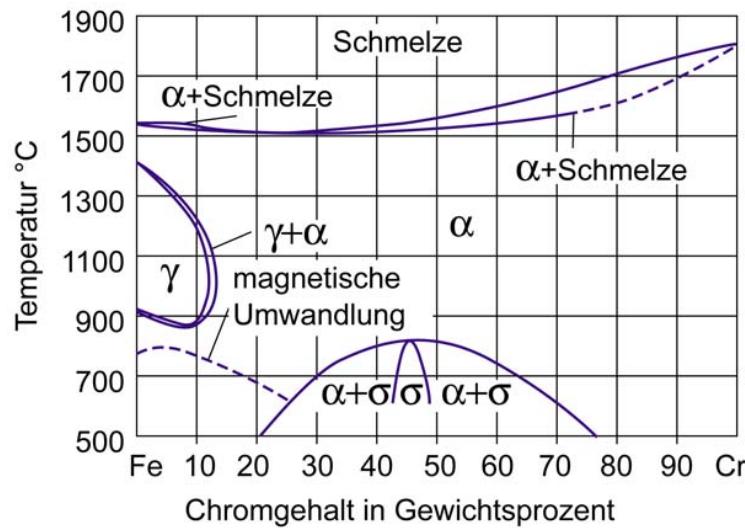
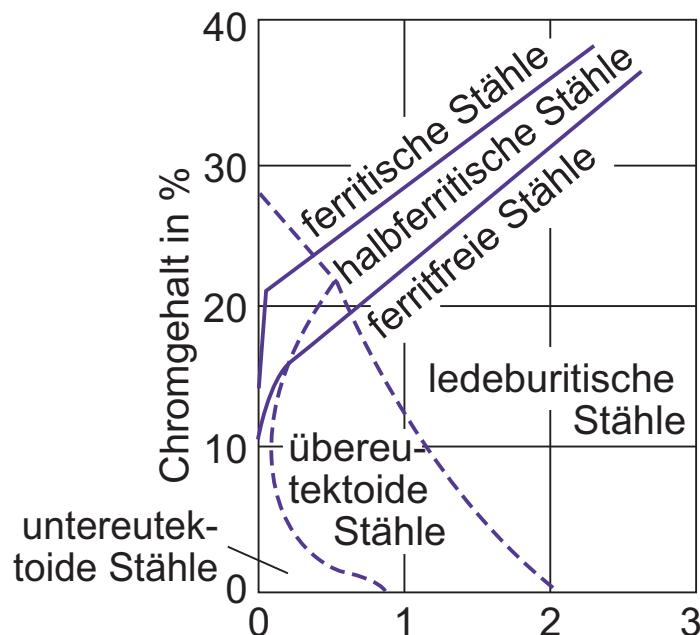


Fig. 15.19: Veränderung des Austenitgebiets bei zunehmendem Cr-Gehalt (Kunze)

**Fig. 15.20: Fe-Cr-Schaubild****Fig. 15.21: Projektion auf die Gehaltsebene des Fe-Cr-C-Systems**

Legierungselement Nickel:

Fig. 15.22 zeigt das Fe-Ni-Schaubild. Deutlich erkennbar ist die Erweiterung des Austenitgebiets durch zunehmenden Ni-Gehalt. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Ni in Fe ist deutlich verlangsamt, was dazu führt, dass die Einstellung des Gleichgewichts extreme Wartezeiten verlangt. Erkennbar ist dies in Fig. 15.22 daran, dass Messungen verschiedener Autoren zu unterschiedlichen Lagen der Phasengrenzlinien führen. Die Erweiterung des Austenitgebiets durch Nickel

führt dazu, dass für 18% Chrom und 8% Nickel umwandlungsfrei austenitische Stähle entstehen. Nickel verhindert die Ausscheidung von Korngrenzenzementit und damit interkristalline Korrosion. Nickel verbessert genau wie Chrom die Zunderbeständigkeit sowie die Korrosionsbeständigkeit. Für Korrosionsbeständigkeit gegen Säuren wird zusätzlich 4% Molybdän hinzulegiert. Nickel bildet einen Nickelmartensit welcher weich ist und viele Versetzungen enthält, die als Keime für Ausscheidungen dienen. Chrom-Nickelstähle sind gut umformbare korrosionsbeständige Werkstoffe, die eine geringe Stapelfehlerenergie aufweisen und daher stark verfestigen. Durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit von Nickel und demnach die verzögerte Auflösung von ausgeschiedenen Teilchen, steigert Nickel die Warmfestigkeit. Nickel steigert Zähigkeit und Zugfestigkeit, Nickel verringert sehr wirkungsvoll die Übergangstemperatur, weshalb kaltzähe Stähle Nickel enthalten. Chrom-Nickelstähle sind im Vergleich zu anderen Stahlwerkstoffen sehr schlechte Wärmeleiter. Beispiele für nickelhaltige Stahlwerkstoffe zeigt Tab. 15.13. Korrosionsbeständige Chrom-Nickelstähle weisen einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt auf, um Chromcarbide zu vermeiden. Im Schäffler Diagramm sind die Wirkungen auf das Gefüge von Chrom und Nickel unter Berücksichtigung von je unterstützenden Elementen durch Äquivalentbildung dargestellt Fig. 15.23.

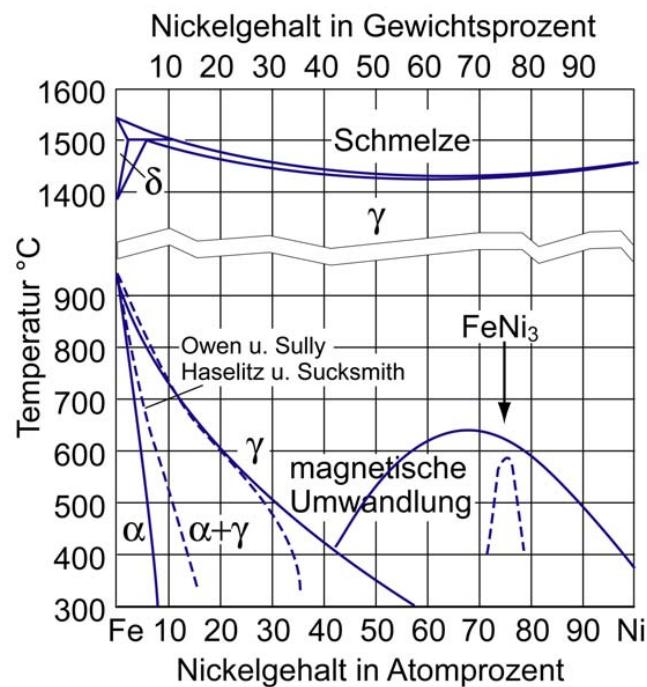


Fig. 15.22: Fe-Ni-Schaubild

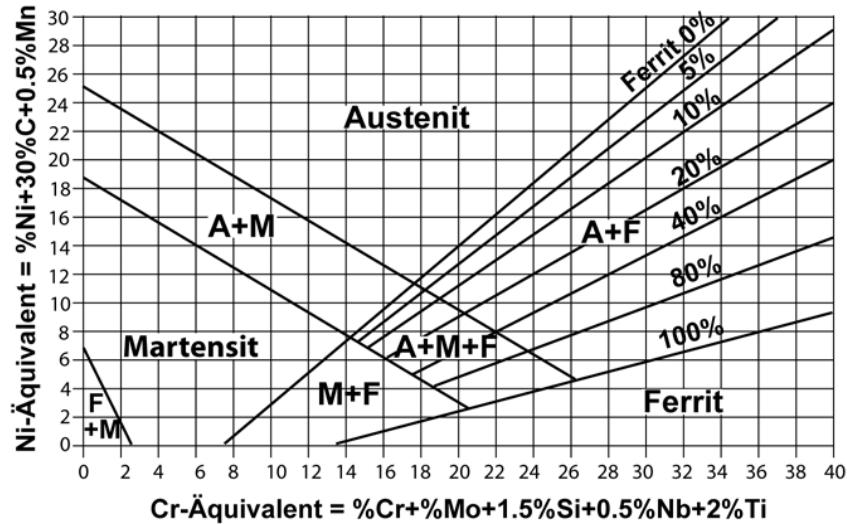


Fig. 15.23: Schäffler Diagramm. Zu erwartende Gefüge in Abhängigkeit vom Chrom- und Nickel-Äquivalenten.

Beispiele:

X10CrNi 18-8	korrosionsbeständig
X5CrNi 18-10	Lebensmittelindustrie (gut schweiss- und tiefziehbar)
X1NiCrMoCu 25-20-5	beständig gegen starke Säuren
X3CrNiMoN 17-13	hochwarmfest für Druckbehälter, Dampfkessel

Tab. 15.13: Beispiele für Anwendungen von Cr-Ni-Stählen

	Legierungselemente									
	Cr	Ni	Al	W	V	Co	Mo	Si	Mn	S
Warmumformbarkeit	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-
Kaltumformbarkeit		+								
Zerspanbarkeit		Cr								
Warmfestigkeit	+	+		+	+	+	+	+		
Korrosionsbeständigkeit	+	+			+					-
Härtetemperatur	+	+	Cr	+	+	+	+	+	+	-
Härtbarkeit, Vergütbarkeit	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Nitrierbarkeit	+		+	+	+		+	-	+	
Schweissbarkeit	-	-	+		+		-		-	-
Zugfestigkeit	+	+		+	+	+	+	+	+	
Streckgrenze	+	+		+	+	+	+	+	+	
Kerbschlagzähigkeit	-	+	T ₀	-		+	-	+	-	-
Verschleissfestigkeit	+	-		+	+	+	+	-	-	-

Tab. 15.14: Wirkung verschiedener Legierungselemente.

Legende: + Erhöhung, - Verminderung ohne Einfluss
(nach Meier)

Tab. 15.14 zeigt die Wirkung der verschiedenen Legierungselemente. Dies sind jedoch nur relativ grobe Anhaltspunkte, weil einerseits mit verschiedenen Legierungselementen Wirksysteme zusammengestellt werden können, andererseits der jeweilige Einfluss sich an den Phasengrenzen sowie auch durch Wärmebehandlung ändern kann. Generell hat die Wahl der Legierungselemente auch eine wirtschaftliche Komponente. Grundsätzlich setzt sich die billigste Legierungskombination zur Erreichung des gewünschten Eigenschaftsprofils durch. Die Kosten steigen in dieser Reihenfolge: Mn, Si, Cr, Ni, Rest. Dies ist der Grund dafür, dass vor allem diese in grösseren Mengen verwendet werden.

15.5 Baustähle

Im folgenden sind die Wirkssysteme für die verschiedenen Stahlsorten erläutert. Die beste und umfassendste Auskunft über die verschiedensten Stahlwerkstoffe gibt der Stahlschlüssel [6].

1.) Einsatzstähle DIN 17210

Ziel: harte und verschleissfeste Oberfläche, hohe Zähigkeit im Kern nach der Wärmebehandlung. Daher ist der C-Gehalt klein. Die Legierungselemente Mn, Cr, Mo, Ni dienen der Erhöhung der Kernfestigkeit.

Tab. 15.15 zeigt die gebräuchlichsten Einsatzstähle.

Bezeichnung	Streckgrenze (nach Härtung im Kern, Ø30 mm)	Zugfestigkeit	Verwendungszweck
C10	295	490-640	Teile geringer Belastungen Hebel, Zapfen
16MnCr5	440	780-1080	Teile hoher Belastung $\varnothing < 50$, Kolbenbolzen, Zahnräder, Spindeln
17CrNiMo6	785	1080-1320	Teile höchster Belastung Tellerräder

Tab. 15.15: Einsatzstähle mit verschiedenen Kernfestigkeiten in der Reihenfolge steigender Kosten (nach Meier)

2.) Vergütungsstähle EN 10083

Werkstoffe, die im wärmebehandelten Zustand eine hohe Festigkeit verbunden mit guter Zähigkeit aufweisen. C-Gehalte liegen zwischen 0.3 und 0.5%. Die Legierungselemente dienen der Verringerung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit und damit der Verbesserung der Durchhärtbarkeit sowie der Steigerung der Festigkeit. Ni dient vor allem der Steigerung der Zähigkeit und der Absenkung der Übergangstemperatur. Tab. 15.16 zeigt häufig gebrauchte Vergütungsstähle.

Bezeichnung	Streckgrenze (Ø16-40 vergütet)	Zugfestigkeit (Ø16-40 vergütet)	Verwendungszweck
C45	390	650-800	Geringe Beanspruchung & kleine Masse Bolzen, Achsen, Welle, Getriebeteile, Zahnstangen, Nockenwellen, Hebel
42CrMo4	750	1000-1200	Höhere Beanspruchung & Masse Zahnräder, Lenkungsteile, Keil- und Kurbelwelle
30CrNiMo6	1050	1230-1420	Größere Teile hoher Kerbschlagzähigkeit

Tab. 15.16: Vergütungsstähle mit verschiedenen Festigkeiten in der Reihenfolge steigender Kosten (nach Meier)

3.) Nitrierstähle DIN 17211

Ziel: verschleissfeste Oberflächen, die bei reibender Paarung zu anderen Stahlwerkstoffen nicht zum Fressen neigen. Der Kern mit verschiedenen Festigkeitsklassen soll zäh bleiben. Generell wird Al und V als Nitridbildner zulegiert, während die anderen Legierungselemente der Festigkeit und Zähigkeit im Kern wegen zulegiert werden. Tab. 15.17 zeigt häufig gebrauchte Nitrierstähle.

Bezeichnung	Streckgrenze	Zugfestigkeit	Verwendungszweck
34CrAl6	540	780-900	Teile mittlerer Beanspruchung
34CrAlMo5	600	800-1000	Warmfeste (bis 500°C) Verschleissteile bis 80mm Dicke
31CrMoV9	800	1000-1200	Warmfeste Teile bis 100mm Dicke

Tab. 15.17: Nitrierstähle mit verschiedenen Festigkeiten in der Reihenfolge steigender Kosten (nach Meier)

4.) Automatenstähle DIN 1651

Ziel: kurzbrechende Späne, geringer Werzeugverschleiss bei der spanenden Bearbeitung. Erreicht wird dies durch Legieren mit Blei und Schwefel. Blei dient vor allem zum Schmieren der Werkzeuge, die Sulfide führen zu Bröckelspänen. Neuere Entwicklungen versuchen das Umweltgift Blei zu ersetzen. Es werden sowohl Sorten mit geringen Kohlenstoffgehalten zum Einsatzhärten als auch solche mit hohem Kohlenstoffgehalt zum Vergüten angeboten. Tab. 15.18 zeigt einige Automatenstähle.

Bezeichnung	Streckgrenze	Zugfestigkeit	Verwendungszweck, Eigenschaften
9SMnPb28	375	460-710	Zum Einsatzhärten nur bedingt geeignet, Kleinteile geringer Anforderungen Bolzen, Stifte, Schrauben, Wellen, Muttern
10SPb20	355	460-710	Geeignet für Einsatzhärten, verschleissfeste Kleinteile Wellen, Bolzen, Stifte
45SPb20	375	640-830	Zum Vergüten geeignet, Teile höherer Beanspruchung Spindeln, Wellen, Schrauben

Tab. 15.18: Automatenstähle (nach Meier)

5.) korrosionsbeständige Stähle DIN 17440

Tab. 15.19 zeigt einige korrosionsbeständige Stähle, die sich vor allem in weiteren Eigenschaften und Anwendungen unterscheiden. Ferritische Stähle sind kostengünstig, aber empfindlich gegen interkristalline Korrosion. Sie können wegen der Phasenumwandlung gehärtet werden. Durch Nickelgehalte von mehr als 8% entstehen austenitische umwandlungsfreie Stähle, die vor allem gegen interkristalline Korrosion resistenter sind. Hohe Nickelgehalte und Molybdän führen zu säurebeständigen Stählen. Auch hier erreicht man durch Beimengung von S gute Zerspanbarkeit, d.h. kurze Späne während ansonsten die austenitischen korrosionsbeständigen Werkstoffe in

der spanenden Bearbeitung sehr lange und schlecht handhabbare Fliesspäne liefern.

6.) Warmfeste Werkstoffe

Ziel: hohe Standzeiten im Kriechversuch bei möglichst hohen Temperaturen.

Tab. 15.20 zeigt einige warmfeste Werkstoffe und die Betriebstemperaturen als Vergleich, für die die Bruchspannung nach 10000 h Betriebszeit bei 100 MPa liegt. Nickel dient dabei vor allem zur Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit und damit der Verlangsamung aller thermisch aktiverter Prozesse. Des weiteren bildet Nickel mit verschiedenen Elementen, Al, Si, Ti, V, Mo, W, Ausscheidungen aus überstrukturierten Mischkristallen, die der Versetzungsverlagerung beim Kriechen erhöhten Widerstand entgegensetzen. In der letzten Zeile von Tab. 15.20 ist eine Nickelbasislegierung angegeben, die Al, Ti, Mo als Ausscheidungsbildner enthält.

Bezeichnung	Beständig gegen interkrist. Korrosion	R_e [N/mm ²]	R_m [N/mm ²]	Eigenschaften, Anwendung
X6Cr17	geglüht: ja geschweisst: nein	240	450-600	Ferritisch, Korrosionsschutz, gut tiefzieh – und polierbar
X5CrNi18-10	ja	190	500-700	Austenitisch, gut tiefzieh- und polierbar, Spülbecken
X8CrNiS18-9	nein	190	500-750	Drehteile für Verfah- renstechnische Anlagen, Nahrungs- und Molkereiindustrie, gut spanbar
X5CrNiMo17- 12-2	ja	215	500-700	Teile und Apparate der chemischen Industrie, kaltumformbar, schweissbar

Tab. 15.19: Korrosionsbeständige Stähle für verschiedene Anwendungen

Bezeichnung	T [°C]	Sonstiges	Verwendung
X15CrMo12-1 1.4920	570		Mässig beanspruchte Bauteile für Wärmekraftanlagen, Schaufeln, Wellen, Bolzen
X3CrNiMoN 17-13 1.4910	670	2.5% Mo, N, B	Druckgehälter, Dampfkessel, chem. Industrie
X12CrNiWTi16-13 1.4962	700	2.5% W, 0.6% Ti Zur Bildung von Überstruktur Ni_3X , kohärent, homogen	Dampf- u. Gasturbinenschaufeln, Flansche, Ventile, Düsen, Gehäuse, Bolzen
NiCo20Cr15MoAlTi 2.4634	850	4.5% Al, 1% Ti, 5% Mo	Heisssteile in Gasturbinen, Triebwerken, höchstbeanspruchte Turbinenschaufeln

Tab. 15.20: Warmfeste Werkstoffe: T für $R_{m10000} = 100 \text{ MPa}$

15.6 Werkzeugstähle (Umwandlungshärtbare Stähle)

Während Baustähle tragende Stähle sind, sind Werkzeugstähle arbeitende Stähle, d.h. Werkstoffe, die für verschleißende Beanspruchung vorgesehen sind. Sie werden eingesetzt für

- Handwerkszeuge
- Schneidstoffe für die spanende Bearbeitung
- Kaltumformwerkzeuge
- Warmumformwerkzeuge
- Aktivteile in Anlagen der mechanischen Verfahrenstechnik
- Wälzlagerteile

Tab. 15.21 zeigt die verschiedenen Gruppen der Werkzeugstähle, deren Legierungssystem und wesentliche Eigenschaften.

Gütegruppen	Zusammensetzung	Eigenschaft
Unlegierte Werkzeugstähle	0,5 – 1,5% C, Mn, Si	Härte, Verschleissfestigkeit durch Fe_3C und Martensit, 54 – 64 HRC
Kaltarbeitsstähle	0,5 – 2,2% C Carbid- und Sondercarbidbildner	Härte, Verschleissfestigkeit bei tiefen Temperaturen, 54 – 64 HRC
Warmarbeitsstähle	C<0,5%, Cr, Mo, W, V, austenitische CrNi-Stähle	Verschleissfestigkeit bis 800°C, Zähigkeit, 26 – 50 HRC
Schnellarbeitsstähle	0,7 – 1,5% C, Mo oder W als Sondercarbidbildner	Warmverschleissfestigkeit bis ca. 600°C, 58 – 66 HRC

Tab. 15.21: Werkzeugstähle, deren Legierungssystem und wesentliche Eigenschaften

Anforderungen:

- Festigkeit:
Aufnahme sehr hoher Lasten und Druckspannungen, z.B. um dem Werkzeuginnendruck bei der Massivumformung standzuhalten. Daher enthalten Werkzeugstähle relativ viel Kohlenstoff sowie Legierungszusätze, die Mischkristallhärtung und Teilchenhärtung bewirken und solche, die die Durchhärbarkeit verbessern.
- Verschleisswiderstand:
Darunter versteht man den Widerstand des Werkstoffes gegen Abtrennung von Werkstoffteilchen; er hängt direkt von der Härte ab. Eine Verbesserung des Verschleisswiderstandes lässt sich durch Legierungen mit Sonderkarbidbildnern (z. B. W, Cr, Mo, V) erreichen. Dafür ist ein hoher Kohlenstoffgehalt wichtig.
- Formhaltigkeit (Massbeständigkeit):
Formänderungen der Werkzeuge können durch Gefügeänderungen, durch Überschreitung der Elastizitätsgrenze, durch Restausstenitzerfall und durch Korngrößenänderung verursacht werden. Besonders massänderungsarm sind die ledeburitischen 12%-igen Cr-Schnittstähle, welche z. B. für präzise Schnitt- und Stanzwerkzeuge eingesetzt werden.
- Zähigkeit:
Lokale Überlastung müssen Werkzeugstähle durch lokales Fließen abbauen. Werkzeugstähle werden generell an der Grenze ihrer festigkeit benutzt. Da sie reale inhomogene zu bearbeitenden

Werkstoffe verformen müssen, sind solche Überlastungen nicht auszuschliessen. Bei der spanenden Bearbeitung z.B. kollidieren die Schneidkanten mit harten Einschlüssen des Werkstoffes.

- Durchhärtung:

Zur Verbesserung der Durchhärtung legiert man insbesonders mit jenen Elementen, die neben der Absenkung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit als Sonderkarbidbildner gleichzeitig die Verschleissfestigkeit erhöhen: Cr, Mo, V, W. Aus Kostengründen wird auch Mn verwendet. (Mn-legierte Werkzeugstähle sind besonders überhitzungsempfindlich).

- Schneidhaltigkeit:

Bei Werkzeugen, die zum Zerspanen und zum Trennen von Werkstoffen scharfe Schneidkanten besitzen, sollen diese stabil bleiben und nicht ausbrechen. Massgeblich ist hierfür die Anbindung der verschleissfesten Partikel. Eine Verbesserung der Schneidhaltigkeit wird durch feinkörniges Gefüge erreicht.

Kriterium Härte Als Bewertungsgrundlage für Werkzeugstähle dient im allgemeinen die *Härte*:

- Warmarbeitstähle 26 - 50 HRC
- Kaltarbeitsstähle 54 - 64 HRC
- Schnellarbeitsstähle 58 - 66 HRC

Kaltarbeitsstähle

Unlegierte Werkzeugstähle

Die unlegierten Werkzeugstähle zeichnen sich durch gute *Verschleissfestigkeit*, sowie hohe *Kernzähigkeit* aus. Sie enthalten viel Kohlenstoff und nutzen bei übereutektoiden Sorten die Härte und Verschleissfestigkeit des Zementits aus. Anlassen erfolgt nur bis ca. 200°, um den Werkstoff bis zu dieser Temperatur zu stabilisieren. Dabei erfolgt Carbidausscheidung und Restaustenitzerfall.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Härte HRC	Anlasstemperatur [°C]
1.1573	1.35 - 1.45%C	65	180
1.1820	0.5 - 0.58%C	60	180
1.2080 X210Cr12	2,1% C, 12% Cr Ledeburitisch	64	<250
1.2002 125Cr1	1.25% C, 0.4% Cr	66	<100

Tab. 15.22: Legierte und unlegierte Kaltarbeitsstähle

Legierte Kaltarbeitsstähle

Diese Stähle werden zur spangebenden und spanlosen Umformung unterhalb von ca. 200°C eingesetzt. Die wesentlichen Legierungselemente sind Chrom (< 13%), Molybdän (< 1%), Vanadium (< 0,4%) und Wolfram (1-2, max. 5%).

ledeburitische Stähle Cr-, Mo-, V-, W- Sondercarbide: Anlassbeständigkeit, Schneidhaptigkeit, Härte, Verschleisswiderstand. Durch Kornfeinung und Zugießen von Ni wird die Zähigkeit gesteigert. Auch *ledeburitische Stähle* mit über 2% C existieren. Der hohe C-Gehalt dient der Bildung der Sondercarbide. Alle genannten Legierungselemente senken die kritische Abkühlgeschwindigkeit.

Warmarbeitsstähle

Sonderkarbide Diese Stähle werden zur Warmverarbeitung von Metallen, Gesenk-schmieden, Warm- und Halbwarmfliesspressen, als Druckgusswerkzeuge eingesetzt. Sie müssen auch bei hohen Temperaturen Festigkeit und Verschleisswiderstand behalten. Das wird vor allem durch die Sonderkarbidbildner *Wolfram, Molybdän, Vanadium und Chrom* bewirkt. Wegen des intensiven Kontakts mit reaktiven metallischen Oberflächen beim Umformen wird eine geringe Verschweissneigung gewünscht, was durch Cr und Mo bewirkt wird. Ni erhöht die Zähigkeit und das Durchvergütungsvermögen, Si die Dauerfestigkeit und die Anlassbeständigkeit.

Bezeichnung	Zusammen-setzung	R_m [N/mm ²] bei Anlasstemp.	Kühlung
1.2344 X40CrMoV5-1	1%V	1130 bei 700 2060 bei 500	Pressluft, Öl, (Wasser)
1.2622 X60WCrMoV 9-4	0,9%Mo, 0,7%V	1470 bei 700 2060 bei 550	Luft, Öl (Wasser)
1.2603 45CrVMoW5-8	1%Cr, 0,8%V, 0,5%Mo, 0,5%W	1180 bei 700 1720 bei 400	Wasser, Öl, Luft

Tab. 15.23: Warmarbeitsstähle

Vor allem Warmumformwerkzeuge werden nach der Berührung mit dem zu verarbeitenden Material intensiv gekühlt. Vor allem bei der raschen Auskühlung mit Wasser müssen diese Werkstoffe dem Thermoschock gewachsen sein und brauchen eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit, d.h. hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe Zunderfestigkeit. Wasserkühlbare Warmarbeitsstähle sind daher häufig niedriglegiert. Warmarbeitsstähle haben nur moderate Kohlen-

stoffgehalte um eine Randentkohlung bei hohen Temperaturen zu vermeiden.

Schnellarbeitsstähle

Schnellarbeitsstähle dienen zum Zerspanen unter hohen Schnittgeschwindigkeiten. Sie müssen daher auch bei Rotglut (ca. 600°C) eine scharfe und harte Schneide behalten. Es werden im wesentlichen drei verschiedene Legierungssysteme eingesetzt:

Wolframbasis: 12 - 18.5 % W

Molybdänbasis: 9% Mo, 2% W

Wolfram-Molybdänbasis: 6%W, 5% Mo

Die dem Kurzzeichen S folgenden Zahlen bedeuten in dieser Reihenfolge die Gehalte an W, Mo, V, Co. Zusätzlich enthalten Schnellarbeitsstähle ca. 4% Cr und einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 0.7 bis 1.4 % zur Bildung von Sondercarbiden.

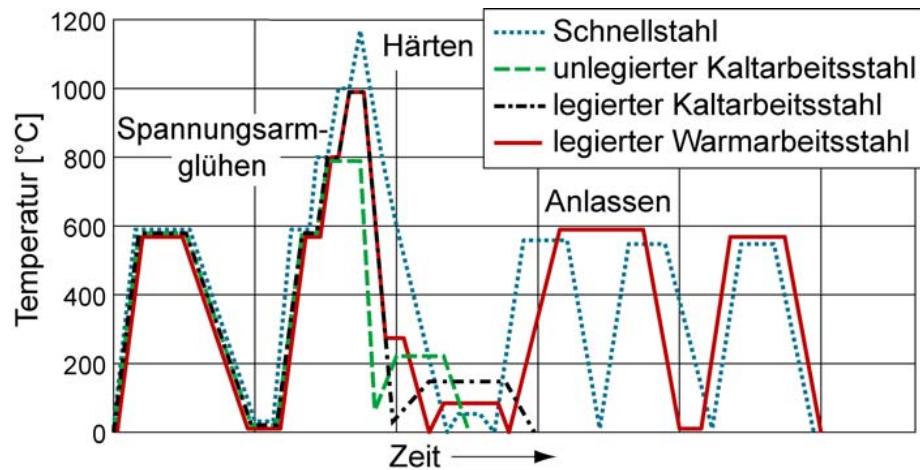
Aufgrund ihres Legierungsaufbaues sind sie nach der Erstarrung ledeburitisch. Nach dem Verformen und Glühen besteht das Gefüge aus der ferritischen Grundmasse mit eingelagerten Sondercarbiden. Die Härte beträgt 65 HRC und mehr, die Anlasstemperatur liegt über 500°C, um den Werkstoff bis zu diesen Temperaturen zu stabilisieren. Ausgenutzt wird die Sekundärhärte beim Anlassen, die durch die Sondercarbidausscheidung entsteht.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Härte HRC	Anlass-temperatur [°C]
1.3202 S12-1-4-5	1.4%C, 4%Cr, 12%W, 1% Mo, 4% V, 5%Co	65	580
1.3247 S2-10-1-8	1.1%C, 4%Cr, 2%W, 10% Mo, 1% V, 8% Co	67	540

Tab. 15.24: Schnellarbeitsstähle

Wärmebehandlung der Werkzeugstähle

Die Wärmebehandlung besteht aus Spannungsarmglühen, Härteten und Anlassen (Fig. 15.24).



Spannungsarmglühen, Härteln, Anlassen

Fig. 15.24: Wärmebehandlungen

Um Sonderkarbide zu lösen, muss die Härtetemperatur wesentlich erhöht werden. Wegen der Massgenauigkeit (Verzug) und der Rissgefahr (Wärmeleitfähigkeit λ wird durch Legierungselemente gesenkt) wird in Stufen erwärmt und abgeschreckt. Zwei- bis dreimaliges Anlassen bewirkt die Restaustenitumwandlung (Höchsthärte) und die Ausscheidung der Sondercarbide bei Warm- und Schnellarbeitsstählen. Kaltarbeitsstähle werden nur bis ca. 200°C angelassen.

Literatur

[6] Wegst, Claus: Stahlschlüssel. Verlag Stahlschlüssel, Wegst GmbH, Marbach, 2004

Kap. 16 Eisen-Kohlenstoff-Gusswerkstoffe

16.0 Lernziel

1. Diskussion der verschiedenen Graphit-Anordnungen
2. Grundzüge der Bezeichnungssystematik
3. Einstellung eines Gefüges durch Abkühlung vollständig oder teilweise nach Fe-Fe₃C- bzw. Fe-C-Diagramm
4. Zusammenhang zwischen Gussgefüge, chemischer Zusammensetzung und Abkühlungsgeschwindigkeit
5. Aufstellen und Anwendung des Collaud-Diagramms
6. Einstellen des Grundgefüges beim Sphäroguss und Einfluss auf die Zugfestigkeit
7. Kenntnisse der Temperi gusswerkstoffe und des bainitischen Gusseisens

16.1 Einleitung und Übersicht

Bei der Auswahl der Legierungszusammensetzung für den Formguss werden zwei Aspekte berücksichtigt:

1. Vergießbarkeit, bestimmt durch Schmelztemperatur, Viskosität, Lunker- und Seigerungsneigung, Formfüllungsvermögen.
2. Technische Eigenschaften des Werkstoffes im festen Zustand. Die Eisen-Kohlenstoffgusswerkstoffe werden nach dem Kohlenstoffgehalt unterteilt in:
 - Stahlguss (C < 2%)
 - Gusseisen (C > 2%)

16.2 Stahlguss

Unter Stahlguss versteht man Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit C-Gehalten bis ca. 2%, deren Formgebung durch Giessen in Formen (Sand, Schamotte, seltener Metall und Graphit) erfolgt. Die Vergusstemperatur liegt je nach chemischer Zusammensetzung zwischen 1400°C und 1600°C. Gegenüber von Gusseisen ist er infolge seiner hohen Schmelztemperatur und seiner ca. 2% betragenden linearen Schwindung schwierig zu vergießen, was die Gefahr von Lunkern und Rissen mit sich bringt. Stahlguss gelangt anstelle von Gusseisen zur Anwendung, wenn hohe Festigkeit und Zähigkeit oder Schweißbarkeit gefordert werden. Ansonsten wird Stahlguss von den hochwertigen Gusseisensorten verdrängt, da diese einfacher

zu vergießen sind und ihre Eigenschaften denen des Stahlgusses nahekommen.

Für Stahlguss gelten die gleichen Klassifizierungen und Bezeichnungen wie für sonstige Stahlwerkstoffe, z.B. unlegiert, niedriglegiert und hochlegiert. Um den Gusszustand zum Ausdruck zu bringen, erhalten Stahlgusswerkstoffe ein vorangestelltes G.

Beispiel:

GS235JR ist ein vergossener S235JR.

GX5CrNi18-8 ist ein vergossener X5CrNi18-8

Wärmebehandlung von Stahlguss

Bei unlegiertem Stahlguss wird die Normalglühung zur Beseitigung von Widmannstättengefüge (typisches Gussgefüge) durchgeführt. Stahlguss entsprechender Zusammensetzung kann auch gehärtet und vergütet werden.

16.3 Gusseisen allgemein

Die Gusseisensorten werden nach der Gestalt des Kohlenstoffs unterschieden in *stabil erstarrtes graues Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL)* oder mit *Kugelgraphit (GJS)*, *metastabil erstarrtes weisses Gusseisen (GJN)* sowie die nachbehandelten *Tempergussarten (GJM)*. Beim Grauguss liegt in der Regel der C-Gehalt über 3% und der Siliziumgehalt über 1.5%.

Grauerstarrung, Weiss-erstarrung Alle Legierungen mit mehr als 2% Kohlenstoff bilden beim Erstarren ein Eutektikum. Je nach der chemischen Zusammensetzung und den Abkühlungsbedingungen kann dieses Eutektikum aus Austenit γ und Zementit Fe_3C oder aus Austenit und Graphit C bestehen.

- metastabil $\text{S}_e \rightarrow \gamma_e + \text{Fe}_3\text{C}_e$ (Ledeburit)
- stabil $\text{S}_e \rightarrow \gamma_e + \text{C}_e$

Gusseisen mit Graphit entsteht durch Erstarrung nach dem stabilen System (*Grauerstarrung*), Gusseisen mit Zementit nach dem metastabilen System (*Weisserstarrung*). Weisses Gusseisen ist hart, verschleissfest und spröde. Es wird auch als Hartguss bezeichnet. Zwischen dem "grauen" und dem "weissen" Gusseisen liegt das "melierte" Gusseisen, welches sowohl Ledeburit als auch Graphiteutektikum enthält.

Fig. 16.1 zeigt die Zusammenhänge auf:

1. Ein hoher Kohlenstoffgehalt sowie Silizium fördern die Grauerstarrung, Mn fördert die Weisserstarrung.

2. Freie Enthalpie: $G_C < G_{Fe_3C}$, d.h. mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit neigt das System zur stabilen Grauerstarrung.
3. Wachsende Wandstärke des Gussstücks verringert die Abkühlgeschwindigkeit und fördert damit die Grauerstarrung.

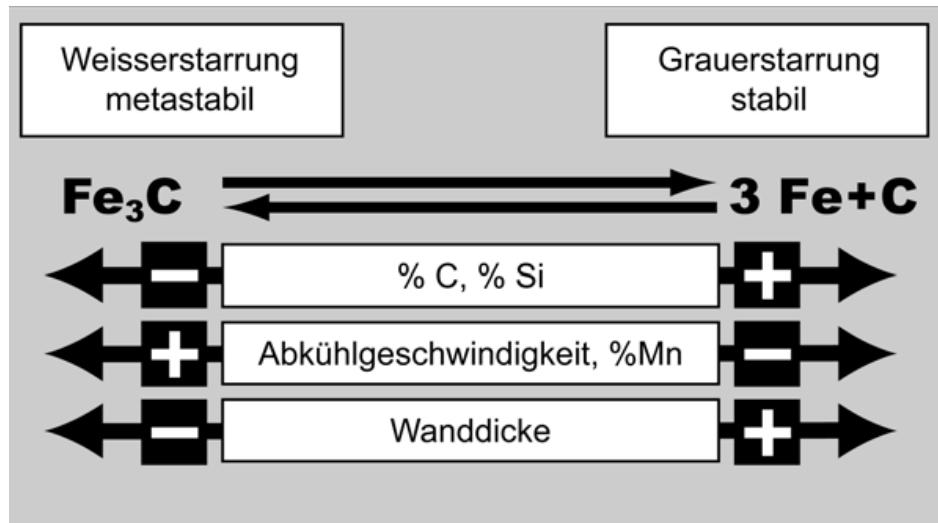


Fig. 16.1: Einflüsse auf die Erstarrungsart von Gusseisen

Ankristallisieren

Wegen der hohen Grenzflächenenergie des Graphits gegen Eisen neigen nachgeschaltete Umwandlungen bei grau erstarrtem Gusseisen eher dazu, im gleichen System zu erstarren, wobei die sekundären, eutektoiden und tertiären Graphitausscheidungen sich an vorhandene Graphitausscheidungen anlagern und im Gefüge nicht weiter in Erscheinung treten. Es entsteht eine *ferritische* Grundmasse. Man spricht vom *Ankristallisieren* des Kohlenstoffs. Ist die Abkühlgeschwindigkeit im Bereich der eutektoiden Umwandlung gross genug, erfolgt die Umwandlung nach dem metastabilen System, es entsteht eine *perlitische* Grundmasse. Auch die sekundäre Kohlenstoffausscheidung kann als Fe_3C oder als Graphit erfolgen. Die Eigenschaften von Gusseisen werden einerseits durch die Gestalt der Graphitausscheidungen, die durch die Erstarrung gebildet werden, andererseits durch das Gefüge der Grundmasse bestimmt, in die die Graphitausscheidungen eingebettet sind, welche durch die nachgeschalteten Phasenumwandlungen entstehen. Fig. 16.2 zeigt die verschiedenen auftretenden Formen des Graphits sowie zugehörige typische Druckfestigkeitswerte und Bruchdehnwerte. Diese Werte gelten für eine ferritische Grundmasse. Gusseisensorten mit perlitischer Grundmasse entstehen durch eine metastabile eutektoiden Umwandlung und erreichen höhere Festigkeitswerte.

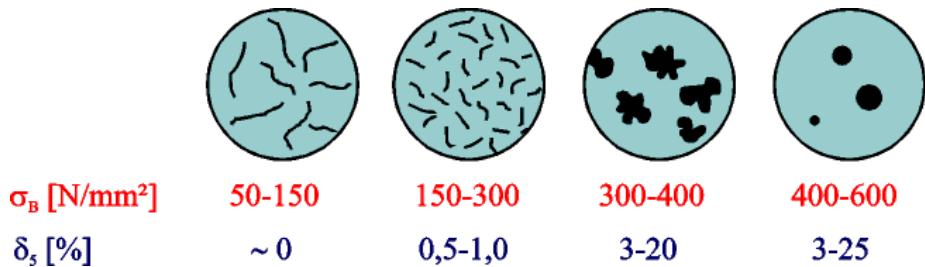


Fig. 16.2: Wirkung der Graphitausbildung auf die Festigkeit bei ferritischer Grundmasse

Durch Legierungselemente wird die eutektische Zusammensetzung verschoben. Mit Hilfe des Sättigungsgrads wird deren Einfluss berücksichtigt.

Sättigungsgrad

$$S_C = \frac{\%C}{4.23 - 0.31 \cdot \%Si - 0.33 \cdot \%P + 0.07 \cdot \%Mn} \quad (16.1)$$

$S_C < 1$ untereutektischer Zustand

$S_C = 1$ eutektischer Zustand

$S_C > 1$ übereutektischer Zustand (Garschaum, grobe Graphitlamellen)

Man sagt, das Kohlenstoffäquivalent auf das Eutektikum von Si und P sei 1/3.

Innere Kerbwirkung Die metallische Grundmasse wird durch die Graphiteinlagerung unterbrochen, sodass bei einer mechanischen Beanspruchung die im Innern auftretenden Kraftlinien umgelenkt werden. Auf Zug wirken Graphiteinschlüsse wie Hohlräume, d.h. kugelförmiger Graphit wie Poren, Graphitlamellen wie Risse. Dies hat eine innere Kerbwirkung zur Folge, die umso stärker ist, je kleiner die Radien dieser Hohlräume sind. Im Gegenzug hat Gusseisen daher eine geringe äussere Kerbempfindlichkeit.

Auf Druck hingegen tragen die Graphiteinschlüsse mit. Daher sind bei allen Graugusssorten die Druckfestigkeiten höher als die Zugfestigkeiten.

Materialdämpfung Schliesslich führen die Grenzflächen zwischen Graphit und Grundmasse zur Streuung von mechanischen Wellen und damit zu einer hohen Materialdämpfung, die umso ausgeprägter ist, je grösser die Grenzfläche pro Volumenanteil ist, d.h. grösser für Graphitlamellen als für kugelförmigen Graphit.

16.4 Bezeichnungssystematik von Gusseisen

Gusseisen werden entsprechend EN 1560 nach Gebrauchseigenschaften oder über Werkstoffnummern bezeichnet. Fig. 16.3 zeigt die Systematik. Mindestangaben sind EN-GJ, Feld 3 und die Zugfestigkeit in Feld 5. Alles andere sind optionale Angaben. Anstatt der Zugfestigkeit als Gebrauchseigenschaft kann auch die Härte angegeben werden. Die nominellen Festigkeitswerte, die zur Bezeichnung der Gusseisensorte führen, werden an einer Probe mit 30 mm Durchmesser bestimmt.

Beispiel:

EN-GJS-HB230 Brinellhärte
 EN-GJS-HV350 Vickershärte
 EN-GJS-HR28 Rockwellhärte

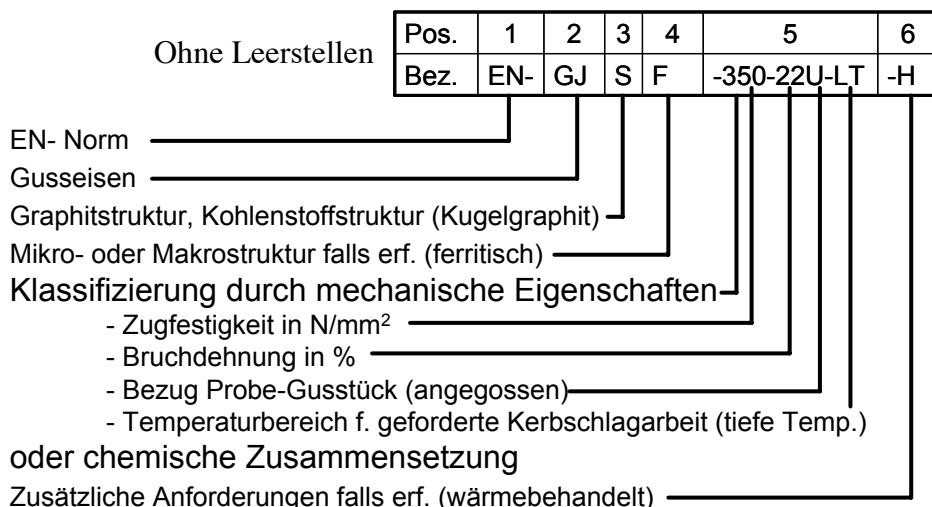


Fig. 16.3: Bezeichnungssystematik nach Gebrauchseigenschaften entsprechend EN 1560

Die Bedeutung der Codierungen sind in Tab. 16.1 angegeben.

Pos. 3: Graphitstruktur		Pos. 4: Mikro-, Makrostruktur					
L	lamellar	A	austenitisch				
S	kugelig	F	ferritisch				
M	Getempert (malleable)	P	perlitisch				
V	vermikular	M	martensitisch				
N	graphitfrei, ledeburitisch	L	ledeburitisch				
Y	Sonderstruktur	Q	abgeschreckt				
		T	vergütet				
		B	nicht entkohlt gegläht				
		W	entkohlt gegläht				

Pos. 5: Herstellung Probestück		Pos. 5: Prüftemperaturbereich					
S	Getrennt gegossenes Probestück	RT	Raumtemperatur				
U	Angegossenes Probestück	LT	Tieftemperatur				
C	Einem Gussstück entnommenes Probestück						

Tab. 16.1: Bezeichnungssystematik nach Gebrauchseigenschaften entsprechend EN 1560

Für die selten angewendeten legierten Gusseisensorten erfolgt die Bezeichnung nach chemischer Zusammensetzung wie für Stähle in Feld 5 oder auch ohne Angabe des Kohlenstoffgehalts.

Beispiel:

EN-GJL-X350NiMn13-7

EN-GJL-XNiMn13-7

Parallel lässt EN 1560 eine Bezeichnung nach Nummern gemäss Fig. 16.4 zu.

Ohne Leerstellen	Pos.	1	2	3	4	5	6
Bez.	EN-	J	S	1	01	1	
EN - Norm							
Gusseisen							
Graphitstruktur, Kohlenstoffstruktur (Kugelgraphit)							
Hauptmerkmal	1 = Zugfestigkeit						
	2 = Härte						
	3 = chemische Zusammensetzung						
Zählnummer 00 - 99							
Besondere Anforderungen							

Fig. 16.4: Gusseisenbezeichnungen nach EN 1560 mit Materialnummern

Tab. 16.2 gibt die Stelle 6, „besondere Anforderungen“, an. Neben der neuen trifft man immer noch auch die alte Bezeichnungssystematik.

Pos.6: Besondere Anforderungen	
0	ohne
1	Getrennt gegossenes Probestück
2	Angegossenes Probestück
3	Einem Gussstück entnommenes Probestück
4	Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur
5	Schlagzähigkeit bei tiefer Temperatur
6	Festgelegte Schweißeignung
7	Rohgussstück
8	Wärmebehandeltes Gussstück
9	Zusätzliche Anforderung oder Anforderungskombinationen (zu spezifizieren)

Tab. 16.2: Verschlüsselung der besonderen Anforderungen, Feld 6 nach EN 1560.

Tab. 16.3e 16.3 stellt alte (nach DIN 1691) und neue Bezeichnungen gegenüber.

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Werkstoffnr.	Eigenschaften	Gültig bei
DIN 1691	(SN) EN 1561	(SN) EN 1561		
GG10	EN-GJL-100	EN-JL1010	$R_m=100$ N/mm ²	Wandstärke 15 mm
GG35	EN-GJL-350	EN-JL1060	$R_m=350$ N/mm ²	Wandstärke 15 mm
GGG35	EN-GJS-350-22	EN-JS1010	$R_m=100$ N/mm ² A=22%	Wandstärke 15 mm
GGG70	EN-GJS-700-2	EN-JS1070	$R_m=700$ N/mm ² A=2%	Wandstärke 15 mm

Tab. 16.3: Konkordanz Bezeichnung der Gusseisensorten

16.5 Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL)

Lamellen-graphit

Ohne weitere Behandlung entsteht bei der Erstarrung von Gusseisen Lamellengraphit. Zur Erzielung der stabilen Erstarrung enthält graues Gusseisen mehr als 1.5 % Si. GJL ist der billigste der Eissengusswerkstoffe. GJL ist in EN 1561 genormt.

Die Erstarrung setzt an einzelnen Keimen ein und schreitet dann radial nach aussen fort. Eine einzelne Zelle besteht gemäss Fig. 16.5 aus *Salatkopf-ähnlichem* Graphit mit dazwischen gelagertem Austenit, was im Schliffbild eine feine *lamellare* Struktur ergibt.

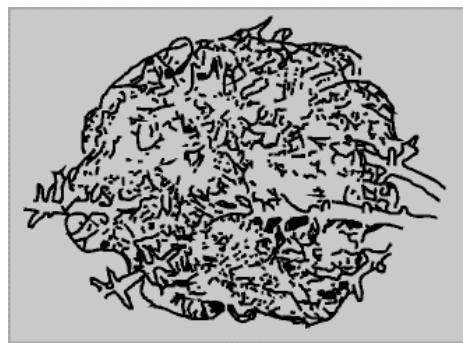


Fig. 16.5: Gusseisen mit Lamellengraphit: Raumform des Graphits in einer eutektischen Zelle (teilweise angeschnitten) mit primär erstarrten Austendendriten, Schema nach H. Morrogh

Eutektische Zelle

Diese Anordnung wird auch "eutektische Zelle" genannt. Die Zellengröße beeinflusst die Eigenschaften des GJL. Kleine Zellen erhöhen die Festigkeit, aber auch die Neigung zur Lunkerbildung. Die verschiedenen charakteristischen Ausbildungsformen des Graphits sind in Fig. 16.6 zusammengestellt.

Eine "**hochwertige Gussqualität**" zeichnet sich durch hohe Festigkeit (kleine Zellen mit perlitischem Grundgefüge) bei gleichzeitig geringer Härte aus. (Graphit in A-Anordnung). Die geringe Härte erleichtert die Bearbeitung (< 240 HB).

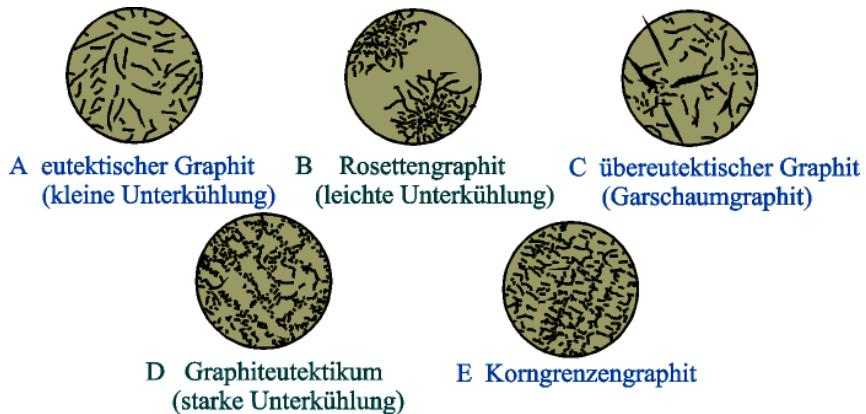


Fig. 16.6: Graphitanordnungen im Schliffbild. Die Bezeichnung mit Grossbuchstaben ist nicht willkürlich, sondern entspricht einer Übereinkunft

Aufgrund der lamellaren Graphitanordnung hat GJL folgende spezielle Eigenschaften:

1. Der E-Modul ist von der Festigkeit des Gusseisens, d.h. von seiner Qualität abhängig
2. Die Spannungs-Dehnungs-Linie ist nichtlinear, d.h. der E-Modul selbst ist von der Spannung abhängig.
3. GJL hat eine sehr gute *Materialdämpfung*. Diese beruht auf der Streuung von elastischen Wellen an den Grenzflächen zwischen Eisen und Graphit. Die Grenzflächendämpfung ist umso grösser, je geringer die Festigkeit des Gusseisens ist, d.h. je mehr Kohlenstoff, je mehr Grenzflächen, je größer die Graphitlamellen. Die hohe Materialdämpfung qualifiziert den GJL für Werkzeugmaschinenbetten.
4. Die Graphitlamellen des GJL wirken auf Zug wie Risse, die zu Spannungsüberhöhungen führen. Aufgrund dieser inneren *Kerben* ist die *Zugfestigkeit* wie auch die *Dauerfestigkeit* gering. Um eine höhere Zugfestigkeit zu erreichen, muss der *Grundwerkstoff* verbessert werden. GJL hat auf der anderen Seite aber eine geringe äussere Kerbempfindlichkeit.
5. Auf Druck tragen die Graphitlamellen mit. Wegen der stark verminderten Zugfestigkeit, gilt:

$$|\sigma_{dB}| = 3 \cdot \sigma_{zB} \quad (16.2)$$

6. Die Festigkeit steigt mit zunehmendem Anteil Fe_3C aus der sekundären und eutektoiden Umwandlung, d.h. mit zunehmendem Perlitannteil.

Material-dämpfung

7. Die Festigkeit des Gusseisens hängt stark von der Wandstärke des Gussstücks ab, da diese die Abkühlgeschwindigkeit und damit den Perlitannteil bestimmt.
8. GJL ist wegen der inneren Kerbwirkung spröde.

Gusseisendiagramm (Collaud-Diagramm)

Collaud-Diagramm

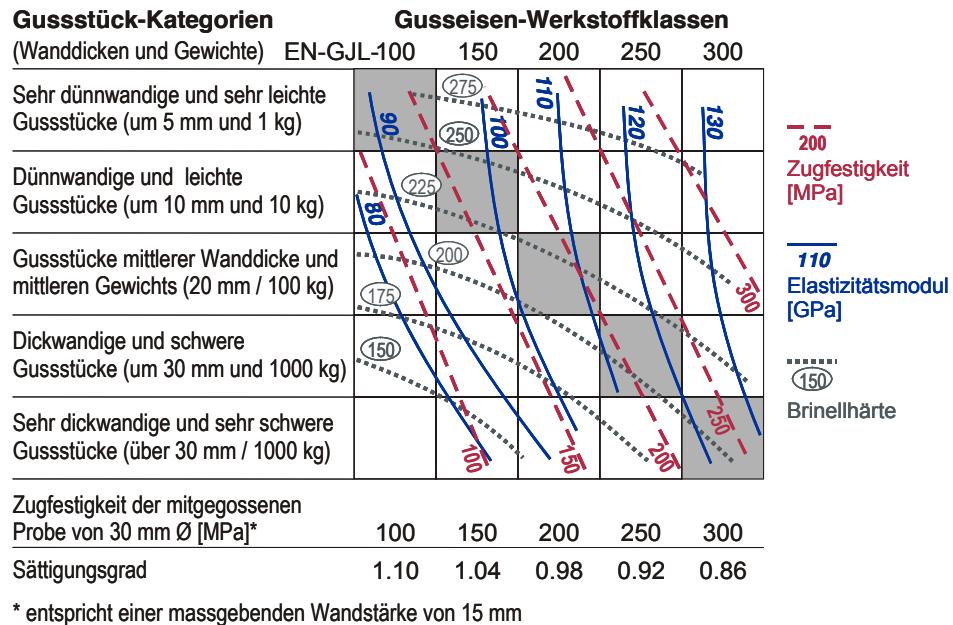
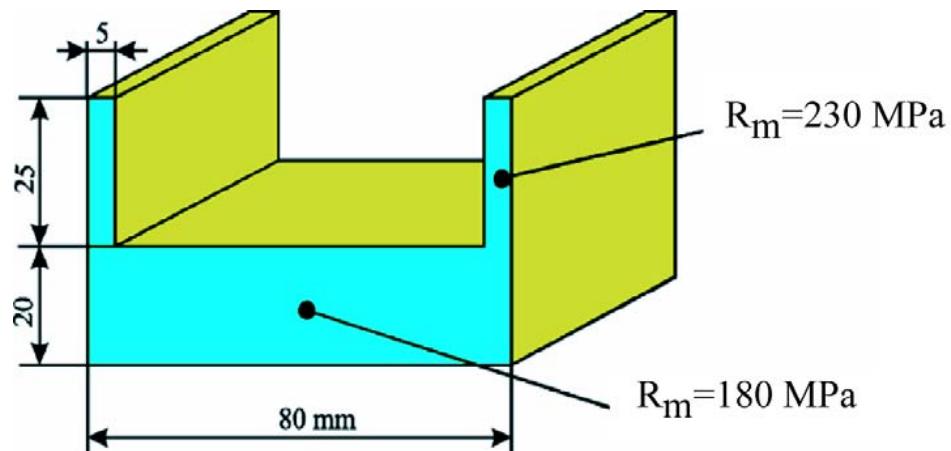
Das Zusammenspiel der chemischen Zusammensetzung (Sättigungsgrad) mit der Abkühlungsgeschwindigkeit (Wanddicke des Gussstückes) bestimmen die Gefügeausbildung und damit die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Härte). Am einfachsten können die Zusammenhänge mit Hilfe von Gusseisendiagrammen ermittelt werden.

mitgegossener Probekörper

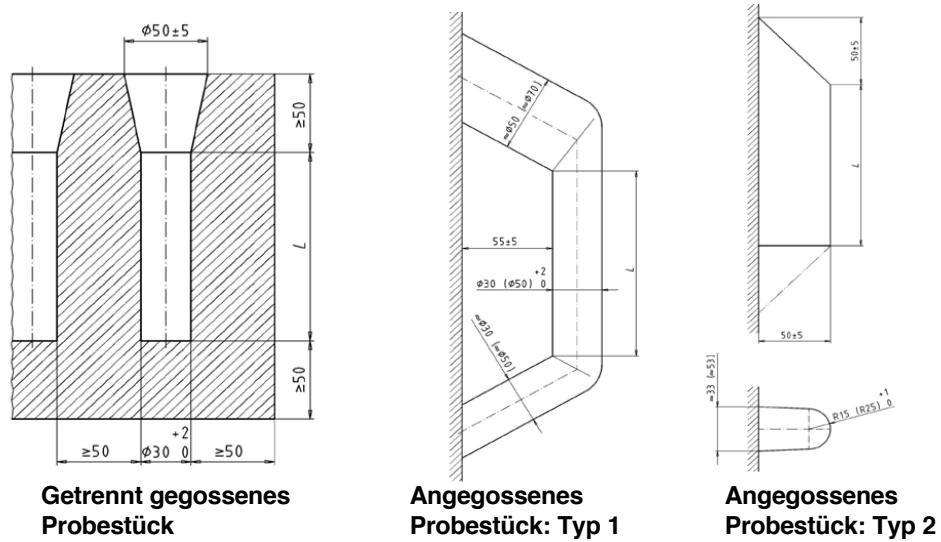
Eine weite Verbreitung hat das *Collaud-Diagramm* gefunden. Dieses erlaubt, aus der in der Abszisse angegebenen *Zugfestigkeit eines getrennt mitgegossenen Probekörpers* von 30 mm Durchmesser auf die zu erwartenden Eigenschaften in Gussstücken zu schliessen. Die Bezeichnung der Gusseisen-Werkstoffklassen erfolgt nach der Zugfestigkeit des separat mitgegossenen Prüfkörpers (z.B. EN-GJL-150 bedeutet, dass σ_B des Prüfkörpers 150 MPa beträgt).

Wanddicken-einfluss

Die Festigkeit des Gussstückes selbst hängt von seiner Wanddicke ab und kann den im Diagramm ebenfalls eingetragenen Linien gleicher Zugfestigkeit entnommen werden (Fig. 16.7). Dabei entspricht der Probekörper mit 30 mm Durchmesser der Wandstärke einer Platte von 15 mm. Die Linien für die Zugfestigkeit von X MPa laufen daher auf der Trennlinie zwischen der Wandstärke von 10 mm und 20 mm durch die Mitte der Spalte für ENGJL-X. Die grau hinterlegten Felder geben die Werkstoffklassen an, in denen sich Stücke mit bestimmten Querschnitten und Gewichten am besten abgiessen lassen. Das Grundgefüge solcher Abgüsse ist *vorwiegend perlitisch*. Nach der festeren Seite hin, d.h. rechts von den grauen Feldern, wird das Gefüge feinkörnig, aber eher auch karbidisch und lunkeranfällig, nach der weichen Seite hin, d.h. links der grauen Felder, grobkörnig und mehr ferritisch, Lunker sind hier weniger zu befürchten. Für eine gute Bearbeitbarkeit soll die Brinellhärte 240 nicht übersteigen.

**Fig. 16.7: Collaud-Diagramm****Fig. 16.8: Gussteil (schematisch): Festigkeiten eines Gussteils, bei dem ein im Sandguss mitgegossener Probestab eine Zugfestigkeit von 200 MPa hatte**

In Fig. 16.9 sind mögliche Formen von Probekörpern gezeigt und wie diese mit dem Gussstück zusammenhängen.

**Fig. 16.9:** Formen von Probestücken nach EN 1561

Tab. 16.4 zeigt die Eigenschaften des Prüfkörpers mit 30 mm Durchmesser für die verschiedenen Sorten des GJL nach EN 1561. Fig. 16.10 gibt die Zugfestigkeit abhängig von der Wandstärke von Gussstücken aus GJL.

Merkmal	Kurz-zeichen	SI-Einheit	Werkstoffbezeichnung ¹⁾				
			Grundgefüge				
			tetritisch/ perlitisch	perlitisch			
				EN-GJL-150 (EN-JL1020)	EN-GJL-200 (EN-JL1030)	EN-GJL-250 (EN-JL1040)	EN-GJL-300 (EN-JL1050)
Zugfestigkeit	R_m	N/mm ²	150 bis 250	200 bis 300	250 bis 350	300 bis 400	350 bis 450
0,1%-Dehngrenze	$R_{p0,1}$	N/mm ²	98 bis 165	130 bis 195	165 bis 228	195 bis 260	228 bis 285
Bruchdehnung	A	%	0,8 bis 0,3	0,8 bis 0,3	0,8 bis 0,3	0,8 bis 0,3	0,8 bis 0,3
Druckfestigkeit	σ_{db}	N/mm ²	600	720	840	960	1080
0,1%-Stauchgrenze	$\sigma_{d0,1}$	N/mm ²	195	260	325	390	455
Biegefestsigkeit	σ_{bB}	N/mm ²	250	290	340	390	490
Scherfestigkeit	σ_{aB}	N/mm ²	170	230	290	345	400
Torsionsfestigkeit ²⁾	τ_{tB}	N/mm ²	170	230	290	345	400
Elastizitätsmodul ³⁾	E	kN/mm ²	78 bis 103	88 bis 113	103 bis 118	108 bis 137	123 bis 143
Poisson-Zahl	ν	—	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Biegewechselfestsigkeit ⁴⁾	σ_{bw}	N/mm ²	70	90	120	140	145
Zug-Druck-Wechselfestsigkeit ⁵⁾	σ_{zdW}	N/mm ²	40	50	60	75	85
Bruchzähigkeit	K_{Ic}	N/mm ^{3/2}	320	400	480	560	650

Tab. 16.4: Formen von Probestücken nach EN 1561

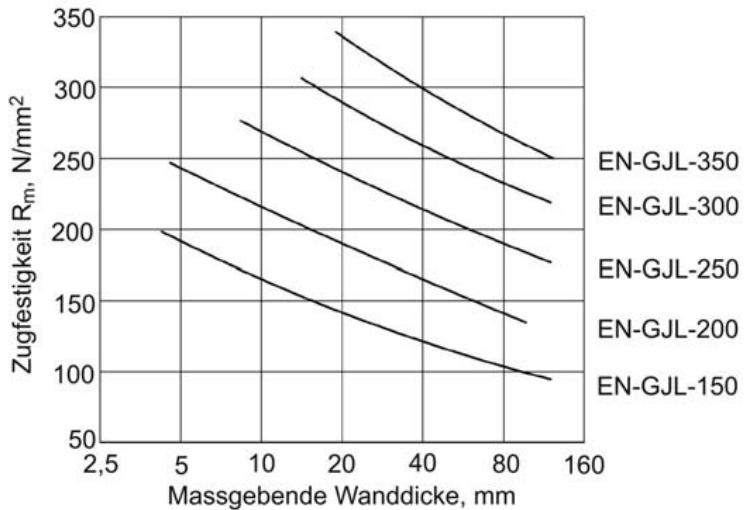


Fig. 16.10: Zusammenhang zwischen Mindestwerten der Zugfestigkeit und der massgebenden Wanddicke von Gussstücken (Lamellengraphit) einfacher Gestalt

16.6 Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS)

Kugelgraphit

Durch Impfen der Schmelze mit Mg oder Ce werden einerseits Fremdkeime für die Erstarrung gebildet, andererseits wird die Grenzflächenenergie zwischen Graphit und Eisen soweit gesteigert, dass bereits während der Erstarrung die Agglomeration von Graphit kugelförmig erfolgt. Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS) - auch Sphäroguss genannt - ist in EN 1563 genormt. Fig. 16.11 zeigt Gefügebilder des GJS im Vergleich zum Graphiteutektikum.

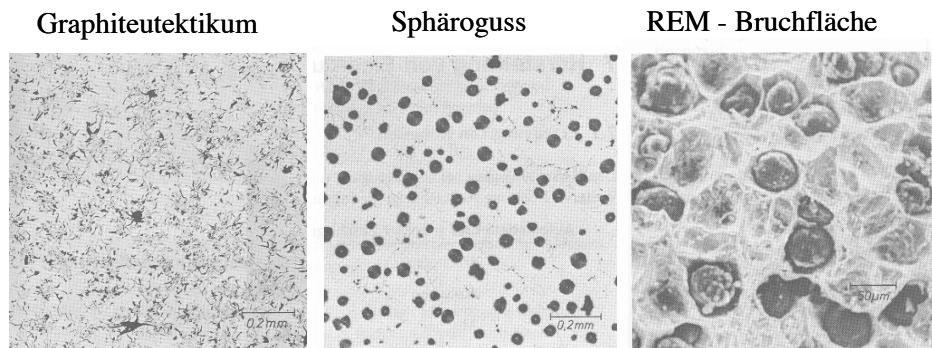


Fig. 16.11: Schliffbild des grau erstarrten Graphiteutektikums sowie des Gusseisens mit Kugelgraphit. Ganz rechts: eine REM-Aufnahme einer GJS-Bruchfläche (nach Ruge [1])

Die wesentlichen Eigenschaften von GJS sind:

1. Der E-Modul hängt kaum von der Festigkeitsklasse ab und liegt bei ca. 170'000 MPa.
2. Die innere Kerbwirkung ist durch die gerundete Gestalt der Graphiteinschlüsse deutlich geringer und im Gegenzug die äussere Kerbempfindlichkeit grösser.
3. Die Materialdämpfung des GJS ist deutlich schlechter als die von GJL.
4. GJS hat eine bedeutende Bruchdehnung von bis zu 22%. Es wird daher auch als duktiles Gusseisen bezeichnet.
5. Auf Druck tragen die Graphitkugeln mit. Wegen der verminder-ten Zugfestigkeit, gilt:

$$|\sigma_{dB}| = (1.5 \text{ bis} 2) \cdot \sigma_{zB} \quad (16.3)$$

6. Wie bei GJL steigt die Festigkeit mit sinkendem Kohlenstoffgehalt und mit zunehmendem Zementitanteil in der Grundmasse. Damit wächst die Festigkeit auch mit steigender Abkühlgeschwindigkeit und sinkender Wandstärke.

Tab. 16.5 zeigt den Vergleich zwischen GJS und GJL bei gleicher Zugfestigkeit. Das GJL hat damit die höhere Druckfestigkeit.

Eigenschaft	EN-GJL-350	EN-GJS-350
E-Modul [N/mm ²] 10 ³	123	170
Materialdämpfung	gross	klein
Druckfestigkeit [N/mm ²]	1080	ca. 600
Biegewechselfestigkeit [N/mm ²]	145	180
Bruchdehnung [%]	0.8	15-22

Tab. 16.5: Vergleich der Eigenschaften zwischen GJL 350 und GJS 350.

**Grund-
gefuge** Metallurgisch hängt die Festigkeit von der *Einstellung des Grundgefüges* (Ferrit, Perlit, Bainit) ab (vgl. Fig. 16.12).



Fig. 16.12: Gefügeausbildung von Sphäroguss

Tab. 16.6 zeigt mechanische Eigenschaften des GJS in Abhängigkeit von der Wandstärke des Gussstückes, Tab. 16.7 zeigt weitere Eigenschaften des GJS nach EN 1563.

Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften des GJS verdrängt dieser im Maschinenbau weitgehend den Stahlguss. Typische Anwendungen von GJS sind: Gehäuse, Zahnräder, Fittings, Pleuelstangen, Kurbelwellen, Nockenwellen. Fig. 16.13 zeigt einen gegossenen Pressenexzenterradrohling aus EN-GJS-500.

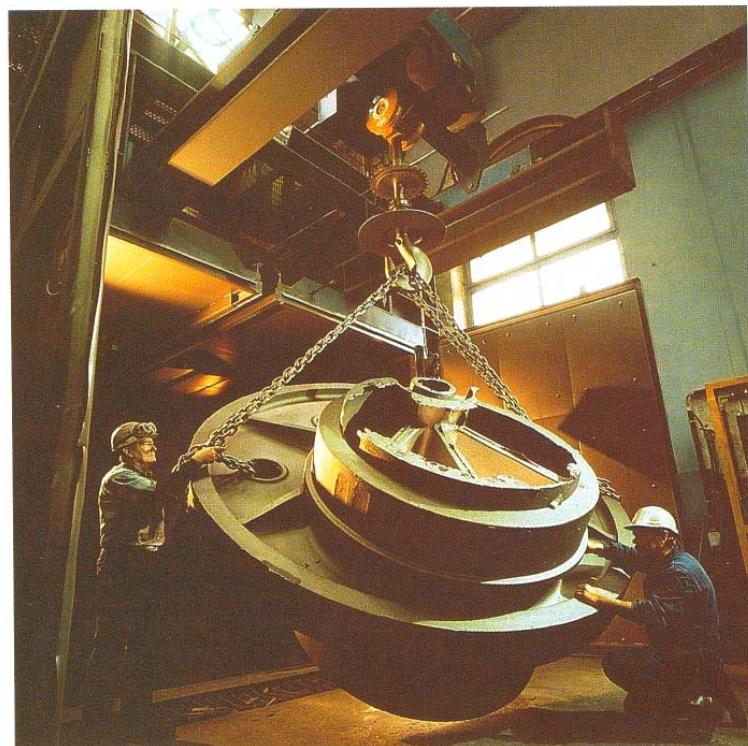


Fig. 16.13: Pressenexzenterradrohling aus EN-GJS-500
(Werksbild Schuler Pressen)

Werkstoffbezeichnung		Maßgebende Wanddicke t mm	Zugfestigkeit R_m N/mm ²	0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ N/mm ²	Dehnung A %
Kurzzeichen	Nummer		min.	min.	min.
EN-GJS-350-22U-LT ¹⁾	EN-JS1019	$t \leq 30$	350	220	22
		$30 < t \leq 60$	330	210	18
		$60 < t \leq 200$	320	200	15
EN-GJS-350-22U-RT ²⁾	EN-JS1029	$t \leq 30$	350	220	22
		$30 < t \leq 60$	330	220	18
		$60 < t \leq 200$	320	210	15
EN-GJS-350-22U	EN-JS1032	$t \leq 30$	350	220	22
		$30 < t \leq 60$	330	220	18
		$60 < t \leq 200$	320	210	15
EN-GJS-400-18U-LT ¹⁾	EN-JS1049	$t \leq 30$	400	240	18
		$30 < t \leq 60$	390	230	15
		$60 < t \leq 200$	370	220	12
EN-GJS-400-18U-RT ²⁾	EN-JS1059	$t \leq 30$	400	250	18
		$30 < t \leq 60$	390	250	15
		$60 < t \leq 200$	370	240	12
EN-GJS-400-18U	EN-JS1062	$t \leq 30$	400	250	18
		$30 < t \leq 60$	390	250	15
		$60 < t \leq 200$	370	240	12
EN-GJS-400-15U	EN-JS1072	$t \leq 30$	400	250	18
		$30 < t \leq 60$	390	250	15
		$60 < t \leq 200$	370	240	12
EN-GJS-450-10U	EN-JS1132	$t \leq 30$	450	310	10
		$30 < t \leq 60$	zwischen Hersteller und Käufer zu vereinbaren		
		$60 < t \leq 200$	zwischen Hersteller und Käufer zu vereinbaren		
EN-GJS-500-7U	EN-JS1082	$t \leq 30$	500	320	7
		$30 < t \leq 60$	450	300	7
		$60 < t \leq 200$	420	290	5
EN-GJS-600-3U	EN-JS1092	$t \leq 30$	600	370	3
		$30 < t \leq 60$	600	360	2
		$60 < t \leq 200$	550	340	1
EN-GJS-700-2U	EN-JS1102	$t \leq 30$	700	420	2
		$30 < t \leq 60$	700	400	2
		$60 < t \leq 200$	660	380	1
EN-GJS-800-2U	EN-JS1112	$t \leq 30$	800	480	2
		$30 < t \leq 60$	zwischen Hersteller und Käufer zu vereinbaren		
		$60 < t \leq 200$	zwischen Hersteller und Käufer zu vereinbaren		
EN-GJS-900-2U	EN-JS1122	$t \leq 30$	900	600	2
		$30 < t \leq 60$	zwischen Hersteller und Käufer zu vereinbaren		
		$60 < t \leq 200$	zwischen Hersteller und Käufer zu vereinbaren		

Tab. 16.6: Mechanische Eigenschaften des GJS nach EN 1563 in Abhängigkeit von der Wandstärke

Eigenschaft	Einheit	Werkstoffbezeichnung							
		EN-GJS-350-22 (EN-JS1010)	EN-GJS-400-18 (EN-JS1020)	EN-GJS-450-10 (EN-JS1040)	EN-GJS-500-7 (EN-JS1050)	EN-GJS-600-3 (EN-JS1060)	EN-GJS-700-2 (EN-JS1070)	EN-GJS-800-2 (EN-JS1080)	EN-GJS-900-2 (EN-JS1090)
Scherfestigkeit	N/mm ²	315	360	405	450	540	630	720	810
Torsionsfestigkeit	N/mm ²	315	360	405	450	540	630	720	810
Elastizitätsmodul E (Zug und Druck)	G N/m ²	169	169	169	174	176	176	176	176
Poissonzahl v		0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275
Dauerfestigkeit (Wöhler) ²⁾ (Umlaufbiegeversuch) ungekerbte Probe ³⁾ (Ø 10,6 mm)	N/mm ²	180	195	210	224	248	280	304	317
Dauerschwingfestigkeit (Wöhler) ²⁾ (Umlaufbiegeversuch) gekerbte Probe ⁴⁾ (Ø 10,6 mm)	N/mm ²	114	122	128	134	149	168	182	190
Druckfestigkeit	N/mm ²	—	700	700	800	870	1 000	1 150	—
Bruchzähigkeit K _{ic}	MPa · \sqrt{m}	31	30	23	25	20	15	14	14
Wärmeleitfähigkeit bei 300 °C	W/(K · m)	36,2	36,2	36,2	35,2	32,5	31,1	31,1	31,1
Spezifische Wärmekapazität 20 °C bis 500 °C	J/(kg · K)	515	515	515	515	515	515	515	515
Thermischer Längenausdehnungskoeffizient 20 °C bis 400 °C	μm/(m · K)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Dichte	kg/dm ³	7,1	7,1	7,1	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Maximale Permeabilität	μH/m	2 136	2 136	1 596	866	501	501	501	501
Hystereseverlust (B = 1 T)	J/m ³	600	600	1 345	2 248	2 700	2 700	2 700	2 700
Spezifischer elektrischer Widerstand	μΩ · m	0,50	0,50	0,51	0,53	0,54	0,54	0,54	0,54
Vorherrschendes Gefüge		Ferrit	Ferrit	Ferrit-Ferrit	Perlit	Perlit bzw. wärmehandelter Martensit	Perlit wärmehandelter Martensit	Perlit wärmehandelter Martensit	Perlit wärmehandelter Martensit

Tab. 16.7: Eigenschaften des GJS nach EN 1563

16.7 Bainitisches Gusseisen (GJS)

Kugelgraphit Bainitisches Gusseisen entsteht aus Gusseisen mit Kugelgraphit durch eine Wärmebehandlung, d.h. austenitisieren der Grundmasse und so rasches Abkühlen, dass Bainit entsteht (Zwischenstufenvergüten). Bainitische Gusseisensorten erreichen Zugfestigkeiten bis 1400 MPa. Bainitisches Gusseisen ist in EN 1564 genormt. Fig. 16.14 zeigt Bruchdehnungen und Zugfestigkeiten für thermisch unbehandeltes GJS mit ferritischer und perlitischer Grundmasse im Vergleich zum bainitischen Gusseisen.

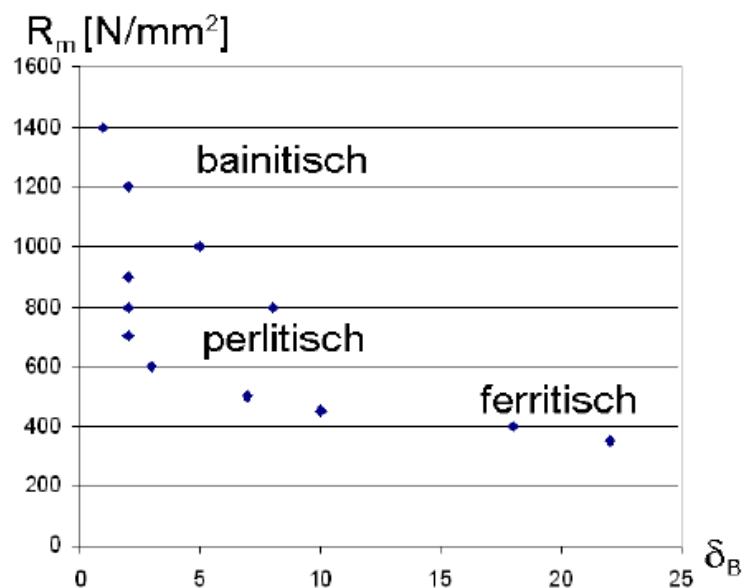


Fig. 16.14: Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen verschiedener GJS-Sorten im Vergleich.

Tab. 16.8 zeigt Eigenschaften von bainitischem Gusseisen nach EN 1564.

Werkstoffbezeichnung		Zugfestigkeit R_m N/mm ² min.	0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ N/mm ² min.	Dehnung A % min.
Kurzzeichen	Nummer			
EN-GJS-800-8	EN-JS1100	800	500	8
EN-GJS-1000-5	EN-JS1110	1 000	700	5
EN-GJS-1200-2	EN-JS1120	1 200	850	2
EN-GJS-1400-1	EN-JS1130	1 400	1 100	1

Tab. 16.8: Eigenschaften von bainitischem Gusseisen nach EN 1564

16.8 TemperiGuss

Der Begriff TemperiGuss kennzeichnet die aus dem Schmelzfluss graphitfrei, (weiss) erstarrenden untereutektischen Fe-C-Legierungen (C liegt als Fe_3C vor: infolge des C-Gehaltes gut vergießbar), denen durch nachfolgendes Glühen stahlähnliche Eigenschaften verliehen werden. Unterschieden wird *weisser TemperiGuss (GJMW)* und *schwarzer TemperiGuss (GJMB)*, die sich durch die Glühbehandlung nach dem Erstarren unterscheiden. Dabei steht das M für „malleable“. Weisser wie schwarzer TemperiGuss sind in EN 1562 genormt. Fig. 16.15 zeigt die Gefügebilder.

weisser TemperiGuss Beim *weissen TemperiGuss* wird 60 bis 120 Stunden bei 980 bis 1060°C in oxidierender Atmosphäre gegläut. Dabei zerfällt der Zementit in Kohlenstoff, während der Kohlenstoff in der Randschicht oxidiert. Man nennt dies Randentkohlung. Weiterer Kohlenstoff diffundiert aus dem Inneren in die an Kohlenstoff verarmte Schicht. Damit entsteht ein ferritischer Rand von einigen Millimetern Dicke, während das Innere aus Perlit und Graphitnestern (Temperkohle) besteht. Der Graphit koaguliert durch die Glühung im Inneren zu Kohlenstoffnestern. Durch die entkohlte Randschicht ist der GJMW schweißbar. Die Eigenschaften sind stark wandstärkeabhängig. Bei genügend kleinen Wandstärken ist das Gusstück durchgängig ferratisch.

GJMW wird angewandt für Fittings, Bremstrommeln, Ventilgehäuse, Schaltstangen, Fangmäuler von LKW.

schwarzer TemperiGuss Der *schwarze TemperiGuss* entsteht durch 20-stündige Glühung bei ca. 950°C in neutraler Atmosphäre. Dabei zerfallen die ledeburitischen Karbide zu Kohlenstoff und Eisen, wobei der Kohlenstoff zu Graphitnestern koaguliert. Bei langsamer Abkühlung sind nachfolgende Umwandlungen stabil, die Grundmasse wird ferratisch, der Kohlenstoff koaguliert an die Graphitnester. Bei schneller Abkühlung wird die Grundmasse ferratisch - perlitisch. Die mechanischen Eigenschaften von GJMB sind ähnlich denen des GJS. Anwendung findet GJMB für mittelgroße Teile, z.B. Getriebegehäuse, Achsgehäuse, Kardangabeln, Planetenträger von Planetengetrieben. Fig. 16.16 gibt eine Übersicht über Gussarten, Behandlungen und Eigenschaften.

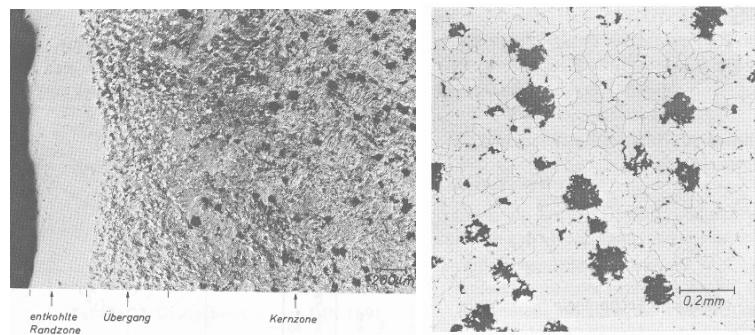


Fig. 16.15: Schliffbilder von weissem Temperi guss links und schwarzem Temperi guss rechts (nach Ruge [1])

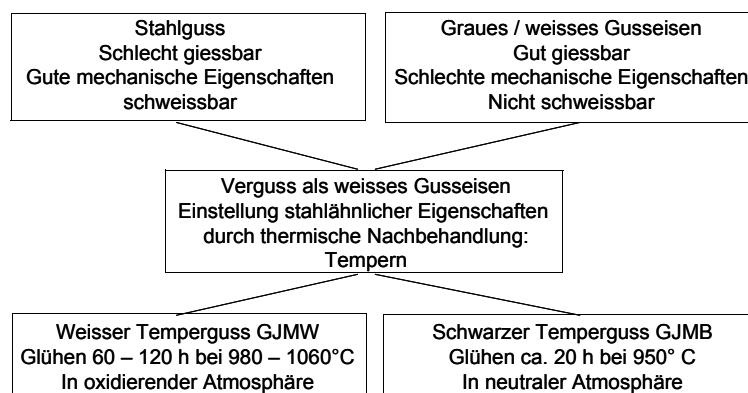


Fig. 16.16: Guss-Sorten und Verfahren

Literatur:

1

Ruge, J.: Technologie der Werkstoffe, Vieweg Verlag, 1979

Kap. 17 Aluminium und Aluminium-Legierungen

17.0 Lernziel

1. Zusammenhang zwischen Streckgrenze, Wechselfestigkeit und Kerbwechselfestigkeit bei Al-Legierungen
2. Bezeichnungssystematik von Al-Legierungen
3. Nichaushärtbare und aushärtbare Al-Legierungen
4. Aushärteverfahren
5. Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Impfung mit Na oder Si auf das Gefüge von Al-Si-Legierungen
6. Korrosion und Korrosionsschutz von Al-Legierungen

17.1 Leichtmetalle

Vor allem ihr geringes spezifisches Gewicht ist die herausragende Eigenschaft der als Leichtmetalle bezeichneten Legierungen. Sie haben Anfang des 20. Jahrhunderts den Flugzeugbau revolutioniert und den Übergang von Holzkonstruktionen mit Stoffbespannung zu modernen Ganzmetallkonstruktionen ermöglicht. Durch die Entdeckung der aushärtenden Legierung *Duralumin*, einer Aluminiumlegierung mit einigen Prozenten Kupfer durch A. Wilms 1905 wurde die Basis für die Zeppelin-Luftschiffe mit Metallgerippe geschaffen. Dies gilt wegen der bei der Aushärtung entstehenden ca. 3 bis 5 nm grossen überstrukturierten Partikel zugleich als die erstmalige Verwendung von *nanostrukturierten* Materialien. Im Zuge der Verringerung der Fahrzeuggewichte zur Treibstoffeinsparung ringen im modernen Automobilbau hochfeste Stahlsorten und Leichtmetalle um die Gunst der Automobilkonstrukteure. War Aluminium vor 1990 nur exotischen Fahrzeugen, die in Einzelfertigung erstellt wurden, vorbehalten, markieren die modernen Rahmenkonstruktionen eine Wende in der Anwendung von Aluminium im Karosseriebau von *Serienfahrzeugen*. Weitere Meilensteine der Leichtmetallanwendung im Karosseriebau waren der Ersatz der ursprünglich nur stranggepressten Alu-Profile durch *innenhochdruckumgeformte* Profile mit deutlich erweiterten Designmöglichkeiten, der Einsatz grossflächiger und dünnwandiger, komplizierter Gussteile, die Gemischtbauweise als *Stahl-Alu-Verbundkonstruktion* und der Einsatz von *Magnesiumlegierungen* mit nochmals verringertem spezifischen Gewicht. Im Antriebsstrang (power train) finden Leichtmetalle z.B. in Getriebe- und Motorengehäusen, als Kolben und Pleuel Anwendung und im Fahrwerk werden vor allem Achslenker aus Aluminium gegossen.

Die Tab. 17.1 und Tab. 17.2 zeigen Eigenschaften der Basiselemente von Leichtmetallen.

Eigenschaft	Al	Mg	Ti
Dichte [g/cm ³]	2.7	1.8	4.5
E-Modul [N/mm ²]	70000	43000	107000
Querkontraktion	0.34	0.29	0.34
Kristallform	kfz	hdp	hdp
Schmelzpunkt rein [°C]	660	651	1668
R _m rein [N/mm ²]	40 130	-	290 740
Elektr. Leitfähigkeit [%Cu] rein	60	40	4
Wärmeleitfähigkeit [%Cu] rein	56	5	5

Tab. 17.1: Eigenschaften der Basiselemente von Leichtmetalllegierungen

Eigenschaft	Al	Mg	Ti
Festigkeitssteigerung	Kaltverformung, Auslagern bis R _m =700 MPa	Auslagern bis R _m =350 MPa	Stabilisieren krz – Modifikation Ausscheidung TiAl, TiAl ₃ bis R _m =1500 MPa
Fügen	Schweissbar mit Nachbehandlung, schlecht lötbar	WIG-Schweißen möglich, nicht lötbar	Schweissbar mit 7% Al, lötbar im Vakuum
Korrosion	Beständig durch Oxidhaut, nicht beständig gg. Seewasser	Empfindlich, Kontaktkorrosion	Oxidhaut, beständig gegen Seewasser, auch säurefest gegen stärkste Säuren
Bemerkung	Gut kalt umformbar, eloxierbar	nicht kaltumformbar	Schwer kaltumformbar
Brennbarkeit	Schleifstaub explosiv	Späne entflammbar, Schleifstaub explosiv	Schleifspäne sind feuergefährlich

Tab. 17.2: Eigenschaften der Basiselemente von Leichtmetalllegierungen

Bei allen Leichtmetallen ist das Verhältnis aus E-Modul und Dichte dem Stahl sehr ähnlich, allerdings etwas geringer. Bei Konstruktionen bei denen hohe Anforderungen an die Steifigkeit gestellt werden,

sind daher Leichtmetalle nicht unbedingt die erste Wahl.

Titan ist das einzige der Leichtmetalle, welches auch bei höheren Temperaturen eingesetzt werden kann. Die extrem hohe *Korrosionsbeständigkeit* von Titan verkehrt sich in das Gegenteil, wenn Titan bei hohen Temperaturen und Drücken stark oxidierenden Atmosphären ausgesetzt wird und die Oxidschicht dem korrosiven Angriff nicht mehr standhält. In diesem Fall verbrennt Titan explosionsartig. Titan hat eine hohe Affinität zu Kohlenstoff. TiC kann für *hochverschleissfeste* Beschichtungen eingesetzt werden.

Aluminium ist ein ausgezeichneter *Leiter* für Wärme und Elektrizität. Aluminium ist an der Luft und in Wasser sehr beständig, obwohl es in der Spannungsreihe weit links vom Wasserstoff steht. Dies liegt an der fest anhaftenden, dichten, passivierenden Oxidschicht. Durch elektrische Oxidation (*Eloxalverfahren*) lässt sich die Korrosionsbeständigkeit und Oberflächenhärte verbessern und eine dauerhafte Einfärbung der Oberfläche erreichen.

Aluminiumlegierungen werden in Knet- und *Gusslegierungen* sowie in *aushärtbare* und *nichtaushärtbare* Legierungen unterteilt.

Aluminium-knet-legierungen

Aluminiumknetlegierungen sind für die *Kaltumformung* bestimmt. Sie enthalten maximal 5 bis 8 % Legierungselemente, damit die Duktilität erhalten bleibt.

Aluminium-guss-legierungen

Aluminiumgusslegierungen sind für die Verarbeitung im *Druckguss*, *Sandguss*, *Kokillenguss* gedacht. Sie werden von den Legierungsgehalten naheutektisch eingestellt, um eine gute Formfüllung zu erhalten.

Fig. 17.1 zeigt eine Auswahl der wichtigsten Aluminiumknetlegierungen, die sich heute als Standard-Konstruktionslegierungen durchgesetzt haben. Festigkeitssteigerung bei Aluminiumlegierungen erfolgt durch *Mischkristallhärtung*, *Kaltverfestigung*, *Kornfeinung*, *Teilchenhärtung*.

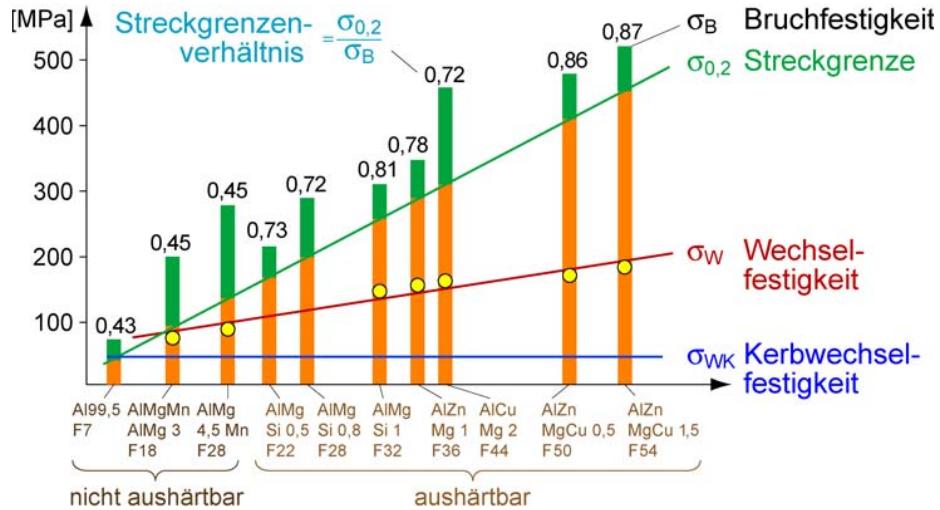


Fig. 17.1: Aluminiumknetlegierungen-Werkstoffkennwerte und Auswahlkriterien

**Aushärtbar,
Nicht-
aushärtbar,
Kerb-
empfindlich**

Nur bei aushärtbaren Legierungen tritt eine Verfestigung durch Ausscheidung von Teilchen auf. *Ausscheidungshärtung* ist möglich für Beimengungen von Cu, Mg-Si und Mg-Zn, da in diesen Systemen Teilchen entstehen, die eine genügende Scherfestigkeit aufweisen. Das Diagramm Fig. 17.1 enthält neben den Bezeichnungen nach chemischer Zusammensetzung noch die alten F-Bezeichnungen nach Zugfestigkeiten in 10 MPa. Die Skala könnte noch erweitert werden auf Werte bis zu etwa 650–700 MPa bei Speziallegierungen für den Flugzeugbau. Die Aufstellung zeigt weiter, dass mit steigender Streckgrenze die Dauerschwingfestigkeit (σ_W) in glatten und in noch viel stärkerem Maße in gekerbten Bauteilen (σ_{WK}) nicht im gleichen Verhältnis wie die statische Festigkeit ansteigt. Die meisten Elemente erhöhen die Rekristallisationstemperatur. Pb und Bi werden für Automatenlegierungen (kurze Bröckelspäne) eingesetzt.

17.2 Bezeichnung

Aluminiumlegierungen werden nach EN 573-1 oder ISO 209-1 bezeichnet. Diese Normen gelten für Halbzeuge und Vormaterial. Die Bezeichnung von Gusserzeugnissen folgt EN 1706.

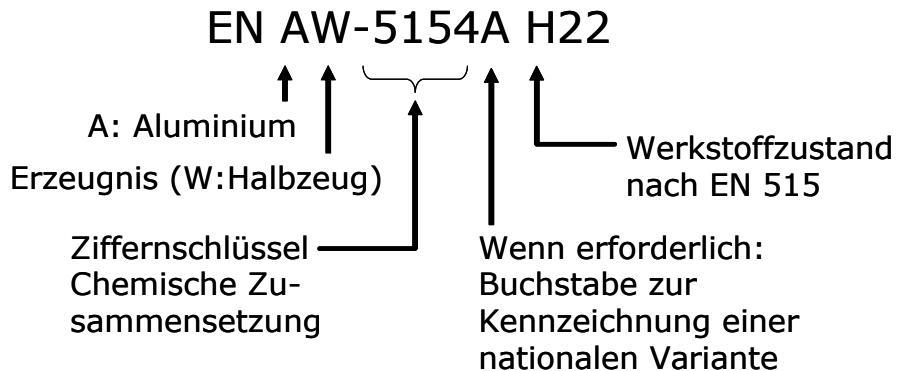


Fig. 17.2: Bezeichnungssystematik für Aluminiumlegierungen nach EN 573-1

Nach EN 573-1 werden Aluminiumwerkstoffe nach chemischer Zusammensetzung über einen numerischen Schlüssel klassifiziert. Dabei kennzeichnet die erste Ziffer das Legierungssystem. Die Bedeutung dieser Ziffer gibt Tab. 17.3 an. Die zweite Ziffer ist 0 für die Originallegierung und nummeriert ansonsten Abwandlungen dieser Originallegierung. Die restlichen Ziffern sind Zählnummern. Nur bei der 1000 Serie kennzeichnen die letzten beiden Ziffern die Nachkommastellen des Aluminium-Prozentgehalts. Aluminiumlegierungen werden europaweit registriert. Bekannte Legierungen findet man in EN 573-3. Die Verschlüsselung der Erzeugnisform zeigt Tab. 17.4, wobei es zu jeder der Erzeugnisformen eine eigene Norm zur Festlegung der Lieferformen gibt. Tab. 17.5 zeigt die Verschlüsselung des Behandlungszustands nach EN 515. Mit vorangestelltem H wird der Verfestigungszustand bezeichnet. Die erste Ziffer gibt an, auf welchem Weg die Verfestigung erreicht wurde, die zweite als 2, 4, 8 die Festigkeit in Achteln von der maximal erreichbaren Verfestigung nach Tab. 17.6.

1xyz → mind. 99,00% Aluminium → 99,yz% mind.-Al-Anteil	(1000 Serie)
2xxx → Hauptlegierungselement Kupfer	(2000 Serie)
3xxx → Hauptlegierungselement Mangan	(3000 Serie)
4xxx → Hauptlegierungselement Silizium	(4000 Serie)
5xxx → Hauptlegierungselement Magnesium	(5000 Serie)
6xxx → Hauptlegierungselement Magnesium und Silizium	(6000 Serie)
7xxx → Hauptlegierungselement Zink	(7000 Serie)
8xxx → sonstige Elemente	(8000 Serie)
9xxx → nicht verwendete Gruppe	(9000 Serie)

Tab. 17.3: Bezeichnungssystematik für Aluminiumlegierungen nach EN 573-1

Code	Erzeugnis-form	Zweck	Norm
B	Masseln	Lieferform für Alu zur Weiterverarbeitung durch Schmelzen/Giessen, Strangpressen, usw. (4–25 kg)	EN 1780
C	Gussstücke	Teile, die fertig sind oder einer umformenden, spanenden usw. Weiterverarbeitung unterzogen werden	EN 1780 / EN 1706
M	Vorlegierun-gen	Werden wieder aufgeschmolzen und nachlegiert	EN 1780
W	Halbzeuge	<ul style="list-style-type: none"> - Walzprodukte EN485 (Bleche, Bänder, Platten, Profile) - Schmiedestücke EN586, - gezogene Produkte EN 754, EN 1301 (Drähte, Stangen, Rohre), - Strangpresserzeugnisse EN 755 (Stangen, Rohre, Profile) 	EN 573

Tab. 17.4: Erzeugnisformen nach EN-Normen

Code	Zustand
O	weichgeglüht
F	Gusszustand
H12	Kaltverfestigt → 1/4 – hart
H22	Kaltverfestigt und rückgeglüht → 1/4 -hart
H14	Kaltverfestigt → 1/2 – hart
H24	Kaltverfestigt und rückgeglüht → 1/2 -hart
H18	Kaltverfestigt → 4/4 – hart
H28	Kaltverfestigt und rückgeglüht → 4/4 -hart
H112	Durch Warmumformung oder begrenzte Kaltumformung geringfügig verfestigt (festgelegte mechanische Eigenschaften)
T1	Kontrollierte Abkühlung nach dem Guss und kaltausgelagert
T4	Lösungsgeglüht und kaltausgelagert
T5	Kontrollierte Abkühlung nach dem Guss und warmausgelagert
T6	Lösungsgeglüht und vollständig warmausgelagert

Tab. 17.5: Verschlüsselung des Werkstoffzustands nach EN 515
Tab.

Mindestzugfestigkeit im weichgeglühten Zustand MPa	Erhöhung der Zugfestigkeit auf Zustand Hx8 MPa
bis 40	55
45 bis 60	65
65 bis 80	75
85 bis 100	85
105 bis 120	90
125 bis 160	95
165 bis 200	100
205 bis 240	105
245 bis 280	110
285 bis 320	115
325 und höher	120

Tab. 17.6: Zuordnung der Festigkeitssteigerung auf Hx8 vom weichgeglühten Zustand O aus für verschiedene Festigkeitsklassen

Neben der Nummernbezeichnung ist in EN 573-2 die Bezeichnung nach chemischen Gehalten entweder als Zusatz zur Nummernbezeichnung oder als eigenständige Angabe zulässig, die Fig. 17.3 zeigt. Dabei werden auch hier wieder für Werkstoffe der 1000 Serie die Reinheitsgrade von Al angegeben. Gusstücke werden nach EN 1706 gekennzeichnet. Das Nummernsystem ist gleich wie in EN 573, zusätzlich kann jedoch die Vergussart mit angegeben werden. Ein weiteres Bezeichnungssystem für Vorlegierungen und Gusstücke ist in EN 1780 vorgeschlagen. Auch dieses baut auf einer Nummernsystematik ähnlich EN 573 auf. In EN 573-3 sind nun die Zusammensetzungen aller registrierten Aluminiumlegierungen angegeben. Tab. 17.7 zeigt beispielhaft einige Al-Mg-Legierungen mit ihren Zusammensetzungen.

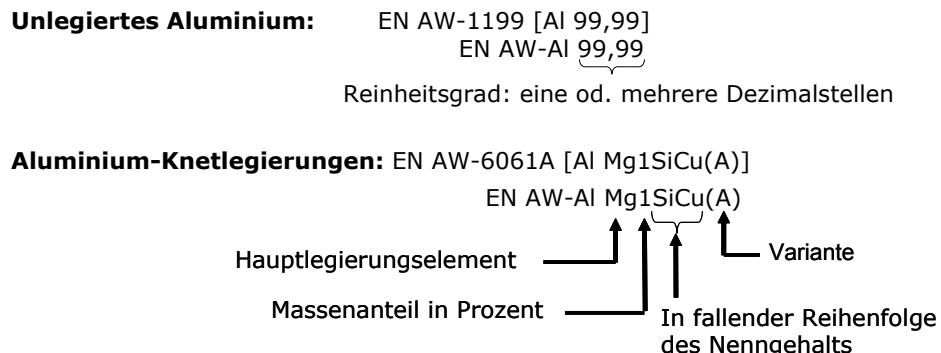


Fig. 17.3: Bezeichnung nach chemischer Zusammensetzung EN 573-2

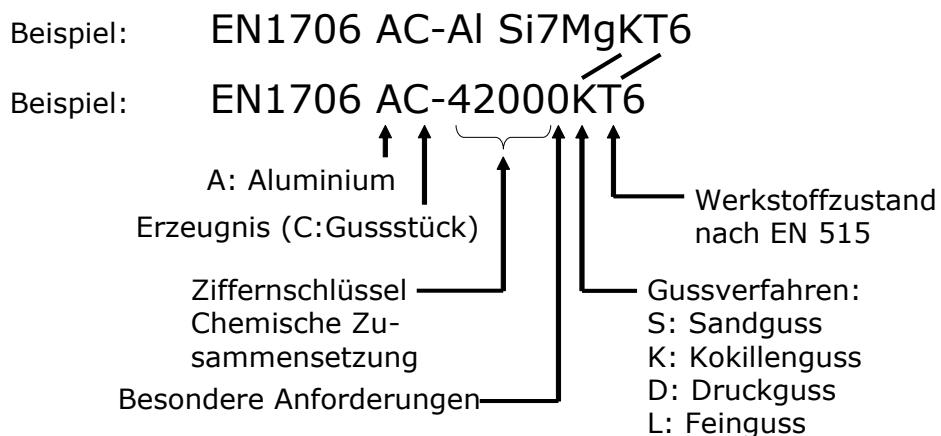


Fig. 17.4: Bezeichnung von Aluminium-Gussstücken nach EN 1706

Numerisch	Bezeichnung der Legierung Chemische Symbole	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ga	V	Bemerkungen	Andere Beimengungen ^a		Alumin- minum- gesamt ^b
														Einzel-	In- sum-	
EN AW-5005	EN AW-Al Mg 1(B)	0,30	0,7	0,20	0,50-1,1	0,10	—	0,25	—	—	—	—	—	0,05	0,15	Rest
EN AW-5005A	EN AW-Al Mg 1(C)	0,30	0,45	0,05	0,7-1,1	0,10	—	0,20	—	—	—	—	—	0,05	0,15	Rest
EN AW-5006	EN AW-Al Mg 1Mn0,5	0,40	0,90	0,10	0,40-0,8	0,9-1,3	0,10	0,25	0,10	—	—	—	—	0,05	0,15	Rest
EN AW-5010	EN AW-Al Mg 0,5Mn	0,40	0,7	0,25	0,10-0,30	0,15	—	0,30	0,10	—	—	—	—	0,05	0,15	Rest
EN AW-5018	EN AW-Al Mg 0,5Mn0,4	0,25	0,40	0,05	0,20-0,6	2,5-3,6	0,30	—	0,20	0,15	—	—	—	0,20-0,6 Mn + Cr	0,05	0,15
EN AW-5019	EN AW-Al Mg 5	0,40	0,50	0,10	0,10-0,6	4,5-5,6	0,20	—	0,20	0,20	—	—	—	0,10-0,6 Mn + Cr	0,05	0,15
EN AW-5026	EN AW-Al Mg 4,5MnSiFe	0,55-1,4	0,20-1,0	0,10-0,8	0,6-1,8	3,9-4,9	0,30	—	1,0	0,20	—	—	—	0,20-0,6 Mn + Cr	0,05	0,15
EN AW-5040	EN AW-Al Mg 1,5Mn	0,30	0,7	0,25	0,9-1,4	1,0-1,5	0,10-0,30	—	0,25	—	—	—	—	0,30 Zr	0,05	0,15
EN AW-5042	EN AW-Al Mg 3,5Mn	0,20	0,35	0,15	0,20-0,50	3,0-4,0	0,10	—	0,26	0,10	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5049	EN AW-Al Mg 2Mn0,8	0,40	0,50	0,10	0,50-1,1	1,6-2,5	0,30	—	0,20	0,10	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5050	EN AW-Al Mg 1,5(C)	0,40	0,7	0,20	0,10	1,1-1,8	0,10	—	0,25	—	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5050A	EN AW-Al Mg 1,5(D)	0,40	0,7	0,20	0,30	1,1-1,8	0,10	—	0,26	—	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5051A	EN AW-Al Mg 2(B)	0,30	0,45	0,05	0,25	1,4-2,1	0,30	—	0,20	0,10	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5052	EN AW-Al Mg 2,5	0,25	0,40	0,10	0,10	2,2-2,8	0,16-0,36	—	0,10	—	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5058	EN AW-Al Mg 5Pb1,5	0,40	0,50	0,10	0,20	4,5-5,6	0,10	—	0,20	—	—	—	—	1,2-1,8 Pb	0,05	0,15
EN AW-5059	EN AW-Al Mg 5,5Mn2Zr	0,45	0,50	0,25	0,16-1,2	5,0-6,0	0,25	—	0,40-0,9	0,20	—	—	—	0,05-0,25 Zr	0,05	0,15
EN AW-5070	EN AW-Al Mg 5MnZn1	0,25	0,40	0,25	0,40-0,8	3,5-4,5	0,30	—	0,40-0,8	0,15	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5082	EN AW-Al Mg 4,5	0,20	0,35	0,15	0,15	4,0-5,0	0,15	—	0,25	0,10	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5083	EN AW-Al Mg 1,5Mn0,7	0,40	0,40	0,10	0,40-1,0	4,0-4,9	0,05-0,25	—	0,25	0,15	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5086	EN AW-Al Mg 4	0,40	0,50	0,10	0,20-0,7	3,5-4,5	0,05-0,25	—	0,25	0,15	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5087	EN AW-Al Mg 4,5Mn2Zr	0,25	0,40	0,05	0,7-1,1	4,5-5,2	0,05-0,25	—	0,25	0,16	—	—	—	0,10-0,20 Zrc	0,05	0,15
EN AW-5088	EN AW-Al Mg 5Mn0,4	0,20	0,10-0,35	0,25	0,20-0,50	4,7-5,5	0,15	—	0,20-0,40	—	—	—	—	0,15 Zr	0,05	0,15
EN AW-5110	EN AW-Al Mg 9,85Mg0,5	0,08	0,08	—	0,03	0,30-0,6	—	—	0,05	0,02	—	—	—	—	0,02	—
EN AW-5119	EN AW-Al Mg 5(A)	0,25	0,40	0,05	0,20-0,6	4,5-5,6	0,30	—	0,20	0,15	—	—	—	0,20-0,6 Mn + Cr	0,05	0,15
EN AW-5119A	EN AW-Al Mg 5(B)	0,25	0,40	0,05	0,20-0,6	4,5-5,6	0,30	—	0,20	0,15	—	—	—	0,20-0,6 Mn + Cr	0,05	0,15
EN AW-5149	EN AW-Al Mg 2Mn0,8(A)	0,25	0,40	0,05	0,50-1,1	1,6-2,5	0,30	—	0,20	0,15	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5154A	EN AW-Al Mg 3,5(A)	0,50	0,50	0,10	0,50	3,1-3,9	0,25	—	0,20	0,20	—	—	—	0,10-0,50 Mn + Cr	0,05	0,15
EN AW-5154B	EN AW-Al Mg 3,5Mn0,3	0,35	0,45	0,05	0,15-0,45	3,2-3,8	0,10	0,01	0,15	0,15	—	—	—	—	0,05	0,15
EN AW-5182	EN AW-Al Mg 4,5Mn0,4	0,20	0,35	0,15	0,20-0,50	4,0-5,0	0,10	—	0,25	0,10	—	—	—	0,20-0,6 Mn + Cr	0,05	0,15
EN AW-5183	EN AW-Al Mg 4,5Mn0,7(A)	0,40	0,40	0,10	0,50-1,0	0,50-1,0	0,05-0,25	—	0,25	0,15	—	—	—	c	0,05	0,15

Tab. 17.7: Registrierte Al Mg Knetlegierungen nach EN 573-3

17.3 Nichthaushärtbare Legierungen (Mischkristallhärtung und Härtung durch Versetzungen)

Fast alle Werkstoffe auf der Basis Aluminium sind keine homogenen Mischkristalle, sondern bilden bei Raumtemperatur einen fast reinen Alu-Mischkristall, während die übrigen Legierungselemente zu einer zweiten Phase ausgeschieden werden. Schon das technische Rein-Aluminium mit 99.5% Al enthält Fe und Si, die in Verbindung als zweite Phase vorliegen. Die Löslichkeit verschiedener Legierungselemente in Aluminium in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Fig. 17.6.

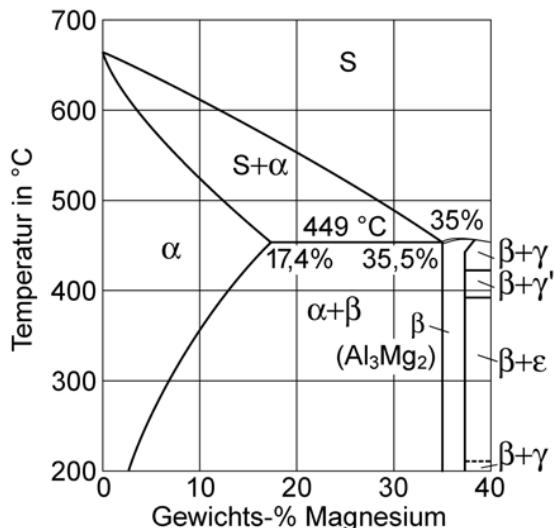


Fig. 17.5: Zustandsdiagramm Aluminium-Magnesium, Ausschnitt

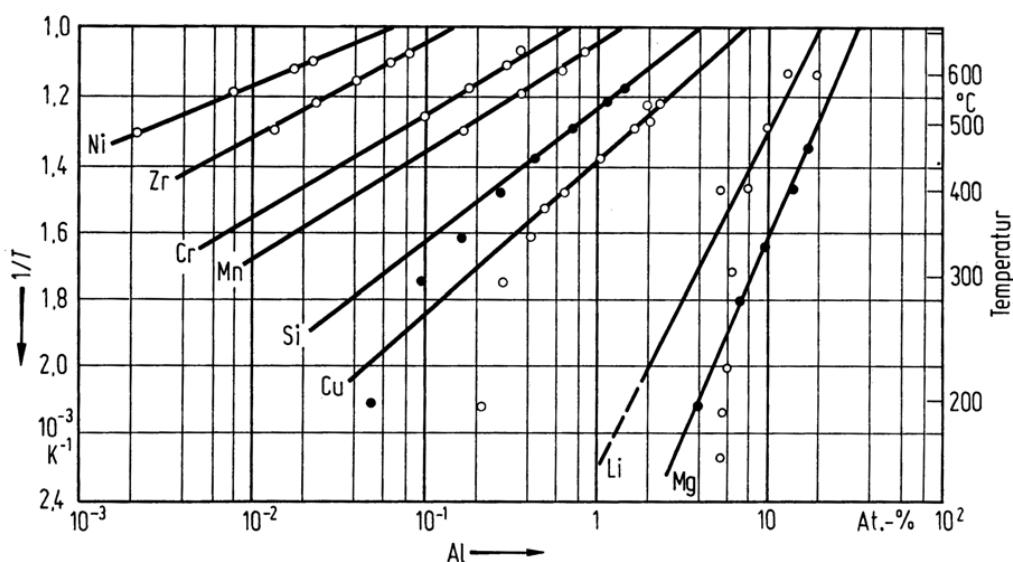


Fig. 17.6: Zustandsdiagramm Aluminium-Magnesium, Ausschnitt

Nur in AlMg-Legierungen wird die *Mischkristallhärtung* nennenswert ausgenutzt; sie zeigen bis 5% Mg keine Ausscheidung. Die bei höheren Gehalten entstehenden Ausscheidungen haben allerdings keine Festigkeitssteigerungen zur Folge. Durch zusätzliches Lösen von etwa 1% Mn kann die Festigkeit noch weiter gesteigert werden (vgl. Fig. 17.7). Die Zustände "hart" und "halbhart" werden durch unterschiedliche Kaltverformungsgrade (Versetzungshärte) eingestellt. Hartes Blech ist bis zu 90% verformt. Beim Zustand halbhart werden die Bleche nach der Glühung 10 – 30% abgewalzt, für den viertelharten Zustand wird weniger als 10% verformt. Man kann diesen Zustand auch durch Entfestigen (Erholungsglühen, H₂x) von hartem Material erreichen. Eine wichtige Rolle in der Tieftemperaturtechnik spielt die AlMgCr-Legierung. Interessant bei dieser Legierung ist die grosse Zunahme der Zugfestigkeit, der Streckgrenze und vor allem der *Bruchdehnung* mit sinkender Temperatur (Fig. 17.8). Tab. 17.8 zeigt eine Auswahl nicht aushärtbarer Legierungen, deren Lieferform und Anwendungsbereiche.

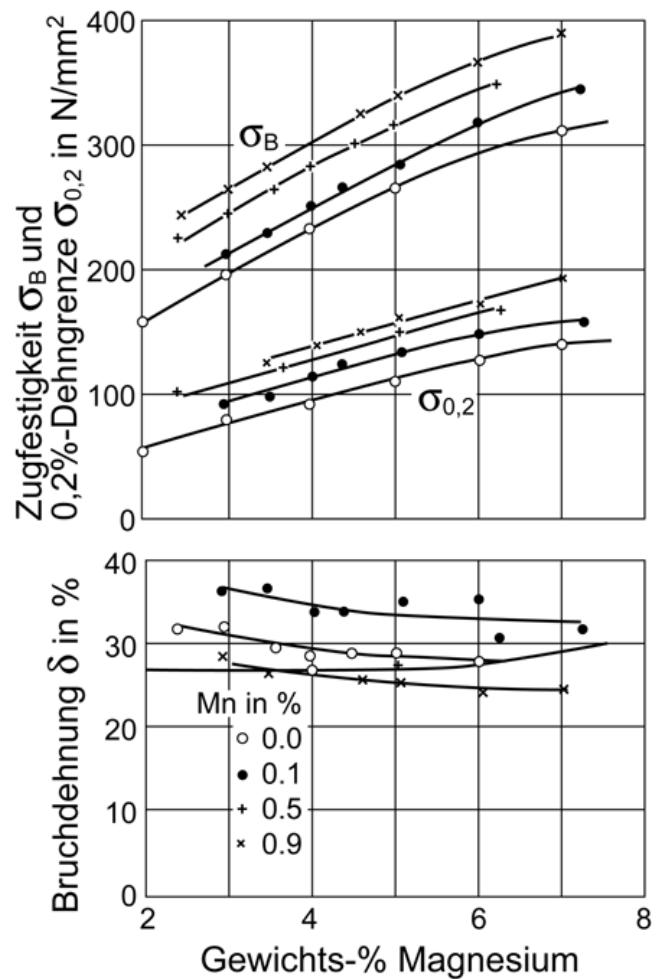


Fig. 17.7: Festigkeit und Bruchdehnung von Al-Mg-Mn-Legierungen

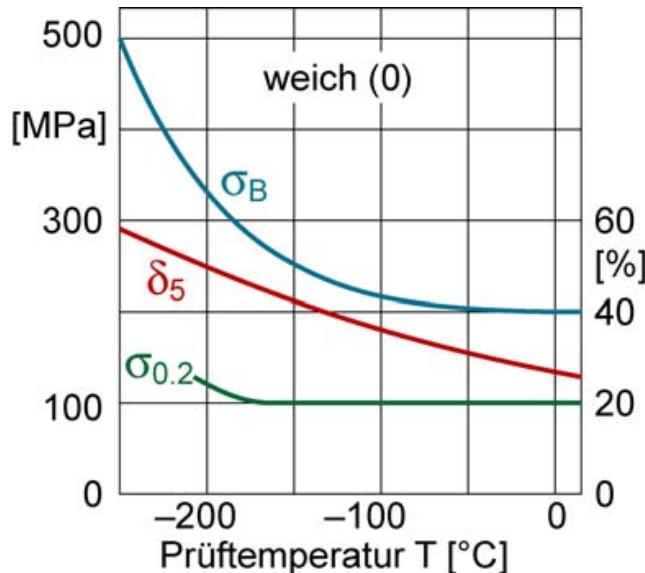


Fig. 17.8: Tieftemperatureigenschaften von AlMg 2.5 Cr 0.25

Werkstoff Werkstoffnummer ¹⁾ (Kurzname)	Zustand ²⁾	Zugfestig- keit R_m N/mm ²	Lieferform	Eigenschaften	Verwendung
EN AW-3103 H14 (EN AW-Al Mn1 H14)	kaltverfestigt – ½hart	130 ... 180	Bleche, Bänder, Folien Drähte, Press- und Zieh- produkte ³⁾	Hohe Korrosions- beständigkeit, gut umform- und schweissbar.	Bedachungen, Verschalungen, Behälterbau, Tiefzieharbeiten, Biegearbeiten, Wärmetauscher
EN AW-3103 H24 (EN AW-Al Mn1 H24)	kaltverfestigt und rückgeglüht – ½hart	140 ... 180			
EN AW-3103 H18 (EN AW-Al Mn1 H18)	kaltverfestigt – ¾hart (voll durchgehärtet)	min. 160			
EN AW-5454 O (EN AW-Al Mg3Mn O)	weichgeglüht	215 ... 275	Bleche, Bänder, Press- und Zieh- produkte ³⁾	Hohe Korrosions- beständigkeit, hohe Festigkeit, gut umform- und schweissbar.	Schweiss- konstruktionen, Apparate-, Fahrzeug- und Schiffbau,
EN AW-5454 H22 (EN AW-Al Mg3Mn H22)	kaltverfestigt und rückgeglüht – ¼hart	250 ... 305			Tieftemperatur- Anwendungen
EN AW-5454 H24 (EN AW-Al Mg3Mn H24)	kaltverfestigt und rückgeglüht – ½hart	270 ... 325			
EN AW-5083 O (EN AW-Al Mg4.5Mn0.7 O)	weichgeglüht	min. 255	Bleche, Bänder, Schmiede- Stücke		Schweiss- konstruktionen,
EN AW-5083 H22 (EN AW-Al Mg4.5Mn0.7 H22)	kaltverfestigt und rückgeglüht – ¼hart	305 ... 380		Hohe Festigkeit, hohe Korrosions- beständigkeit.	Apparate-, Behäl- ter-, Fahrzeug- und Schiffbau,
EN AW-5083 H24 (EN AW-Al Mg4.5 Mn0.7 H24)	kaltverfestigt und rückgeglüht – ½hart	290 ... 400	Press- und Zieh- produkte ³⁾	gut schweissbar.	Tieftemperatur- Anwendungen
EN AW-5083 H112 (EN AW-Al Mg4.5 Mn0.7 H112)	warmgeformt oder begrenzt kaltgeformt	min. 260			Druckgefässe

Tab. 17.8: Auswahl nicht aushärtbarer Legierungen

17.4 Aushärtbare Legierungen

Bei Aluminiumlegierungen ist die Ausscheidungshärtung oder Aushärtung die wichtigste Form der Festigkeitssteigerung.

**Lösungs-
glühen,
Warm- u.
Kalt-
auslagern,
Rückbildung**

Die dazu erforderliche Wärmebehandlung (vgl. Kapitel 14) umfasst eine *Lösungsglühung* in Verbindung mit einer *raschen Abkühlung* zur Erzeugung eines übersättigten Mischkristalls. Anschliessend erfolgt die *Aushärtung* der Legierung während einer *Kalt- oder Warmauslagerung* (Fig. 17.9). Bei einer gegebenen Legierung erkennt man den Temperaturbereich für eine Lösungsglühung aus dem Zustandsdiagramm (Fig. 17.9 links).

Alle in Fig. 17.6 und Fig. 17.10 aufgeführten Legierungsmetalle oder Metallpaare bilden Ausscheidungen, ob diese allerdings zu Festigkeitssteigerungen führen hängt von der Art der entstehenden Ausscheidungen ab. Die Aushärtungseffekte bei den üblichen Al-Si-, Al-Mg- und Al-Zn-Legierungen sind relativ schwach.

Die Gleichgewichtsphasen Al_2Cu , MgSi_2 und Mg_2Zn sind in den Legierungssystemen nie für die Festigkeitssteigerungen verantwortlich. Die Ausscheidungshärtung beruht vielmehr auf metastabilen Phasen, die sich durch eine höhere Kohärenz mit dem Aluminiumgitter auszeichnen. Dies ermöglicht homogene Keimbildung und demnach feinst verteilte Ausscheidungen mit Teilchendurchmessern von ca. 3 nm und Teilchenabständen von weniger als 10 nm, wie sie für eine Aufhärtung gebraucht werden.

Durch Auslagern bei Raumtemperatur bilden sich kohärente kupferreiche plattenförmige Bereiche. Bei Warmauslagerung (ca. 200°) bilden sich teilkohärente Teilchen, die Al- und Cu-Atome in geordneter Reihenfolge enthalten, die zu stärkerer Aufhärtung führen als bei Raumtemperatur.

Sonstige aushärtbare Aluminiumlegierungen folgen der Plusminus-Regel, sie beruhen auf Systemen, bei denen das eine Atom kleiner ist als Aluminium (Cu, Si, Zn), das andere grösser (Mg, Li), womit die Überstrukturbildung gefördert wird. Demnach sind Al-Cu-Mg-Legierungen diejenigen, mit denen die höchste Festigkeit (700 MPa) erreicht wird. Die mechanischen Eigenschaften einiger der *Plusminus-Regel* folgender Legierungen zeigt Tab. 17.9.

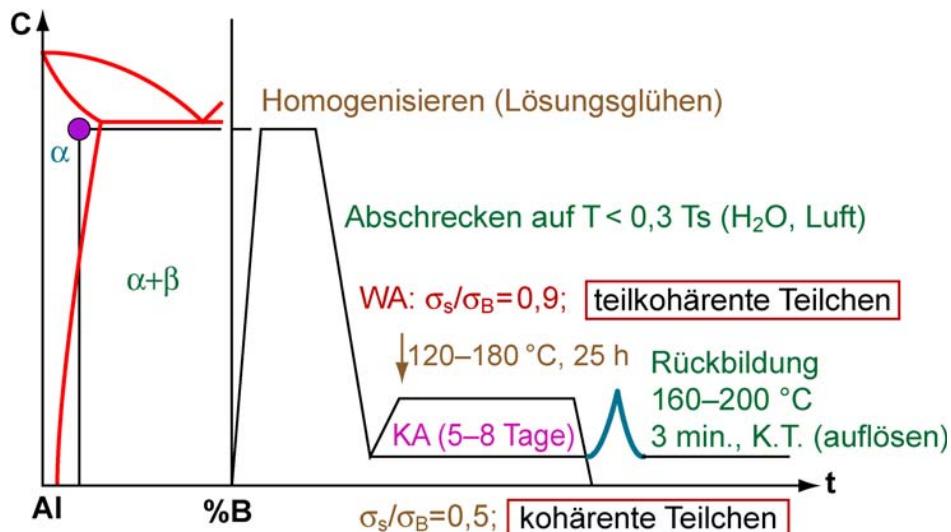


Fig. 17.9: Wärmebehandlung von Al-Legierungen

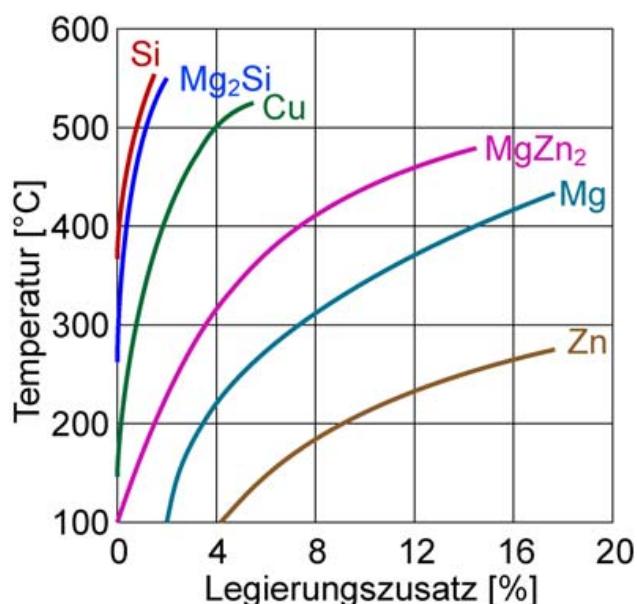


Fig. 17.10: Löslichkeit von Legierungszusätzen im Aluminium in Abhängigkeit von der Temperatur. Rechts von jeder Kurve liegt der "heterogene" Bereich, und links von jeder Kurve liegt der "homogene" Bereich, innerhalb dessen der in Frage kommende Legierungszusatz in Aluminium gelöst ist.

Die Auslagerung vergrößert sowohl die Streckgrenze als auch die Zugfestigkeit. Beim Warmauslagern überwiegt die Beeinflussung der Streckgrenze. Warmausgelagerte Alu-Legierungen sind spröder als kaltausgelagerte.

Werkstoffnummer ¹⁾ (Kurzname)	Werkstoff Zustand ²⁾	Zugfestigkeit R_m N/mm ²	Lieferform	Eigenschaften	Verwendung
EN AW-6060 T4 (EN AW-Al MgSi T4)	lösungsgeglüht und kaltausgelagert	min. 140	Drähte, Press- und Zieh- produkte ³⁾	Hohe Korrosionsbeständigkeit, anodische Oxidation. ⁵⁾	Architektur, Metallbau, Wärmetauscher
EN AW-6060 T6 (EN AW-Al MgSi 6)	lösungsgeglüht und warmausgelagert	min. 240			
EN AW-6082 O (EN AW-Al Si1MgMn O)	weichgeglüht	95 ... 155	Bleche, Bänder, Drähte, Schmiedestücke Press- und Zieh- produkte ³⁾	Gut zerspanbar auf Automaten, gut umform- und schweißbar.	Fahrzeugbau, Tragkonstruktionen für Hochbau, Flugzeugbau
EN AW-6082 T4 (EN AW-Al Si1MgMn T4)	lösungsgeglüht und kaltausgelagert	min. 205			
EN AW-6082 T6 (EN AW-Al Si1MgMn T6)	lösungsgeglüht und warmausgelagert	min. 290	Press- und Zieh- produkte ³⁾	Hohe Festigkeit, In weichem Zustand gut umformbar.	Flugzeug-, Maschinen- und Fahrzeugbau, hochbeanspruchte Schmiedestücke
EN AW-2024 O (EN AW-Al Cu4Mg1 O)	weichgeglüht	max. 220			
EN AW-2024 T4 (EN AW-Al Cu4Mg1 T4)	lösungsgeglüht und kaltausgelagert	min. 420	6)	Hohe Festigkeit, gut schweißbar.	Schweißbaugruppen, Fahrzeugbau
EN AW-7020 T6 (EN AW-Al Zn4.5Mg1 T6)	lösungsgeglüht und warmausgelagert	min. 350			

Tab. 17.9: Auswahl aushärtbarer Legierungen

Durchführung der Aushärtung

Lösungsglühen

Lösungsglühen Nach dem Lösungsglühen soll das Gefüge einheitlich sein. z.B. nur aus α -MK bestehen.

Die Lösungsglühtemperatur ist vom Legierungstyp und von der Löslichkeit des aushärtenden Bestandteiles abhängig. Sie muss im allgemeinen auf $+10^\circ\text{C}$ und bei einigen Legierungen sogar auf $+5^\circ\text{C}$ genau eingehalten werden. Legierungen, die nur um wenige Grade überhitzt worden sind, weisen sogenannte Verbrennungen, d.h. *Ausschwitzungen* auf, die zu einem katastrophalen *Abfall der Festigkeit* führen und das Material wertlos machen.

Eine zu tiefe Temperatur ergibt ein unvollständiges Inlösunggehen der aushärtenden Bestandteile und hat ebenfalls verminderte Festigkeiten zur Folge. Einzig die Legierung Al-Zn-Mg 1 lässt sich ohne Beeinträchtigung in einem ziemlich weiten Temperaturbereich (350 – 500°C) lösungsglühen. Für das Inlösunggehen der Legierungselemente sind in der Regel nur kurze Zeiten in der Größenordnung von 10 bis 20 Sekunden notwendig. In der Praxis beträgt die Lösungsglühdauer etwa 1/2 Stunde. Da das Material meistens gleichzeitig rekristallisiert, soll das Aufheizen möglichst rasch erfolgen, damit feines Korn entsteht.

Abschrecken

Abschrecken Von der Lösungsglühtemperatur wird *abgeschreckt*. Dadurch wird die Ausscheidung der zweiten Phase unterdrückt. Die Härte ist gegenüber dem weichgeglühten Zustand höher. Das Abschrecken geschieht meist durch Eintauchen in kaltes Wasser; bei den niedrig legierten Al-MgSi 0.5-Legierung sowie bei den Al-ZnMg-Legierungen genügt Abkühlen im Luftstrom. Wichtig ist besonders bei Al-CuMg und Al-MgSi 1 eine möglichst rasche Überführung des Glühgutes vom Glühofen in das Abschreckbad. Jede Verzögerung, auch "Vorkühlzeit" genannt, beeinflusst die Festigkeitswerte des ausgehärteten Materials ungünstig. Auch in dieser Beziehung ist Al-ZnMg 1 relativ unempfindlich.

Kaltauslagern (Kaltaushärteten)

Kaltauslagern An das Abschrecken schliesst sich das *Kaltauslagern* an. Nach einer kurzen *Inkubationszeit* (Sekunden bis Minuten) beginnt die Kaltaushärtung. Das typische Verhältnis Streckgrenze zu Zugfestigkeit (Festigkeitsverhältnis) nach dem Kaltauslagern beträgt:

$$\left(\frac{\sigma_S}{\sigma_B} \sim 0, 5 \right) \quad (17.1)$$

Die Kaltauslagerung von Al-CuMg-Legierungen nimmt normalerweise 5 bis 8 Tage bei Raumtemperatur in Anspruch, wobei rund 90% der maximal erreichbaren Festigkeit innerhalb von 24 Stunden erreicht werden.

Rückbildung Durch kurzzeitiges Erwärmen eines kaltausgehärteten Werkstückes verteilt sich innerhalb weniger Minuten die entmischtete Atomsorte. Bei Raumtemperatur kommt es wieder zu einer Kaltaushärtung (Al-Cu 4 Mg 1.5 und Al-ZnMg 1). Der Werkstoff kann im ausgehärteten Zustand beliebig lange gelagert werden. Vor der Verarbeitung wird das Halbzeug einem Wärmestoss unterworfen, indem es kurze Zeit, d.h. während maximal 1 bis 5 Minuten, auf 150 bis 200°C erwärmt wird.

Warmauslagern (Warmaushärteten)

Warmauslagern Durch Auslagern bei höheren Temperaturen über 150°C kommt es zur Ausscheidung einer stabilen Phase; der Härtewert steigt dabei meist noch über denjenigen des kaltausgehärteten Zustandes. Durch Warmauslagern werden Verhältnisse von Streckgrenze zu Zugfestigkeit von

$$\left(\frac{\sigma_S}{\sigma_B} \sim 0, 9 \right) \quad (17.2)$$

erreicht.

Auch bei warmaushärtbaren Werkstoffen wie Al-MgSi1 findet bereits bei Raumtemperatur eine submikroskopische Ausscheidung von Legierungsbestandteilen statt, welche die spätere Warmaushärtung jedoch *ungünstig* beeinflusst. Die Warmaushärtung muss daher *sofort* nach dem Abschrecken beginnen, wenn Festigkeitseinbussen vermieden werden sollen. Al-MgSi 1 wird in der Praxis bei 155 bis 165°C 14 Stunden warmgehärtet. Bei längerer Dauer oder höherer Temperatur sinken die Festigkeitswerte wieder ab. Die Überhärtung kommt bereits bei 175°C deutlich zum Ausdruck (*Ostwaldreifung*).

Die Al-Zn-Mg-Legierungen können bei Raumtemperatur kalt ausgehärtet werden, wobei die Höchstwerte der Festigkeit erst nach drei Monaten erhalten werden. Man kann aber auch eine Warmaushärtung in Form einer sogenannten Zweistufenauslagerung vornehmen, indem zuerst 8 Stunden bei 95 +5°C und anschliessend 16 Stunden bei 145 +5°C ausgehärtet wird. Man erzielt auf diese Weise die günstigste Ausscheidungsform der Zwischenphase, die zu den höchsten Festigkeitswerten bei gleichzeitig guter Beständigkeit gegenüber *Spannungsrisskorrosion* führt.

Überhärten

Überhärten

Durch zu langes Auslagern bei hohen Temperaturen setzt die Ostwaldreifung (Abnahme der Teilchenzahl) ein, und es kommt zu einem starken Härteabfall.

Fig. 17.11 zeigt im Überblick die genannten Effekte anhand der Legierung EN AW-AlCu4Mg2.

- Mit wachsender Temperatur wird die Auslagerung beschleunigt
- Überhärtung
- Kaltauslagern lässt die Bruchdehnung nahezu unverändert
- Warmauslagerung führt zur Verringerung der Bruchdehnung
- Warmauslagerung steigert vor allem die Streckgrenze
- Zu lange Warmauslagerung führt zur Überhärtung und Abnahme der Festigkeit durch Ostwaldreifung

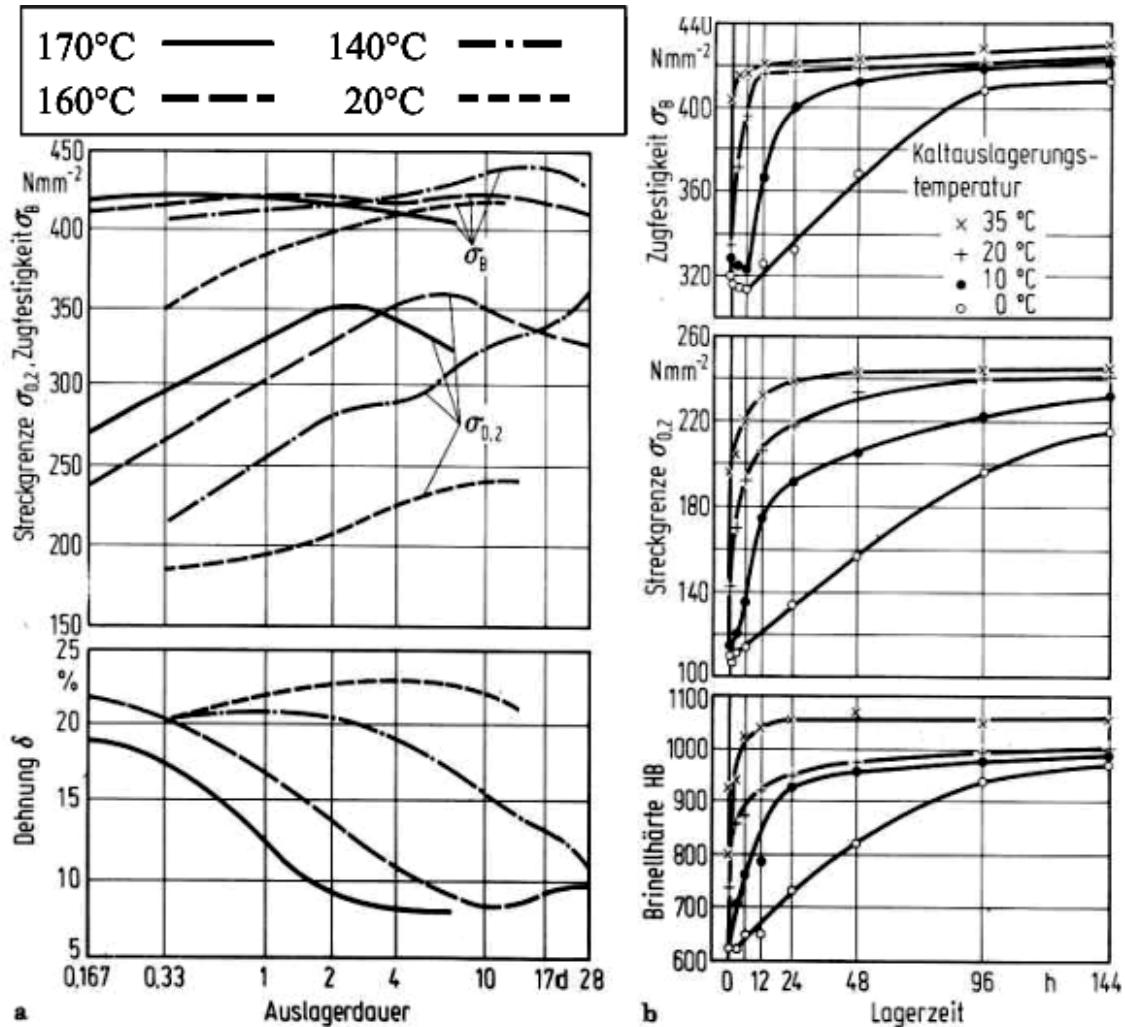


Fig. 17.11: Vergleich Warm- und Kaltauslagerung von EN AW-AlCu4Mg2 bei verschiedenen Temperaturen

17.5 Glühen von Al-Werkstoffen

Barren-Hochglühen

Die durch Stranggiessen erzeugten Barren und Bolzen werden vor der Weiterverarbeitung häufig einer Hochglühung unterworfen. Die Gussblöcke werden dabei längere Zeit (6–48 h) bei Temperaturen zwischen 450 und 630°C geglüht. Glühzeit und -temperatur sind werkstoffabhängig. Die geglühten Barren werden entweder an der Luft oder mit der Wasserbrause abgekühlt. Das Hochglühen hat den Zweck, *Kornseigerungen* und *Übersättigungen* im Gefüge abzubauen. Die plastische Umformbarkeit des Materials wird dadurch wesentlich verbessert.

Das Weichglühen

Das Weichglühen hat den Zweck, Werkstoffe, die durch *Kaltverformung* oder *thermische Aushärtung* verfestigt wurden, wieder in einen leichter verformbaren Zustand zurückzuführen. Aluminiumwerkstoffe werden je nach Legierungszusammensetzung 1/2 bis 2 Stunden bei 300–500°C weichgeglüht und anschliessend an der Luft oder im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Aushärtbare Legierungen müssen bis 250°C langsamer (12–14 h) abgekühlt werden, damit eine Abschreckwirkung und die daraus folgende Aushärtung vermieden wird.

17.6 Aluminiumgusslegierungen

Die Gusslegierungen enthalten im allgemeinen höhere Gehalte an Legierungselementen als Knetlegierungen (z.B. Si bis 13.5%). Die wichtigsten Gusslegierungen sind:

- Al-Si
- Al-Mg
- Al-Cu
- Al-Zn-Mg
- Al-Cu-Mg

Al-Si-Gusslegierungen (G-AlSi...)

Das Zweistoffsysteem Al–Si ist ein eutektisches System (Fig. 17.12). Al-Si-Legierungen sind gut giessbar (Fig. 17.13). Das Gefüge des Eutektikums besteht aus grossen, ungleichmässig verteilten spießförmigen Siliziumkristallen im Aluminium.

- Legierungsbestandteile: 5.3 - 12.3% Si; 0 - 0.7% Mg; 0.3% Mn
- Eigenschaften: Sehr gut vergiessbar bei mittleren bis hohen Festigkeitswerten. Bei geringer Zugabe von Mg ist die Legierung aushärtbar

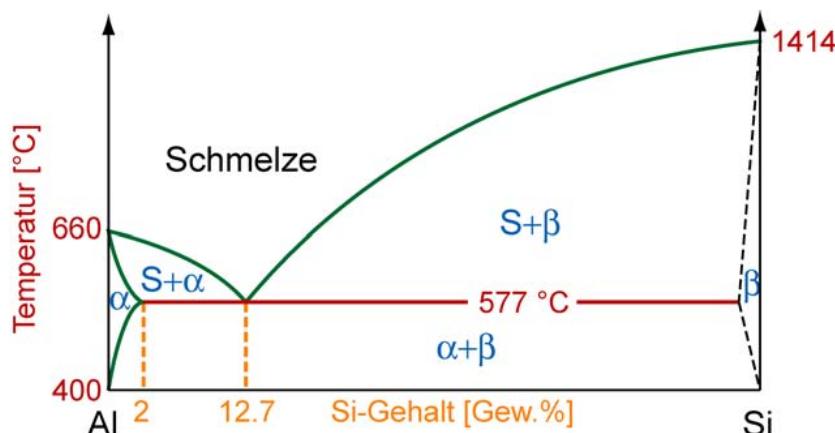


Fig. 17.12: Zustandsschaubild Aluminium-Silizium

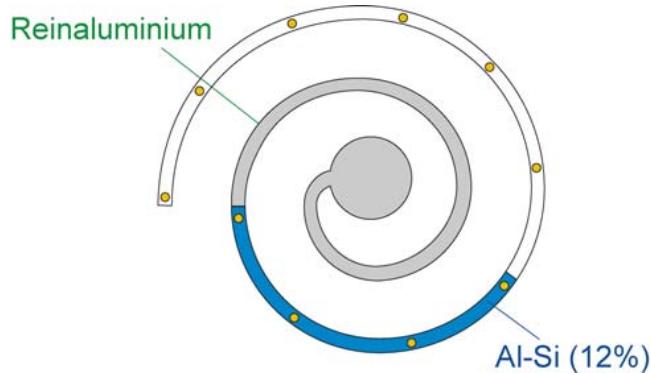


Fig. 17.13: Formfüllungsvermögen von Al-Si-Legierungen und Reinaluminium im Vergleich in der Giessspirale

Impfen mit Na und Sr

Im Kokillenguss erstarrt das Eutektikum wegen der grossen Unterkühlung feinkörnig, im Sandguss dagegen mit grossen Si-Nadeln. Deswegen werden G-Al-Si-Legierungen veredelt. Dazu wird 20 Minuten vor dem Abgiessen etwas in Al-Folien verpacktes Na oder Sr (Strontium) in die Schmelze gebracht, wo es die Phasenumwandlung verzögert. Aus diesem Grunde kommt es auch beim Sandguss zu einer Unterkühlung und zu einer Verschiebung der eutektischen Ungleichgewichtszusammensetzung zu grösseren Si-Gehalten (Fig. 17.14). Durch die Unterkühlung wird die Anzahl der Keime vergrößert und durch die Verschiebung des Eutektikums primäre Al-Kristalle statt Si-Kristallen erzwungen. Während Na nur kurzzeitig wirkt, ergibt Sr eine Dauerveredelung.

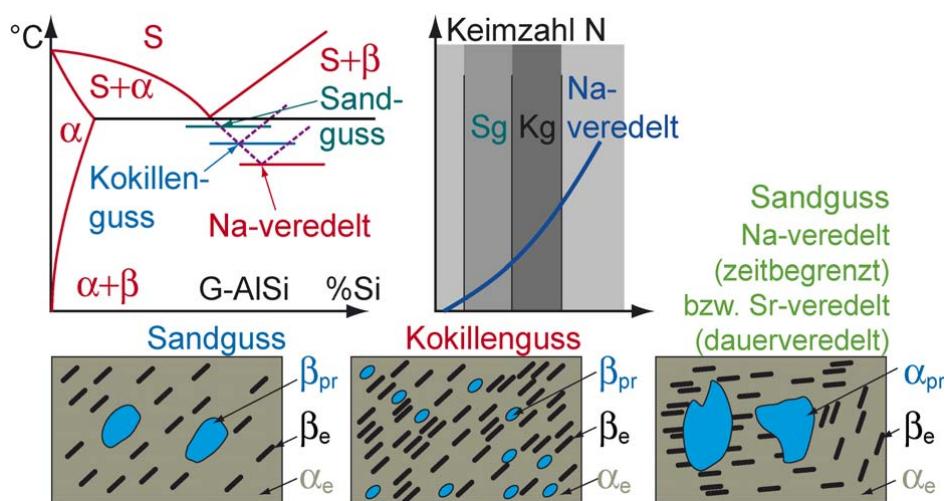


Fig. 17.14: Gussgefüge von Al-Si mit und ohne Veredelung

Eine Auswahl von Al-Gusslegierungen zeigt Tab. 17.11. Erkennbar ist, dass aufgrund der höheren Abkühlgeschwindigkeit die Festigkeit des Kokillengusses höher ist als die des Sandgusses.

Werkstoff ¹⁾ Werkstoff- nummer (Kurzname)	Gießart ²⁾	Aushärtbar	Zustand	Richtwerte bei Zustand		Bruchdehnung ³⁾	Eignung für			Verwendung
				Zugfestigkeit R_m ³⁾ N/mm ²	dekorative ⁴⁾ anodische Oxidation		Schweißen ⁵⁾	Zerspanen ⁴⁾	Korrosions- beständigkeit ⁴⁾	
EN AC-21100 (EN AC-AlCu4Ti)	S	ja	Voll ausgehärtet	300 ... 360	A	C	D	A	D	Hochbeanspruchte Teile für Maschinen-, Apparate-, Fahr- und Flugzeugbau
	K			330 ... 390						
EN AC-46200 (EN AC-AISi8Cu3)	D	nein	Gusszustand	240 ... 300	C	E	B	B	D	Allg. Apparate- und Maschinenbau ohne besondere Ansprüche. Kontakt mit Lebens- mitteln vermeiden
	S			150 ... 210						
	K			170 ... 230						
EN AC-43100 (EN AC- AISi10Mg(b))	S	ja	Gusszustand	150 ... 210	C	E	A	B	B	Allg. Maschinen- und Apparatebau. Stromversorgung und Fahrzeugbau mit statischer Beanspruchung
	K			180 ... 240						
EN AC-43300 (EN AC-AISi9Mg)	S	ja	Voll ausgehärtet	230 ... 290	A	E	A	B	B	Statisch und dynamisch hochbeanspruchte Teile, auch von kom- plizierter Gestalt, für Maschinen- und Apparatebau
	K			290 ... 350						
EN AC-47000 (EN AC- AISi12(Cu))	S	nein	Gusszustand	150 ... 210	C	E	A	C	C	Apparate- und Maschinenbau
	K			170 ... 230						

Fig. 17.15: Auswahl von Al-Gusslegierungen, deren Eigenschaften bei Sand- und Kokillenguss. A = ausgezeichnet, B = gut, C = annehmbar, D = unzureichend, E = nicht empfehlenswert

17.7 Korrosionsverhalten von Aluminium

Oxidschicht An sich müsste Al aufgrund seines unedlen elektrochemischen Potentials mit Wasser oder wässrigen Lösungen heftig reagieren. Dies wird aber durch die Oxidschicht verhindert.

Natürlicher Korrosionsschutz

Der natürliche Korrosionsschutz ist die Oxidhaut. Sie entspricht ungefähr 25 Atomabständen ($0.01 \mu\text{m}$). Wird sie verletzt, so bildet sich schon nach Sekunden eine neue Oxidschicht mit $0.001 \mu\text{m}$ Dicke, $0.01 \mu\text{m}$ Dicke in 10 Tagen (siehe Fig. 17.15).

Die Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums hängt weitgehend von der Widerstandsfähigkeit und Regenerierbarkeit seiner Oxidschicht ab, die bei den aushärtbaren Al-Cu-Legierungen durch die Inhomogenität des Grundmaterials infolge der elektrochemisch edlen kupferreichen Zonen nicht gegeben ist. Die Cu-haltigen aushärtbaren Legierungen sind daher sehr *korrosionsanfällig*.

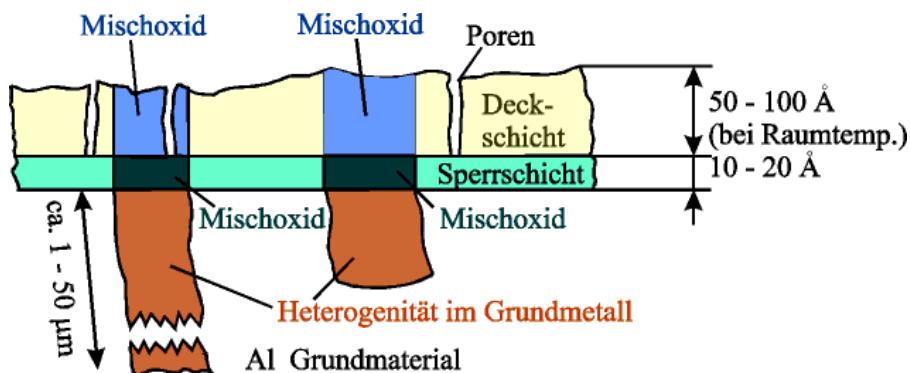


Fig. 17.16: Schematischer Aufbau einer natürlichen Oxidschicht, in feuchter Luft gewachsen (Zimmerluft).

Künstlicher Korrosionsschutz

Anodische Oxidation, Eloxieren Das zu oxidierende Aluminium wird an den positiven Pol einer Gleichstromquelle angeschlossen und in einen Schwefelsäureelektrolyten gehängt. Der durchfließende Strom erzeugt dabei eine farblose Oxidschicht, welche bis 1000-fach dicker ist als die natürliche (d.h. $10-20 \mu\text{m}$ dick). Zunächst ist die so entstandene Oxidschicht porös. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes sollten diese Poren auch noch geschlossen werden. Dies geschieht mittels eines Quellprozesses in kochendem Wasser (Verdichten, Sealing), oder durch korrosionsfeste Lacke. Ferner kann in die Poren Farbstoff eingelagert werden, welcher der anodisierten Oberfläche zusätzlich einen dekorativen Effekt verleiht. Beim *Hartanodisieren* werden Schichten um $100 \mu\text{m}$ erzeugt ($\text{HB} > 500$).

Kap. 18 Kupfer, Kupferlegierungen

18.0 Lernziel

1. Bedingung für das Auftreten der Wasserstoffkrankheit bei Rein-kupfer
2. Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Rekris-tallisationstemperatur bei legiertem Kupfer
3. Zusammenhang zwischen Kristallgitter und Warm- und Kaltum-formbarkeit bzw. Zerspanbarkeit bei Cu-Zn-Legierungen

18.1 Einleitung

Kupfer und Kupferlegierungen haben eine Reihe hervorragender Eigenschaften, die für ihre technische Anwendung von grosser Be-deutung sind. Dazu gehören die ausgezeichnete Leitfähigkeit von Wärme und Elektrizität, die hohe Korrosionsbeständigkeit sowie das günstige Reibverhalten und das bakterizide Verhalten.

Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 18.1 zusammengestellt.

Dichte	[g/cm ³]	8.9–8.96
Schmelztemperatur	[°C]	1083
Elastizitätsmodul	[MPa]	125000
Ausdehnungs-koeffizient	[10 ⁻⁶ /K]	17
elektr. Leitfähigkeit	[m/Ωmm ²]	35-58
Wärmeleitfähigkeit	[W/Km]	240-386
Zugfestigkeit ¹	[MPa]	200-360
Bruchdehnung ¹	[%]	2-45

¹ Mindestwerte nach DIN, abhängig vom Behandlungszustand

Tab. 18.1: Physikalische und technologische Eigenschaften von Kupfer

18.2 Kupfermetalle

Reinkupfer, Der Begriff Kupfermetalle umfasst sowohl *Reinkupfer* und *niedriglegiertes Kupfer*, als auch die vielfältigen *Kupferlegierungen*.

Legiertes Kupfer,

Kupferlegierungen

Kupfermetalle		
Reinkupfer (mit Spuren P, Li, Ca, B)	Legiertes Kupfer (mind. 99% Cu)	Kupferlegierungen (max. 99% Cu)

Reinkupfer

Leitfähigkeit

Leitfähigkeit Reines Kupfer besitzt nach Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit. Das Leitvermögen ist aber in hohem Masse vom Reinheitsgrad abhängig.

Im Gitter eingebaute Fremdatome bilden Störstellen im elektrischen Feld, wodurch die Leitfähigkeit vermindert wird. Besonders ungünstig wirken diejenigen Beimengungen, die im Kupfer löslich sind, wie Phosphor.

Phosphor, einer der wirksamsten Desoxidationszusätze, verringert bereits in geringsten Mengen die elektrische Leitfähigkeit sehr stark.

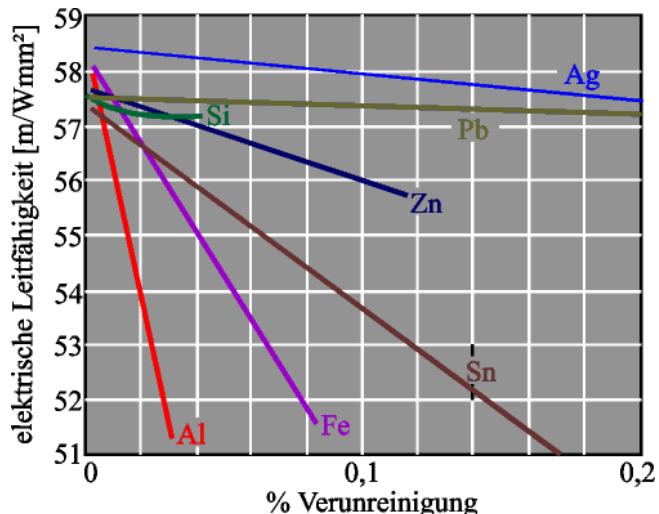


Fig. 18.1: Verminderung der Leitfähigkeit von Kupfer durch geringe Mengen anderer Atomarten

Wasserstoffkrankheit

Wasserstoff-krankheit Kupfer im flüssigen Zustand kann erhebliche Mengen Sauerstoff aufnehmen. Er scheidet sich beim Erstarren als Cu_2O an den Korngrenzen ab.

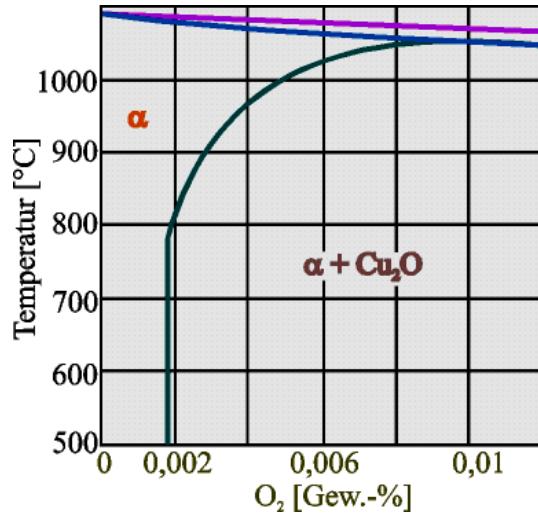
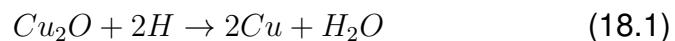


Fig. 18.2: Kupferseite des Zweistoffsystems Cu-O

Die technischen Kupfersorten enthalten gewöhnlich 0.01–0.04% Sauerstoff in Form von Cu_2O . Bei höheren Temperaturen ist atomarer Wasserstoff (z.B. aus Schweiß- oder Schutzgasen) in Kupfer in hohem Masse löslich und in der Lage, im Gitter zu diffundieren. Der Wasserstoff reagiert mit dem Sauerstoff von Cu_2O zu Wasserdampf:



Wasserstoffversprödung Der Wasserdampf kann nicht entweichen und es entstehen Dampfdrücke von einigen 1000 bar, die Poren und Trennungen erzeugen und das Gefüge auflockern. Bei leichter Verformung bricht das Kupfer interkristallin durch diese sogenannte *Wasserstoffversprödung*. Zur Vermeidung der Wasserstoffkrankheit kann ein Vakumschmelzverfahren eingesetzt oder es kann Phosphor legiert werden.

Legiertes Kupfer (>99% Cu)

Elemente zur Verbesserung der mechanischen Kennwerte

Ag: Silberhaltige Kupferlegierungen (Lake-Kupfer) weisen eine höhere Erweichungstemperatur (280–350°, normal 140–160°C) und bessere Kriechfestigkeit auf.

Be, Cr, Zr: Diese Legierungen sind aushärtbar und bei guter Leitfähigkeit und Verformbarkeit hinsichtlich der Zeitstandfestigkeit dem gewöhnlichen Kupfer überlegen (Schweißelektroden).

Cd: Kupfer-Kadmium-Legierungen mit 0.3–1.3% Cd zeichnen sich durch hohe Festigkeit unter statischer und dynamischer Beanspruchung aus (Elektroden).

Elemente zur Verbesserung der Zerspanbarkeit

Automaten-kupfer	Te:	Da Tellur im Kupfer äusserst schlecht löslich ist, wird es als Cu ₂ Te ausgeschieden, das einen kurzen Span bewirkt. Üblich sind Zusätze von 0.5% Te.
-------------------------	------------	--

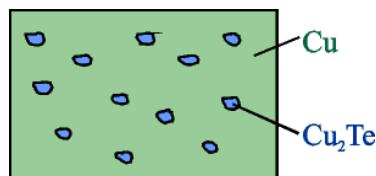


Fig. 18.3: Gefüge der Cu-Te-Legierung mit ausgeschiedenen intermetallischen Phasen

Pb:	Blei ist in Kupfer unlöslich; die feinverteilten Tröpfchen wirken als Spanbrecher. Die Legierung ist schlecht warmverformbar.
------------	---

Kupferlegierungen (Cu-Gehalt max. 99%)

Kupfer-Zink-Legierungen (Messing und Sondermessing)

α - und β -Messing Kupfer-Zink-Legierungen mit einem Kupfergehalt >50 Gew.% werden Messinge genannt.

In Fig. 18.4 ist der Messingteil des Cu-Zn-Diagramms dargestellt.

Während die α -Mischkristalle kubisch-flächenzentriert sind, weist die β -Phase ein kubisch raumzentriertes Gitter auf. Die β' -Phase ist die Ordnungsmodifikation von β .

α -Messing lässt sich gut kaltumformen, dagegen schlecht zerspanen. Mit zunehmendem Zinkgehalt nimmt sowohl die Streckgrenze als auch die Verfestigung $d\sigma/d\epsilon$ zu. Die Zunahme der Verfestigung ist auf eine Verringerung der Stapelfehlerenergie, d. h. auf die Verbreiterung der Stapelfehler zurückzuführen. Hartes Messing wird durch Härtung mittels Versetzungen hergestellt. Die Bruchdehnung erreicht bei etwa 30% Zink einen Höchstwert ($\delta_{10} > 60\%$).

β -Messing ist gut zerspanbar, aber schlecht kalt zu verformen. Eine Zugabe bis zu 3% Pb verbessert sehr stark die Zerspanbarkeit.

Automaten-messing

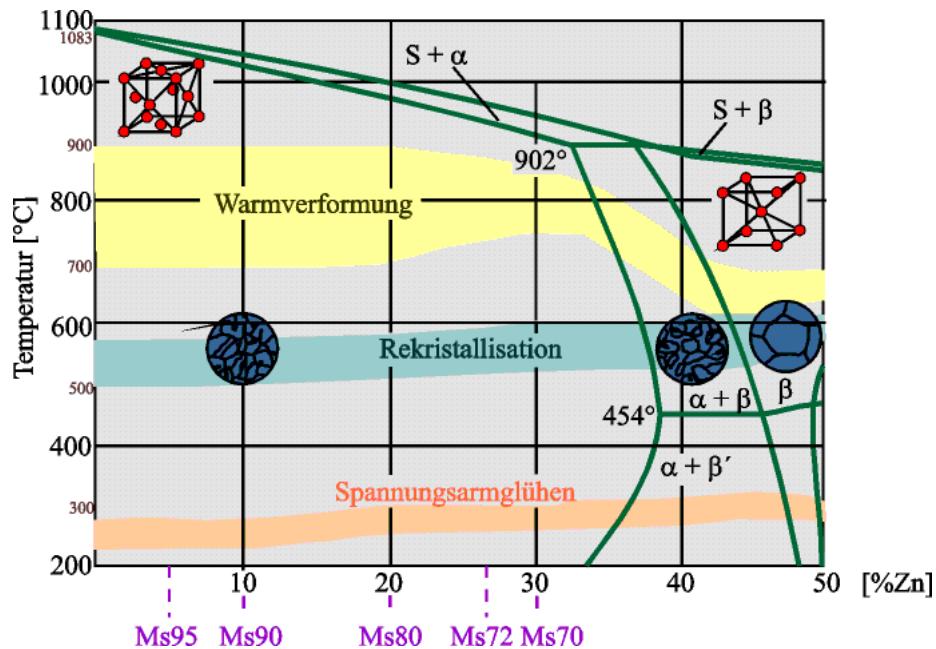


Fig. 18.4: Der Messingteil des Kupfer-Zink-Systems

Kupfer-Zink-Legierungen

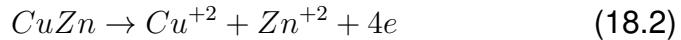
	$\sigma_{0.2}$ [MPa]		σ_B [MPa]		δ_5 [%]		Bem.
	weich	hart	weich	hart	weich	hart	
CuZn 28	80	340	300	440	45	10	1)
CuZn 40	140	400	340	490	30	8	2)
CuZn 40 Pb3	180	430	370	510	25	5	3)

- 1) Beste Legierung zum Kaltumformen (Tiefziehen)
- 2) Beste Legierung zum Warmumformen (Schmieden)
- 3) Beste Legierung für Zerspanung

Tab. 18.2: Kupfer-Zink-Legierungen

Die Korrosionsbeständigkeit der Cu-Zn-Legierungen ähnelt der des Kupfers. Bei $(\alpha+\beta)$ -Messingen ist jedoch in bestimmten Fällen eine Verschlechterung zu beobachten. Bei Legierungen mit mehr als 20% Zn kann eine Korrosion in Form der "Entzinkung" auftreten. Dabei wird nicht nur das Zink, sondern auch das Kupfer aufgelöst. Nach Auflösung des Messings wird allerdings das Cu aufgrund seines edleren Potentials in schwammiger Form wieder ausgeschieden, während

das Zn als Bestandteil eines Salzes in gelöster Form weggeführt wird.



Spannungs-riss-korrosion Ferner neigen Cu-Zn-Legierungen mit Zn-Gehalten über 15%, wenn sie unter Spannungen stehen, bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak zu *Spannungsrißkorrosion*. Dem kann durch vorgängiges *Entspannungsglühen* entgegengewirkt werden.

Kupfer-Zink-Legierungen mit Zusätzen (Sondermessinge)

Sondermessinge sind Mehrstofflegierungen auf der Basis Cu-Zn mit Zusätzen von Al, Sn, Si, Pb, Fe, Mn, Ni zwecks Verbesserung bestimmter Eigenschaften.

Kupfer-Nickel-Legierungen

Kornseigerung Kupfer und Nickel sind im flüssigen und festen Zustand völlig mischbar, d. h. bei Raumtemperatur besteht eine *lückenlose Mischkristallreihe*. Cu-Ni-Legierungen zeigen *Kornseigerungen* infolge des grossen Erstarrungsintervalls in Verbindung mit der Diffusionsträgheit des Nickels im Kupfer.

Mit steigendem Nickelgehalt wachsen Streckgrenze ($\sigma_S = 100\text{--}150$ MPa, durch Kaltverformen sogar auf 420 MPa) und die Korrosionsbeständigkeit. Die Bruchdehnung nimmt geringfügig ab. Die Kupfer-Nickel-Legierungen gehören zu den meerwasserbeständigsten Werkstoffen. Mangan erhöht die Warmfestigkeit (Heissdampfbronze) und durch Eisen wird die Seewasserbeständigkeit zusätzlich verbessert.

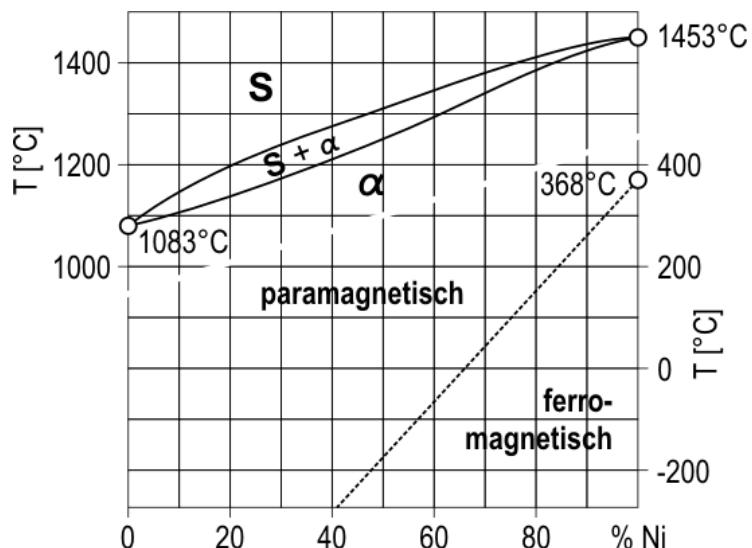


Fig. 18.5: Zustandsschaubild Kupfer-Nickel

Cu-Ni-Zn-Legierungen

Cu-Ni-Zn-Legierungen bezeichnet man als Neusilber. Sie spielen im Maschinenbau eine untergeordnete Rolle.

Cu-Sn-Legierungen (Zinnbronze, meist + 0,5% P)

Zinnbronzen besitzen technische Bedeutung wegen der günstigen Kombination von hoher Streckgrenze (weich bis 180 MPa, hart bis 520 MPa), hoher Duktilität (δ bis 50%) und guter Korrosionsbeständigkeit. Mit steigendem Sn-Gehalt nimmt die Streckgrenze zu, die Dehnung erreicht ihren Maximalwert bei 5%. Bei bestimmten Zusammensetzungen besitzen sie auch vorzügliche Federungs- und Gleiteigenschaften.

Infolge des grossen Erstarrungsintervalls neigen Cu-Sn-Legierungen zur Kristallseigerung (Zonenkristalle) und zu umgekehrter Blockseigerung (Zinngehalt an der Aussenwand der Gussstücke ist höher als im Innern).

Kupfer-Aluminium-Legierungen (Al-Bronzen)

Praktische Bedeutung haben Cu-Al-Legierungen bis 12% Al. Es treten entweder α , β oder $(\alpha+\beta)$ -Strukturen auf. Mit dem Aluminiumgehalt steigt die Streckgrenze bis auf 180 MPa (hart 480 MPa), fällt jedoch oberhalb 10% Aluminium mit dem Auftreten der spröden β -bzw. der noch spröderen

γ_2 -Phase rasch ab. Die Bruchdehnung steigt bis 5% Al an und nimmt nach Überschreiten eines Höchstwertes bei etwa 7.5% Al ($\delta_B > 60\%$) wieder ab.

Hervorzuheben ist vor allem die Korrosionsbeständigkeit gegen Seewasser und atmosphärische Einflüsse in Meereshöhe.

Auch gegen Verzunderung haben sich Cu-Al-Legierungen gut bewährt; so können Legierungen mit 6 bis 8% Al bis etwa 800°C als zunderbeständig angesehen werden.

Kap. 19 Nickel, Nickel-Legierungen

19.0 Lernziel

1. Zusammenhang zwischen Fe-Ni-Zustandsschaubild und Maraging-Stählen
2. Zusammenhang zwischen Ausdehnungskoeffizienten und Curietemperatur bzw. Magnetostriktion bei Fe-Ni-Legierungen
3. Diskussion der Kriechfestigkeit bei Superlegierungen auf Ni-Basis

19.1 Einleitung

Der Wert des Nickels beruht auf seinen besonderen *physikalischen und mechanischen Eigenschaften*, seiner guten Umformbarkeit (kfz-Gitter) und seiner grossen *Korrosionsbeständigkeit*. Die mechanischen Eigenschaften im weichgeglühten Zustand sind etwa die gleichen wie die von Baustahl ($\sigma_B = 385\text{--}525 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 105\text{--}210 \text{ MPa}$, $\delta_B = 40\text{--}55\%$) Nikkellegierungen werden als hochwarmfeste Werkstoffe eingesetzt.

19.2 Fe-Ni-Legierungen

Hysteresis zum Martensitaushärten Als magnetische Werkstoffe werden Legierungen des γ -Bereiches mit rund **30–80%** Nickel benutzt. Im Bereich zwischen 5 und 35% Ni treten irreversible Legierungen auf, die innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches bei gleicher Temperatur sowohl ein α -Gitter als auch ein γ -Gitter aufweisen können, je nachdem, ob man durch Erhitzen oder durch Abkühlen in dieses Gebiet gelangt. Diese Temperaturhysterese des Umwandlungsablaufes bildet die metallkundliche Grundlage für die *martensitaushärtbaren* Stähle.

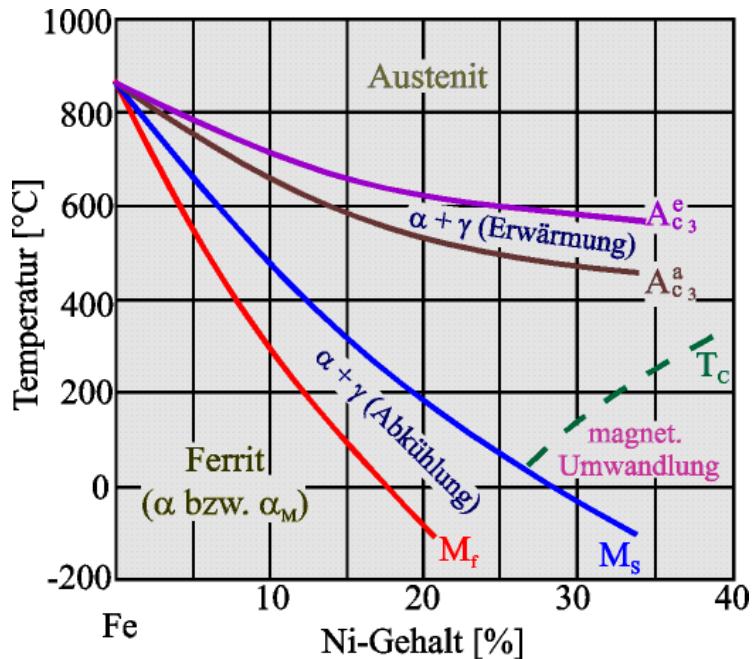
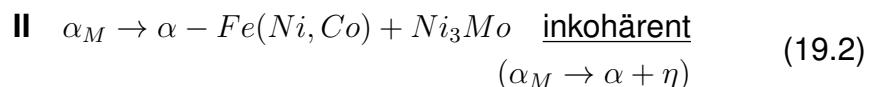
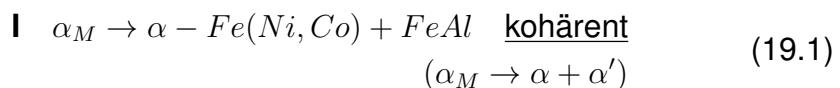


Fig. 19.1: Metastabiles Realzustandsdiagramm Fe-Ni

19.3 Maraging-Stähle

Grenzgleiten, Feingleiten

Ausgehend von fast reinem Eisen (0.02% C) erhält man durch Zulegieren von 15–20% Ni Mischkristallhärtung und die Voraussetzung für martensitische Umwandlung. Es entsteht nicht nur ein krz-Gitter, sondern als Folge der Scherung werden Versetzungen mit einer Dichte von etwa $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ in sehr gleichmässiger Verteilung gebildet. Ausserdem werden der Legierung die Elemente Al, Mi, Ti, Nb zugesetzt, die bewirken, dass sich im α -Fe Teilchen in feiner Verteilung ausscheiden. Beim Anlassen eines martensithärtenden Stahles laufen zwei Reaktionen parallel ab:



Während die α' -Teilchen zu grober Gleitverteilung führen würden, bewirken die η -Teilchen zusammen mit den Versetzungen eine gleichmässigere Verteilung der Gleitstufen. Es ist wahrscheinlich, dass deshalb diese Legierung hohe Festigkeit und Zähigkeit vereinigt.

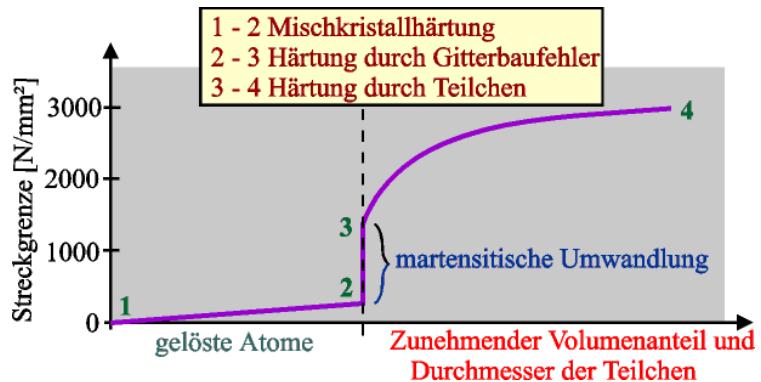


Fig. 19.2: Analyse der Streckgrenze einer Legierung mit Fe-Ni-Al-Ti

19.4 Werkstoffe mit kleinem Ausdehnungskoeffizienten

Die Fe-Ni-Legierungen ab 30% Ni gehören neben Reineisen, Fe-Si-, Fe-Co-Legierungen und den Ferriten zu den *weichmagnetischen* Werkstoffen. Diese spielen in der Elektrotechnik eine wichtige Rolle. Man kann das magnetische Verhalten auch dazu benutzen, um Legierungen mit bestimmten Ausdehnungskoeffizienten, mit temperaturabhängigem Elastizitätsmodul und guter Dämpfungsfähigkeit herzustellen.

Thermische Gitterschwingung und Magnetostriktion

Die kleinen Ausdehnungskoeffizienten der Nickel-Eisen-Legierungen mit 35–54% Ni werden auf das Zusammenwirken zweier Einflüsse zurückgeführt. Über einen grösseren Temperaturbereich wird die normale *Warmausdehnung* (thermische Gitterschwingungen) durch die *Magnetostriktion* (meist positiv) kompensiert. Mit steigendem Nickelgehalt nimmt der Magnetostriktionseffekt ab und die Curie-Temperatur zu (Fig. 19.3 und Fig 19.4).

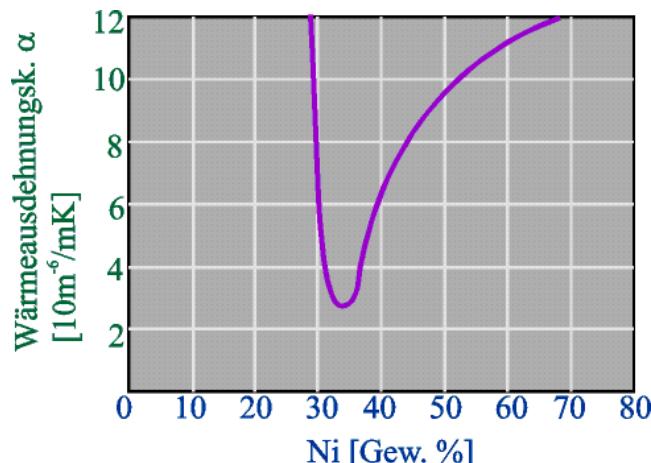


Fig. 19.3: Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient der Fe-Ni-Legierungen

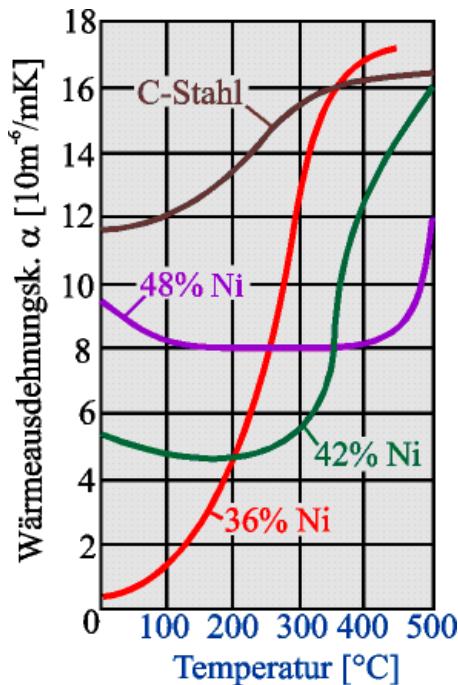


Fig. 19.4: Gegenüberstellung des Wärmeausdehnungskoeffizienten von gewöhnlichem C-Stahl und einiger Fe-Ni-Legierungen

Eine weitere Anwendung des Magnetostriktionseffektes finden wir bei den Werkstoffen mit *temperaturunabhängigem Elastizitätsmodul*.

Entsprechend dem Hookeschen Gesetz ist die Dehnung der Spannung proportional. Schon kleine *elastische* Beanspruchungen rufen 90°-Wandverschiebungen hervor, die wiederum eine Magnetostriktion zur Folge haben. Ist die Magnetostriktion positiv, so wird die Dehnung grösser, der E-Modul aber kleiner. Mit steigender Temperatur nimmt der E-Modul ab. Die in der Gesamtedehnung enthaltene Magnetostriktion nimmt aber bei Annäherung an die Curie-Temperatur stark ab. Liegt die Curie-Temperatur in der Nähe der Gebrauchstemperatur, so kann ein temperaturunabhängiger EModul eingestellt werden (Federmaterial für die Uhrenindustrie).

Fig. 19.5 zeigt den Verlauf der gesamten Längenausdehnung, für die thermische Ausdehnung und für die Magnetostriktion für eine Legierung mit $\alpha = 0$ in Abhängigkeit der Temperatur.

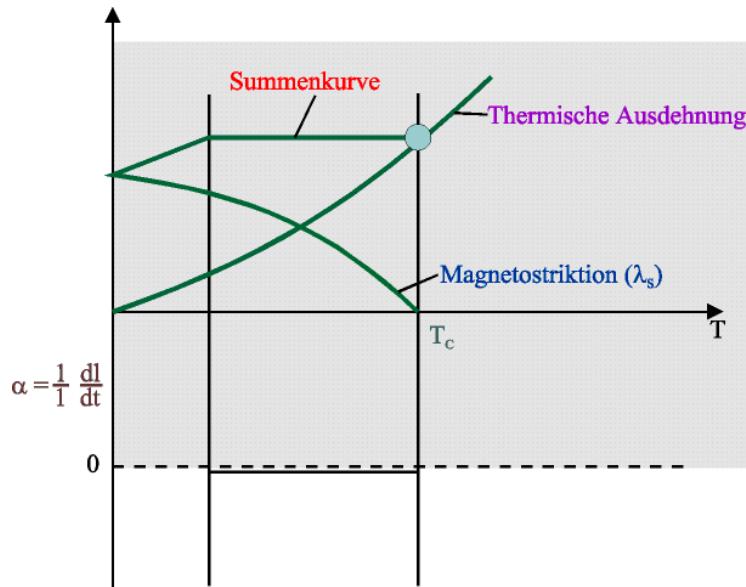
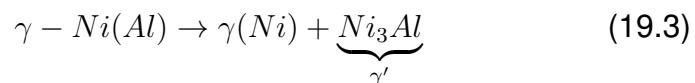


Fig. 19.5: Verlauf der Längenausdehnung bei $\alpha = 0$

19.5 Hochwarmfeste Nickellegierungen (Superlegierungen)

Auf der Basis von **NiCr 20** wurden Legierungen entwickelt, die auch bei Einsatztemperaturen von **800–1000°C** ihre Festigkeit bewahren. Sie sind sehr zunderbeständig, weil sie eine dichte Oxidschicht mit wenig Fehlstellen bilden (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO) und sehr kriechfest. Diese Nickel-Chrom-Legierungen werden ausgehärtet. Die Ausscheidungen sollen fein und stabil, die Stapelfehlerenergie niedrig, das Gefüge grobkörnig und Rekristallisationstemperatur hoch sein.

**Geordnete
Überstruktur**



Die Ausscheidungen beruhen auf der stabilen Phase Ni_3Al , die eine Überstruktur ist, das γ -Gitter ein wenig verzerrt und dabei die Legierung verfestigt. Die Ausscheidung ist kohärent und das Teilchenwachstum von γ' ist bei 800°C noch sehr gering. Noch grössere Härte kann man mit Zusätzen von Übergangselementen wie Ti, V, Mo, W erreicht werden. Die entstehenden Verbindungen sind metastabil. Infolge der grösseren Volumenunterschiede von γ und γ' (z.B. NiTi_3) wird die Härte durch stärkere örtliche Verzerrungen erhöht.

	NiCr20TiAl (ausgehärtet)
$\sigma_{0.2}$ [MPa]	700-800
σ_{zB} [MPa]	1000-1150
E-Modul [MPa]	215000
$\sigma_{zB}/10000h$ [MPa]	90-120

Tab. 19.1: Streckgrenze und Zugfestigkeit einer korrosionsbeständigen und warmfesten Nickellegierung

19.6 “Memory“-Legierungen

Spannungs-induzierter Martensit

Die Gedächtnislegierungen basieren auf Ni-Ti-Legierungen. Der spannungsinduzierte Martensit dieser Mischkristalle wird durch plötzliches Zurückklappen bei einer bestimmten höheren Temperatur aufgelöst; das Werkstück gewinnt dabei seine Ausgangsform wieder zurück. Solche “Memory“ Legierungen werden vor allem als temperaturgesteuerte Elemente in der Mess- und Regelungstechnik eingesetzt.

Kap. 20 Physikalische Eigenschaften

20.0 Lernziel

1. Zusammenhang zwischen dem Schwingungsverhalten des Kristallgitters und der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität
2. Berechnung der G-T-Kurve bei gegebenem $C_p(T)$
3. Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Wechselwirkungsenergie und dem Ausdehnungskoeffizienten
4. Wärmeleitung durch Phononen und Elektronen
5. Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Elektronenbeweglichkeit bzw. -konzentration
6. Berechnung mit der Wiedemann-Franzschen Regel
7. Berechnung des Bändermodells auf Leiter, Halbleiter und Isolatoren
8. Grenzbedingung für den supraleitenden Zustand
9. Zusammenhang zwischen 3d-Elektronenbesetzung und Dia- bzw. Paramagnetismus
10. Bedingung für das Auftreten von Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus
11. Änderung der Bereichsstrukturen (Weiss'sche Bezirke, Verschieben der Blochwände) beim Magnetisierungsprozess
12. Zusammenhang zwischen Längenänderung und Curietemperatur bei der Magnetostriktion

20.1 Thermische Eigenschaften

Wärmeschwingungen des Kristallgitters

Gitterschwingungen Infolge der elastischen Eigenschaften der Bindung der Atome auf den einzelnen Gitterpunkten im Festkörper sind die Atome in der Lage, aus verschiedenen Anlässen leicht in Schwingung zu geraten. Sie führen auch ohne äußere Anregung aufgrund ihrer thermischen Energie Schwingungen aus, deren Amplitude mit steigender Temperatur zunimmt. Sie bleiben aber sogar bei der Schmelztemperatur klein im Vergleich zum Atomabstand ($12\% \text{ von } a_0$). In jedem Festkörper ist das Schwingungsspektrum wegen der Vielzahl der Massepunkte sehr breitbandig. Die Verteilung der kinetischen Energie der Atome auf die Umgebung erfolgt über Wellenausbreitungsvorgänge (siehe Fig. 20.1). Aus diesem Grund ist das Frequenzspektrum

bei einer bestimmten Maximalfrequenz abgeschnitten. Die kleinste Wellenlänge ist nämlich durch die Gitterkonstante bestimmt.

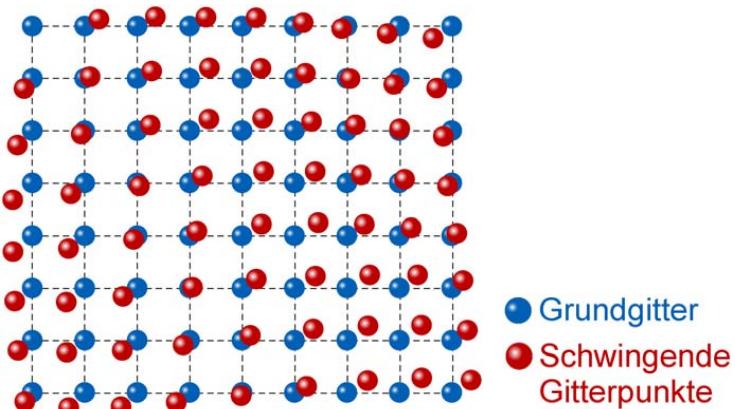


Fig. 20.1: Gitterschwingungen

Diese thermisch induzierten Gitterschwingungen definieren weitgehend alle thermischen Eigenschaften der Werkstoffe, die Wärmeleitung, Wärmdehnung und Wärmekapazität,

Der Quantencharakter der Wärmeschwingungen hat zur Folge, dass diese nicht nur als elastische Wellen, sondern ebenfalls als ein System sich im Gitter bewegender Teilchen betrachtet werden können. Diese Quasiteilchen bezeichnet man als **Phonenen**.

Molwärme und spezifische Wärmekapazität

Am absoluten Nullpunkt befinden sich die Atome einer Substanz in Zuständen minimaler Energie. Mit steigender Temperatur nimmt ihre Energie zu, und sie führen Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen aus. Zwischen den schwingenden Atomen erfolgt ständig ein quantenhafter Energieaustausch durch Phononen, deren Energie nach Gleichung (20.1) von Frequenz und Wellenlänge abhängt:

Anzahl und Frequenz der Phononen

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (20.1)$$

Wird einer Substanz Wärmeenergie zugeführt oder entzogen, ändert sich Anzahl und Frequenzverteilung der Phononen. Von praktischem Interesse ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur einer bestimmten Stoffmenge um ein Grad ($^{\circ}\text{K}$ oder $^{\circ}\text{C}$) zu erhöhen.

Die zur Erwärmung eines Mols einer Substanz um ein Grad erforderliche Energiemenge wird als molare Wärmekapazität oder als Molwärme bezeichnet. Sie kann bei konstantem Druck (C_p) oder bei konstantem Volumen (C_v) gemessen werden. Für Festkörper sind

die Unterschiede beider Werte meist zu vernachlässigen. Bei hohen Temperatur nähern sich die Molwärmen aller Stoffe dem Wert:

$$C_{plim} = 3R = 25 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (20.2)$$

R ist die Gaskonstante (8,31 J/mol · K). Fig. 20.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Metallen und keramischen Stoffen.

**25 J/mol · K
für alle
Metalle**

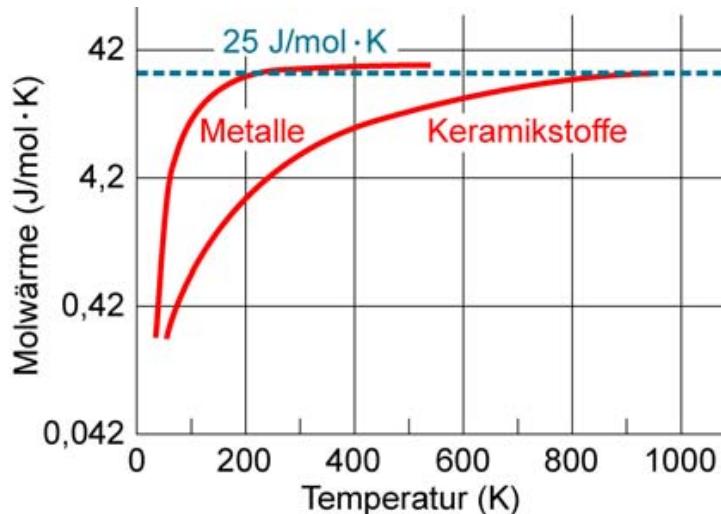


Fig. 20.2: Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Metallen und keramischen Stoffen

Der Wert 25 J/mol · K wird von Metallen bereits bei Raumtemperatur erreicht, von keramischen Stoffen erst bei etwa 1000°C. Als spezifische Wärmekapazität bezeichnet man die Wärmemenge, die zur Erwärmung eines Kilogramms einer Substanz um ein Grad erforderlich ist. Zur Molwärme besteht der Zusammenhang:

$$\text{Spezifische Wärmekapazität} = C_p = \frac{\text{Molwärme}}{\text{Molmasse}} \quad (20.3)$$

$$dH = C_p \cdot dT \quad (20.4)$$

Dabei ist H die Enthalpie.

Metall	C_p [J/kgK]
Fe	460
Al	920
Cu	380
Ti	530
Ni	440
Mg	1005

Tab. 20.1: Spezifische Wärmekapazität bei $T = 25^\circ C$ **Spezifische Wärmekapazität $C_p(T)$ und freie Enthalpie $G(T)$**

Die Thermodynamik gibt an, wie stabil bei einer bestimmten Temperatur eine Phase im Vergleich mit einer anderen Phase ist, z. B. die feste Phase eines reinen Metalls mit bestimmter Gitterstruktur, verglichen mit der flüssigen Phase.

Dieser Vergleich wird mit Hilfe einer temperaturabhängigen Funktion durchgeführt, der sog. freien Enthalpie G (Gibbsche Energie), die sich zusammensetzt aus der Enthalpie H und der Entropie S :

Thermo-dynamische Grund-gleichung

$$G(T) = H(T) - T \cdot S(T) \quad (20.5)$$

Um den genannten Vergleich durchführen zu können, ist es wünschenswert, $G(T)$ möglichst für jede in Betracht kommende Phase im ganzen Temperaturbereich T zu kennen.

Um die Funktion $G(T)$ auch experimentell zu erfassen, wird ihre Abhängigkeit von der spezifischen Wärme $C_p(T)$ der zu untersuchenden Phase betrachtet. Es ist:

$$dH = C_p(T) \cdot dT \quad \text{und} \quad dS = \frac{C_p(T)}{T} \cdot dT \quad (20.6)$$

daraus folgen

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT \quad \text{und} \quad S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (20.7)$$

Die Funktion $G(T)$ ist für eine Phase P vollständig gegeben, wenn die Größen $H(0)$, $S(0)$, $C_p(T)$ bekannt sind. Allerdings ist eine Bestimmung oft nicht direkt durch Messungen möglich. Dann werden geeignete Abschätzungen durch Extra- oder/und Interpolationen angewendet, wobei physikalische Modelle eine wichtige Hilfe abgeben.

Die in den Gleichungen (20.5) bis (20.7) enthaltenen Zusammenhänge zwischen $C_p(T)$ und den thermodynamischen Funktionen sind in Fig. 20.3 schematisch dargestellt.

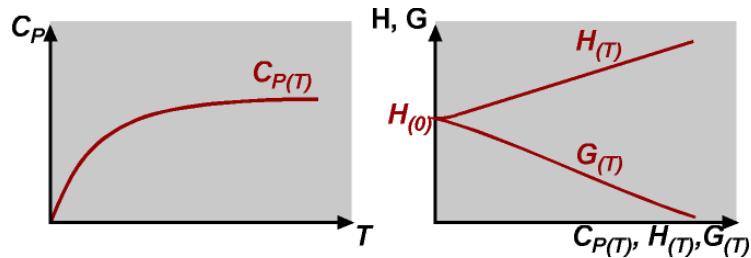


Fig. 20.3: $C_p(T)$, $H(T)$, $G(T)$ eines reinen nichtmagnetischen Metalls (schematisch)

Wärmeausdehnung

- Asymmetrischer Potentialverlauf** Das Volumen fester Stoffe nimmt im allgemeinen mit zunehmender Temperatur zu. Die Wärmeausdehnung ist ebenfalls mit den thermischen Gitterschwingungen verbunden. Ihr Charakter wird durch die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomen bestimmt. Nimmt bei Annäherung der Atome ihre Wechselwirkungsenergie aufgrund der starken Abstossungskräfte stärker zu als beim Auseinanderrücken, dann muss sich der Festkörper ausdehnen. Bei unsymmetrischem Verlauf wie er in Kapitel 4 vorgestellt wurde, verschiebt sich der Schwingungsmittelpunkt mit wachsender Energie zu grösseren Abständen (Fig. 20.4). Bei symmetrischem Verlauf ändert sich die Lage nicht.

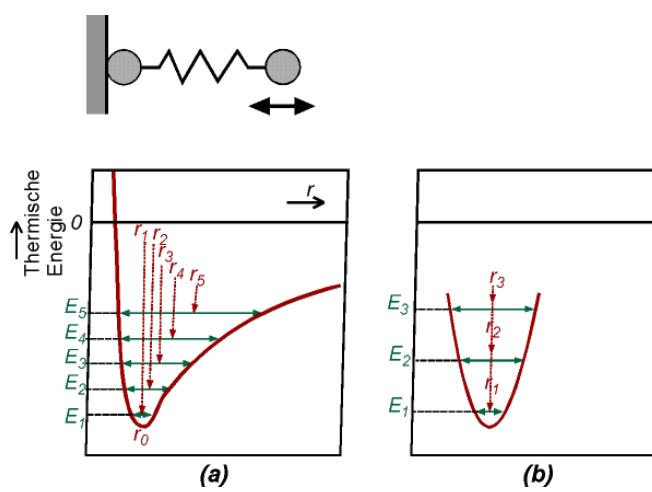


Fig. 20.4: Potentialverlauf a) asymmetrisch b) symmetrisch

Die temperaturabhängige Längenzunahme wird durch die lineare Beziehung (linear: proportional)

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T \quad \alpha \left[\frac{m \cdot 10^{-6}}{m \cdot K} \right] \quad (20.8)$$

mit

α	linearer Ausdehnungskoeffizient (linear: 1-dimensional, nicht kubisch)
l_0	Ausgangslänge
ΔT	Temperaturdifferenz

beschrieben.

In Tab. 20.2 sind für einige Metalle lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur zusammengestellt.

Der Wert von α nimmt für ein bestimmtes Material mit steigender Temperatur zu, so dass die lineare Beziehung nur in einem kleineren Temperarbereich angewandt werden darf. Fig. 20.5 zeigt den Verlauf von α für Eisen. Die allotropen Umwandlungen führen zu Längenänderungen ohne Temperaturänderung und sind mit dem Gesetz nach Gl. (20.8) nicht zu beschreiben.

Schmelz-temperatur legt Aus-dehnungs-koeffizienten fest Als allgemeine Regel gilt, dass beim Vergleich verschiedener Werkstoffe der Wert von α bei Raumtemperatur umso grösser ist, je niedriger die Schmelztemperatur eines Werkstoffes ist. (Fig. 20.6) Die Erklärung liegt darin, dass ein Werkstoff mit schwächerer Bindung bei einer bestimmten Temperatur mit grösserer Amplitude schwingt als ein Stoff mit höherer Bindungsfestigkeit. (Besonderheiten bei den Fe-Ni-Legierungen vgl. Kap. 19).

	$\alpha [10^{-6} K^{-1}]$
Fe	11.7
18/8 CrNi	16.0
Al	23.8
Cu	16.2
Mg	24.6
Ti	18.8
Ni	13.3

Tab. 20.2: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α bei Raumtemperatur für verschiedene Werkstoffe.

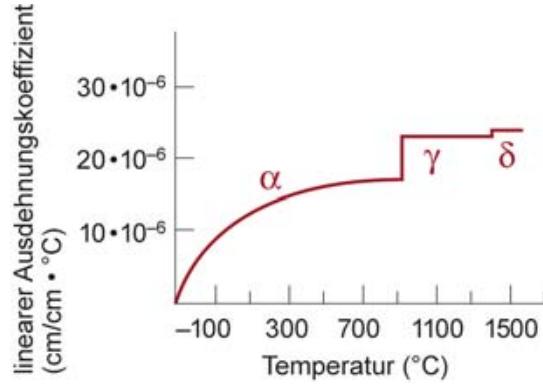
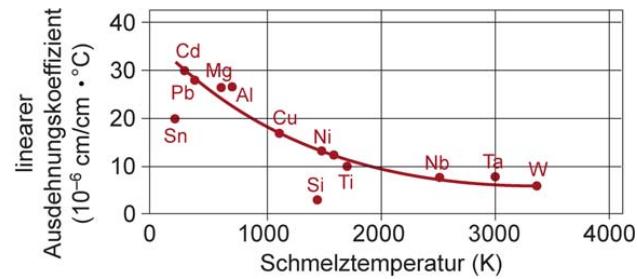


Fig. 20.5: Linearer Ausdehnungskoeffizient von Eisen abhängig von der Temperatur.



$T_S [^\circ\text{C}]$

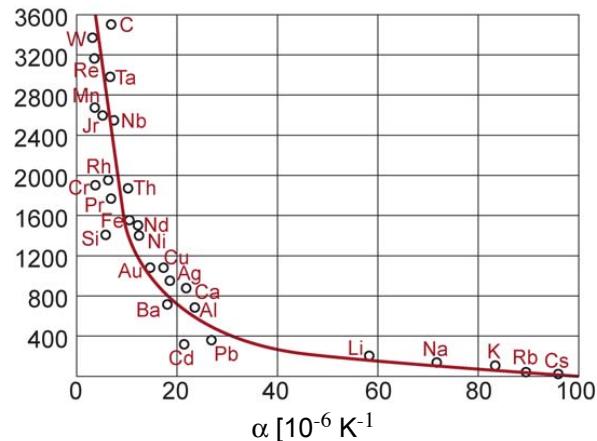


Fig. 20.6: Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und linearer Ausdehnungskoeffizient bei Raumtemperatur für verschiedene Werkstoffe.

Beispiel:

Ein fest eingespannter Messingbolzen ist bei 20°C spannungsfrei. Auf welche Temperatur darf der Bolzen erhitzt werden, ohne die Druckspannung von 172 MPa zu überschreiten?

$$E\text{-Modul} = 100 GPa, \quad \alpha = 20 \cdot 10^{-6} [\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}] \quad (20.9)$$

$$T = T_0 - \frac{\sigma}{E \cdot \alpha} \quad (20.10)$$

$$= 20 - \frac{-172 MPa}{(100 \cdot 10^3 MPa)[20 \cdot 10^{-6} (\text{ }^{\circ}\text{C})^{-1}]} \quad (20.11)$$

$$= 20 \text{ }^{\circ}\text{C} + 86 \text{ }^{\circ}\text{C} = 106 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (20.12)$$

Wärmeleitung

Wärmetransport durch Phononen und Elektronen Die Wärmeleitung wird definiert als der Transport von Wärme in einem Festkörper aufgrund eines Temperaturgradienten, wobei die Energie von Elektronen, Phononen und anderen Quasiteilchen getragen wird.

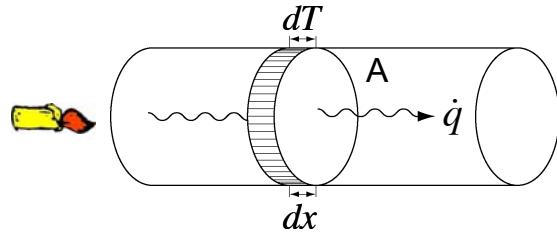


Fig. 20.7: Wärmeleitung

Wärmestrom Die Wärmemenge Q , die pro Zeiteinheit durch eine Kontrollfläche hindurchtritt wird Wärmestrom \dot{Q} genannt.

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \quad (20.13)$$

Wärmestromdichte Auch die Weiterleitung von Wärme ist an die Atome im Gitter gebunden. Um eine das Material charakterisierende Größe zu finden muss man also genau wie bei der Definition der Spannungen eine physikalische Größe finden, die die Übertragung von Wärme pro Elementarteilchen beschreibt. Diese Anforderung erfüllt die Wärmestromdichte \dot{q} als Wärmestrom pro Flächeneinheit der Kontrollfläche A :

$$\dot{q} = \frac{d\dot{Q}}{dA} \quad [\dot{q}] = \frac{W}{m^2} \quad (20.14)$$

Die Wärmeleitung erfolgt immer so, dass Wärme von Orten höherer Temperatur zu Orten niedriger Temperatur fliesst. Auch hier ist die materialabhängige Grösse sicherlich, über wieviele Atomabstände die Temperatur abfällt. Der auf die Wärmestromdichte wirkende Antrieb ist daher die Temperaturänderung pro Abstand, der Temperaturgradient.

$$\frac{dT}{dx} \quad (20.15)$$

Eine Materialgleichung, die den Antrieb der Wärmeleitung mit seinem Resultat, nämlich der Wärmestromdichte in Beziehung setzt lautet also:

$$\dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad [\lambda] = \frac{W}{mK} \quad (20.16)$$

Fouriersches Wärmeleitungsge setz Dieses Gesetz ist völlig analog dem Fickschen Gesetz der Diffusion aufgebaut und wird Fouriersches Wärmeleitungsgesetz genannt. Der zwischen dem Antrieb (Temperaturgradient) und der Wirkung (Wärmestromdichte) vermittelnde Werkstoffparameter heisst Wärmeleitfähigkeit λ .

Instationäre Wärmeleitungs- gleichung Wie bei der Diffusion das zweite Ficksche Gesetz gibt es auch für die Wärmeleitung eine instationäre Wärmeleitungsgleichung, die in ein Kontrollvolumen ein- und ausgehende Wärmeströme bilanziert und im Kontrollvolumen verbleibende Wärme über die Wärmekapazität des Materials speichert. Sie lautet:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\lambda}{\rho C_V} \cdot \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \quad (20.17)$$

Temperaturleitfähigkeit, Temperaturleitwert Die in dieser Gleichung enthaltenen Materialparameter können zu einem neuen Parameter, der Temperaturleitfähigkeit a zusammengefasst werden.

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_V} \quad (20.18)$$

Die mikroskopische Theorie der Wärmeleitung beruht auf der Wärmebewegung der kleinsten Bausteine des wärmeleitenden Mediums. In Festkörpern, bei denen die Atome auf ihren Plätzen gebunden sind und nur um die Gleichgewichtslage herum schwingen können, übernehmen die quantisierten Gitterschwingungen, die Phononen,

den Energietransport. Hinzu kommt, dass im Festkörper nicht nur Phononen Energie transportieren können, sondern auch bewegliche Elementarteilchen. Bei Metallen mit ihrer hohen Dichte freier Elektronen wird ein nennenswerter Anteil der Wärmeleitung als paralleler Prozess zur Phononenleitung durch Elektronen verursacht. Gute elektrische Leiter sind daher immer auch gute Wärmeleiter.

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_e \quad (20.19)$$

λ_p ist dabei der Anteil der Wärmeleitfähigkeit aus der Phononenleitung, λ_e der Anteil aus der Elektronenleitung.

Werkstoff	$\lambda \left[\frac{W}{mK} \right]$
X5CrNi18-8	14
Eisen	76
Silber	428
Diamant	2000

Tab. 20.3: Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Werkstoffe

Tab. 20.3 zeigt, dass hochlegierte Stähle eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen. Der beste metallische Wärmeleiter und zugleich bester elektrischer Leiter ist Silber. Demgegenüber besitzt der Diamant nochmals eine um den Faktor 5 gesteigerte Wärmeleitfähigkeit und ist damit zugleich der Stoff mit der höchsten bekannten Wärmeleitfähigkeit.

20.2 Elektrische Eigenschaften

Das Ohmsche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Spannung U und dem fliessenden Strom I. Stellt die Spannung den ausgeübten Zwang oder die Ursache dar, ist der Strom die Wirkung oder Reaktion. Beides sind physikalische Größen. Den Zusammenhang zwischen den beiden vermittelt eine material- und geometrieabhängige Funktion, der Widerstand R.

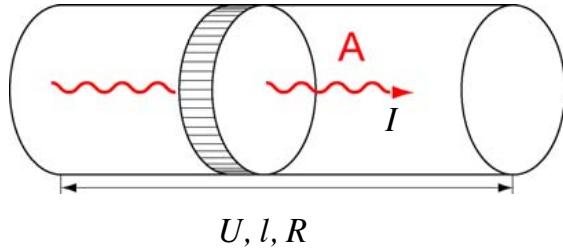


Fig. 20.8: Spannung U über einem Leiterabschnitt der Länge l , der Querschnittsfläche A und dem Widerstand R durchflossen vom Strom I .

$$U = R \cdot I \quad (20.20)$$

Der Strom beschreibt die Bewegung von Elektronen, die Spannung die auf diese ausgeübten Kräfte. (Der Strom ist definiert als die Ladung, die pro Zeit durch einen Kontrollquerschnitt fliesst. Die Spannung U zwischen den Punkten a und b ist die Arbeit, welche die an der Ladung Q angreifenden elektrischen Kräfte verrichten, wenn Q von a nach b bewegt wird, dividiert durch die Ladung Q).

Der Widerstand ist material- und geometrieabhängig. Er ist proportional zu der Länge x und umgekehrt proportional zu der Querschnittsfläche A .

Klassische Elektronentheorie, Elektronengasmodell

Elektronengas

Der klassischen Bindungstheorie zufolge geben Metallatome ihre Valenzelektronen ab, so dass ein zu allen Atomen gleichermassen gehörendes *Elektronengas* entsteht, welches die an den Metallgitterplätzen sitzenden ionisierten Atomrümpfe umspült. Da die Elektronen des Elektronengases den Transport des elektrischen Stromes besorgen, heissen sie *Leitungselektronen*. Die von den Gitterionen ausgehenden elektrostatischen Kräfte hindern es daran, aus dem Kristall zu entweichen. Die Anzahl der Elektronen je Volumeneinheit ist die *Elektronendichte* η_e . Die Elektronen des Elektronengases sind beständig in regelloser Bewegung. Die mittlere thermische Geschwindigkeit beträgt 111.3 km/s. Mit dieser Geschwindigkeit fliegt das Elektron geradeaus, bis es mit einem Metallion oder einem anderen Elektron zusammenstösst. Das ergibt eine zickzackförmige Bahn.

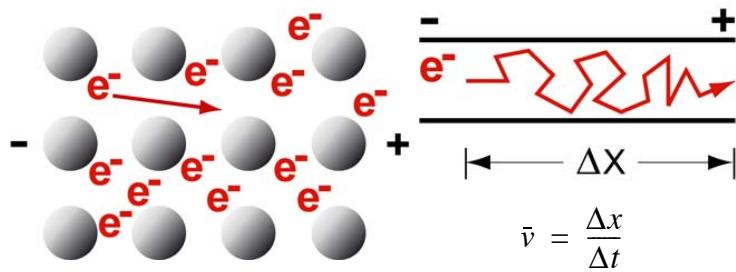


Fig. 20.9: Bewegung eines Elektrons

Ohmsches Gesetz

Wenn man eine elektrische Spannung anlegt und damit ein elektrisches Feld erzeugt, bleiben die zur Richtung der elektrischen Feldstärke \underline{E} senkrecht verlaufenden Geschwindigkeitskomponenten unverändert, während die dazu parallelen Komponenten einen entsprechenden Zuwachs erfahren. Es entsteht elektrischer Strom. Die Elektronen bewegen sich mit der Driftgeschwindigkeit v (Größenordnung 0.1 mm/s bei üblichen Stromstärken) dem elektrischen Feld entgegen (Fig. 20.9).

Für das Material bedeutsam ist die Anzahl der Elektronen, die pro Fläche, d.h. pro Gitteratom hindurchtreten, und deren Geschwindigkeit. Dagegen ist für deren Antrieb die Kraft von Bedeutung, die für jede einzelne zu überwindende Gitterebene zur Verfügung stehen muss. Diese ist vom Material abhängig.

Damit ergibt sich für den rein materialabhängigen Zusammenhang eine Gleichung, die den Stromdichtevektor \underline{j} mit der elektrischen Feldstärke \underline{E} in Beziehung setzt:

$$\underline{j} = \chi \cdot \underline{E} \quad \underline{E} = \rho \cdot \underline{j} \quad (20.21)$$

χ ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit, eine rein materialabhängige Funktion, ihr Kehrwert der spezifische elektrische Widerstand ρ :

$$\rho = \frac{1}{\chi} \quad \rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad [\rho] = \Omega m \quad (20.22)$$

$$[\chi] = \frac{1}{\Omega m} = \frac{A}{Vm} \quad [\underline{E}] = \frac{V}{m} [\underline{j}] = \frac{A}{m^2} \quad (20.23)$$

Stoffklasse	Spezifischer Widerstand $\rho [\Omega m]$	Beispiele
Supraleiter	0	Metalle, einige Oxide
Leiter	$10^{-8} \dots 10^{-6}$	Metalle
Halbleiter	$10^{-5} \dots 10^{+6}$	Germanium, Silizium, InSb, GaAs
Isolatoren	$10^{+7} \dots 10^{16}$	Polymere, Keramik

Tab. 20.4: Anhaltswerte für den spezifischen elektrischen Widerstand nach Stoffklasse

Die Stromdichte ist zu der Driftgeschwindigkeit v und der Anzahl der freien Elektronen (Leitungselektronendichte) η_e proportional.

$$\underline{j} = \nu \cdot q_e \eta_e \quad (20.24)$$

wobei $q_e = -e$ die Ladung der Elektronen ist.

Beispiel: Mit welcher Geschwindigkeit bewegen sich die Elektronen bei der Stromstärke 2A durch einen Al-Draht von $A=1 \text{ mm}^2$ Querschnitt?

Elektronendichte η_e	
Al	$18.06 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$
Cu	$8.45 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$
Fe	$8.5 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$

Elementarladung q_e
 $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

$$\nu = \frac{j}{q_e \cdot \eta_e} = \frac{\frac{I}{A}}{q_e \cdot \eta_e} \quad (20.25)$$

$$\nu = \frac{2Am^3}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 18.06 \cdot 10^{28} \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} \quad (20.26)$$

$$\nu = 0.069 \text{ mm/s}$$

In Kapitel 20.1 wurde das *Wärmeleitvermögen* aus der Bewegung der Phononen abgeleitet. Die zugleich gute Wärme- und elektrische Leitfähigkeit der Metalle legt nahe, dass die Bewegung der freien Elektronen auch für den Wärmetransport verantwortlich ist (vgl. Tab. 20.5). Mit Hilfe dieser Betrachtungsweise gelang es, die *Wiedemann-Franzsche Regel* (1853) auch theoretisch herzuleiten. Sie besagt:

Wiedemann-Franzsche Regel

Das Verhältnis aus dem *Wärmeleitvermögen* und der *elektrischen Leitfähigkeit* der Metalle ist der absoluten Temperatur *proportional*

$$\frac{\lambda}{\chi} = LT \quad (20.27)$$

Lorentzsche Zahl Lorentzsche Zahl Der Proportionalitätsfaktor **L** wird auch als bezeichnet. Daraus folgt, dass *gute elektrische Leiter* auch zugleich *gute Wärmeleiter* sind. Abweichungen von dieser Regel treten dann auf, wenn neben dem Elektronenanteil auch die Phononen von Bedeutung sind. In reinen Metallen spielen Phononen eine untergeordnete Rolle, nicht jedoch in *Legierungen*.

	Wärmeleitfähigkeit λ [W/(mK)]	elektrische Leitfähigkeit χ bei 293K [$10^7 / \Omega \text{m}$]
Ag	418 (0°C)	6.21
Al	238 (0°C)	3.65
Cu	398 (0°C)	5.88
Fe	72.4 (30°C)	1.02
Mg	171 (25°C)	2.33
Ni	60.5 (20°C)	1.43
Ti	15.5 (50°C)	0.23
W	130 (20°C)	1.89

Tab. 20.5: Elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitvermögen

Wie gross ist die Lorentzzahl **L** für Kupfer?

$$\begin{aligned}\lambda &= 398 \text{ W/mK} \\ \chi &= 5.88 \cdot 10^7 \text{ A/Vm}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L &= \frac{\lambda}{\chi \cdot T} = \frac{398 \text{ WVm}}{5.88 \cdot 10^7 \text{ AmK} \cdot 293 \text{ K}} \\ L &= 2.31 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2\end{aligned} \quad (20.28)$$

Bändermodell

Das Modell des freien Elektronengases vermag keine Antwort zu geben, aus welchem Grund die Metalle so gute Leiter, Verbindungen und andere Elemente ausgezeichnete Isolatoren und wiederum andere Halbleiter sind. Das Elektronengas-Modell berücksichtigt nicht,

dass sich die Elektronen nur quasifrei in einem periodischen Potenzialfeld bewegen. Geht man vom einzelnen Atom aus, so können die in der Hülle vorhandenen Elektronen sich nur in ganz bestimmten, scharf festgelegten Energieniveaus befinden (Fig. 20.10). Infolge der von den umgebenden Atomen ausgehenden Kräften werden die diskreten Energiewerte zu Bändern verbreitert. Nach dem Pauli-Prinzip muss sich jedes der ursprünglichen Einzelniveaus in so viele benachbarte Niveaus aufspalten, wie der Kristall Atome enthält, d.h. ca. 10^{23} pro cm^3 . Sie liegen so dicht nebeneinander, dass die Energiebänder als kontinuierliche erlaubte Energiebereiche angesehen werden können.

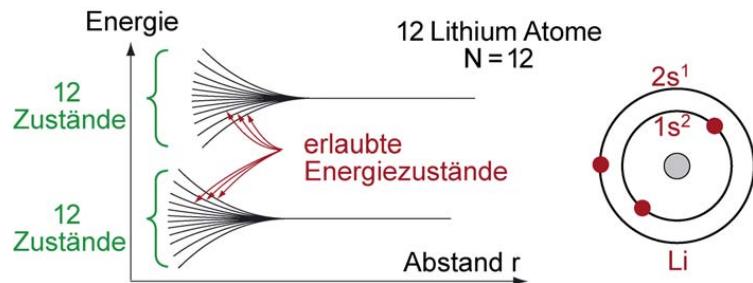


Fig. 20.10: Entstehung des Energiebandes

Die als Bandabstand zwischen den Bändern der unterschiedlichen Orbitale vorhandene Energiefülle ist wichtig für das elektrische Verhalten. Fig. 20.11 zeigt, wie die Auffächerung der Energiebänder mit abnehmendem Atomabstand immer größer wird. Der Gleichgewichtsabstand r_0 legt die Bandstruktur fest.

Anordnung von Energiebändern

Leitungsband, Valenzband, verbotenes Band In einem Festkörper liegen an Stelle von diskreten Energieniveaus Energiebänder vor. Zur Darstellung der Leitungsverhältnisse werden zweckmässigerweise nur drei Energiebänder verwendet (vgl. Fig. 20.11):

Band

1. Grundband oder Valenzband (als letztes mit Elektronen besetztes Band, d.h. Energieband der äusseren Schale)
2. Verbotenes Band: Energiebereiche, die beim Gleichgewichtsabstand trotz der Auffächerung nicht durch Energiebänder der benachbarten Schalen abgedeckt sind.
3. Leitungsband: Erstes elektronenfreies Energieband

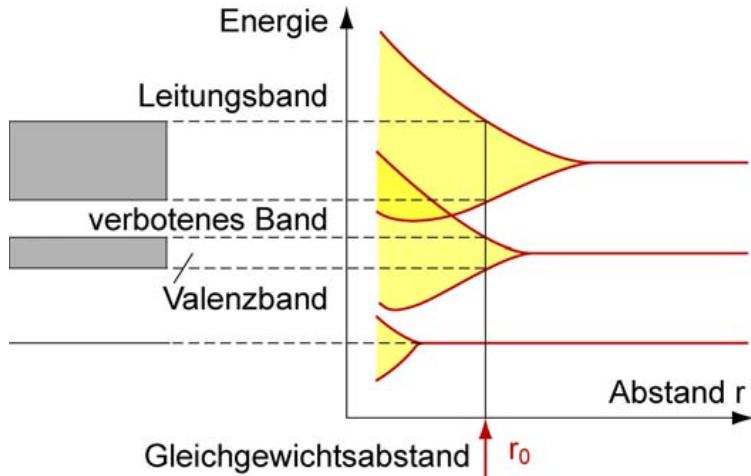


Fig. 20.11: Valenz- und Leitungsband in Abhängigkeit vom Atomabstand r

Fermi-Energie Bei $T = 0\text{K}$ sind im Kristall alle Energieniveaus bis zur Fermienergie besetzt. Das höchste Energieniveau, das bei $T = 0\text{K}$ von Elektronen besetzt wird, bezeichnet man als Fermi-Grenzenergie, das Fermi-Niveau oder die Fermi-Kante E_f .

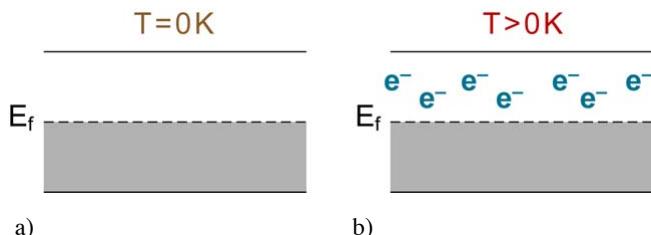


Fig. 20.12: (a) Am absoluten Nullpunkt sind alle Energieniveaus bis zur Fermienergie besetzt. (b) Mit steigender Temperatur werden Elektronen in höhere Niveaus angeregt. Die Fermienergie ändert sich dabei nicht.

Erhöhung der Temperatur bzw. Anregung durch ein elektrisches Feld hebt die Energieniveaus der Elektronen über die Fermi-Kante an (vgl. Fig. 20.12). Diese angeregten Elektronen sind wirklich frei wie es das Elektronengasmmodell aussagt. Sie weisen im elektrischen Feld eine Zusatzgeschwindigkeit in Feldrichtung auf und sind die Träger des elektrischen Stromes.

Bandstruktur von Natrium

In Fig. 20.13 ist am Beispiel von Natrium (Elektronenstruktur $1s^2-2s^22p^63s1$) schematisch dargestellt, wie sich beim Zusammenrücken einer grossen Anzahl von Atomen aus den einzelnen Energieniveaus Energiebänder bilden. Ihre Breite wächst mit abnehmendem Abstand

zwischen den Atomen. Die Bandstruktur von Natrium entspricht dem durch die vertikale Linie bezeichneten zwischenatomaren Gleichgewichtsabstand.

Energielücke = verbotenes Band Die 3s-Niveaus bilden das *Valenzband*, die leeren 3p-Niveaus das durch eine Energielücke vom 3s-Band getrennte *Leitungsband*. Der Sinn dieser Bandbezeichnungen wird bei der späteren Behandlung der Halbleiter klar werden. Für die Bewegung der Elektronen ist eine geringe Aktivierungsenergie nötig. Die Elektronen müssen den dazu erforderlichen höheren Energiezustand annehmen dürfen.

Halb gefülltes Valenzband In dem nur halb gefüllten Valenzband von Natrium können sich die Elektronen daher leicht bewegen, weil unmittelbar benachbarte Energiezustände innerhalb des Valenzbands angenommen werden können. Die Elektronen werden nur über die Fermi-Kante geschoben.

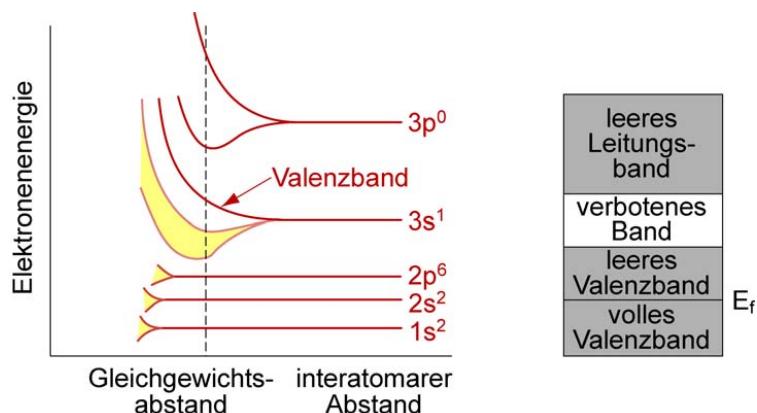


Fig. 20.13: Vereinfachte Darstellung der Bandstruktur von Natrium. Das nur zur Hälfte gefüllte 3s-Band verleiht Natrium seine sehr gute elektrische Leitfähigkeit.

Bandstruktur von Magnesium und anderen Metallen

Fig. 20.14 zeigt schematisch die Bandstruktur von Magnesium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$).

Bandüberlappungen Magnesium und andere Metalle der Gruppe IIA des Periodensystems haben 2 Elektronen im äusseren s-Band. Die hohe Leitfähigkeit dieser Metalle röhrt daher, dass sich p- und s-Band überlappen, und dass deshalb den Elektronen die grosse Anzahl unbesetzter Energieniveaus des kombinierten 3s-3p-Bandes zur Verfügung stehen. Auch in Aluminium und anderen Metallen der Gruppe IIA überlappen sich in analoger Weise die 3s- und 3p-Bänder und bewirken gutes elektrisches Leitvermögen.

In den Übergangsmetallen Scandium bis Nickel überlappen sich 4s-Band und ungefülltes 3d-Band. Obwohl dadurch freie Niveaus für Elektronenanregung zur Verfügung stehen, ist bei diesen Metal-

len infolge komplexer Interbandeffekte die Leitfähigkeit relativ klein. Kupfer dagegen besitzt ein gefülltes inneres 3d-Band mit fest an den Atomkern gebundenen Elektronen. Zwischen den Elektronen des 4s- und 3d-Bandes besteht daher nur eine geringe Wechselwirkung, so dass Kupfer eine hohe Leitfähigkeit aufweist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Silber und Gold.

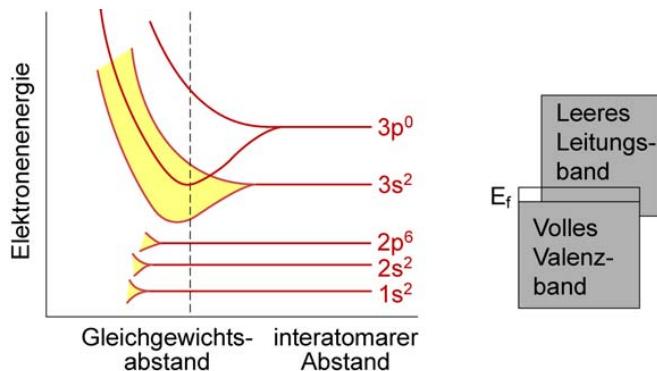


Fig. 20.14: Vereinfachte Darstellung der Bandstruktur von Magnesium. Im Gleichgewichtsabstand überlappen sich das gefüllte 3s- und das leere 3p-Band.

Bandstrukturen von Halbleitern und Isolatoren

Die Elemente in Gruppe IVA, Kohlenstoff (Diamant), Silicium, Germanium und Zinn, haben in ihrer äusseren p-Schale zwei Elektronen und sind vierwertig. Das nach den Ausführungen im vorigen Abschnitt zu erwartende hohe Leitvermögen wegen des nur teilweise gefüllten p-Bandes wird aber nicht beobachtet.

Der Grund ist der eher kovalente Bindungscharakter dieser Elemente und die dadurch bedingte starke Fixierung der Elektronen der äusseren s- und p-Bänder an ihre Atome. Die kovalente Bindung führt zu einer als Hybridisierung bezeichneten Veränderung der Bandstruktur. Hierunter versteht man die Bindung zweier durch eine verbotene Zone getrennte Bänder aus den 2s- und 2p-Niveaus (Fig. 20.15).

- Gefülltes Valenzband, leeres Leitungsband** Beide Bänder zusammen bieten Platz für 8 Elektronen pro Atom (z. B. C-Atome im Diamantgitter), vorhanden sind aber nur 4. Diese besetzen das untere der beiden Hybridbänder (das Valenzband) und füllen es vollständig auf. Das obere Hybridband (das Leitungsband) bleibt dagegen leer.

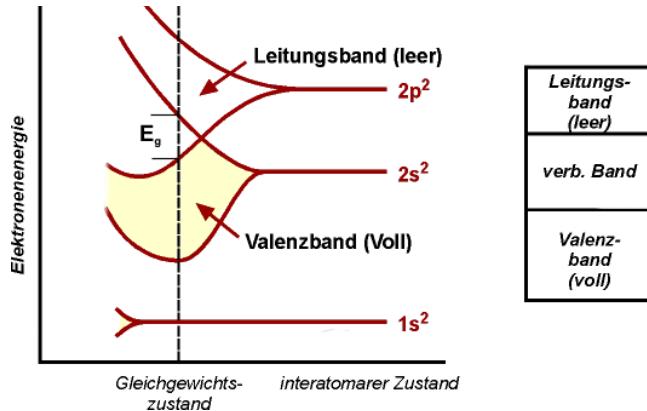


Fig. 20.15: Vereinfachte Darstellung der Bandstruktur der Diamantmodifikation von Kohlenstoff. Durch Kombination der $2s$ - und $2p$ -Niveaus entstehen zwei durch die Energiefülle E_g getrennte Hybridbänder.

Eigenhalbleiter

Löcherleitung Reines Silizium und Germanium sind Eigenhalbleiter. Ihre Energiefüllung E_g zwischen Valenz- und Leitungsband ist schmal, so dass unter Normalbedingungen stets einige Elektronen genügend thermische Energie besitzen, um in das Leitungsband zu gelangen. Diese angeregten Elektronen hinterlassen im Valenzband unbesetzte Energiezustände oder Löcher. Ein Elektron des Valenzbandes kann in ein solches Loch überwechseln, an seiner ursprünglichen Position bleibt dabei aber ein neues Loch zurück. Die Wirkung ist so, als sei ein Loch entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung des Elektrons gewandert. Die Löcher verhalten sich wie positiv geladene Elektronen und tragen in entsprechender Weise zum Ladungstransport bei. Ein anliegendes elektrisches Feld beschleunigt die Elektronen des Leitungsbandes zur positiven, die Löcher des Valenzbandes zur negativen Seite hin (Fig. 20.16). Am Strom sind demnach sowohl Elektronen wie Löcher beteiligt.

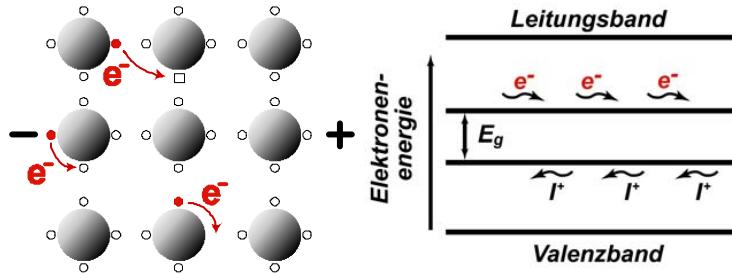


Fig. 20.16: Schematische Darstellung der Bewegung der Ladungsträger in einem Halbleiter unter der Wirkung eines elektrischen Feldes. Elektronen driften im Leitungsband entgegen der Feldrichtung, Löcher im Valenzband in Richtung des Feldes (1^+ für Loch).

Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur

Die Leitfähigkeit wird von der Aktivierung der Elektronen über die Fermikante hinaus und die Beweglichkeit der Elektronen bestimmt. Bei Metallen mit ihren halb gefüllten oder überlappenden Valenzbändern wird die Leitfähigkeit vor allem durch die Beweglichkeit bestimmt. Diese nimmt zu, wenn die Elektronen möglichst wenig mit Atomrumpfen kollidieren. Mit zunehmender Temperatur steigt die Amplitude der Gitterschwingungen, d.h. die Wahrscheinlichkeit einer Kollision nimmt zu und die Leitfähigkeit von Metallen sinkt mit zunehmender Temperatur. Bei Halbleitern und Isolatoren erhöht die Temperatur dagegen die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen über die Fermikante bzw. in das Leitungsband angeregt werden. Bei Halbleitern und Isolatoren steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur. Fig. 20.17 zeigt diese Veränderlichkeit der Leitfähigkeit über der Temperatur für Metalle und Halbleiter.

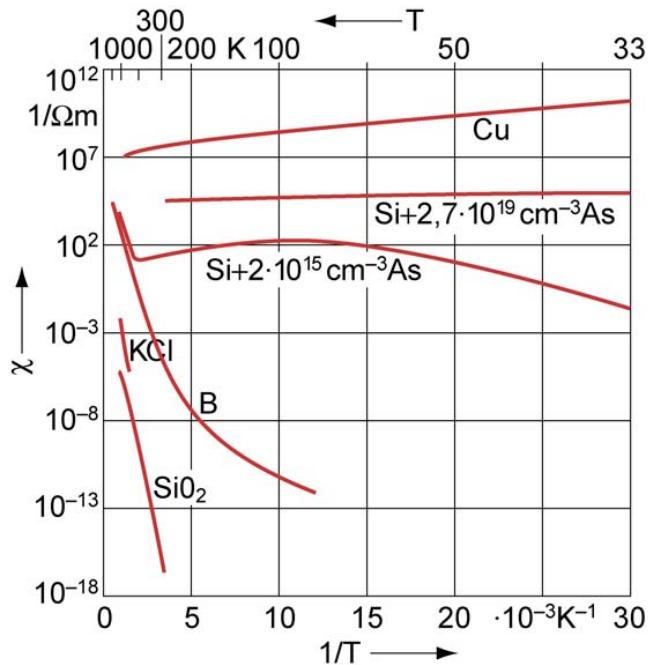


Fig. 20.17: Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur für Metalle, Halbleiter und Isolatoren

Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Legierungszusammensetzung

Die Veränderung des spezifischen Widerstands mit der Temperatur, d.h. durch Gitterschwingungen und mit der Anzahl Gitterdefekte ist nach der *Matthiessen-Regel* additiv:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_D + \Delta\rho_T \quad (20.29)$$

Dabei ist ρ_0 der spezifische Widerstand bei 0 K, $\Delta\rho_D$ die Veränderung des spezifischen Widerstands durch Gitterdefekte, wie z.B. gelöste Fremdatome, Versetzungen etc. und $\Delta\rho_T$ die Veränderung des spezifischen Widerstands durch Gitterschwingungen (Temperatur). Fig. 20.18 zeigt, dass schon geringste Verunreinigungen eine dramatische Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge haben, weshalb bei Leitungskupfer und -aluminium vor allem die Reinheit entscheidend ist.

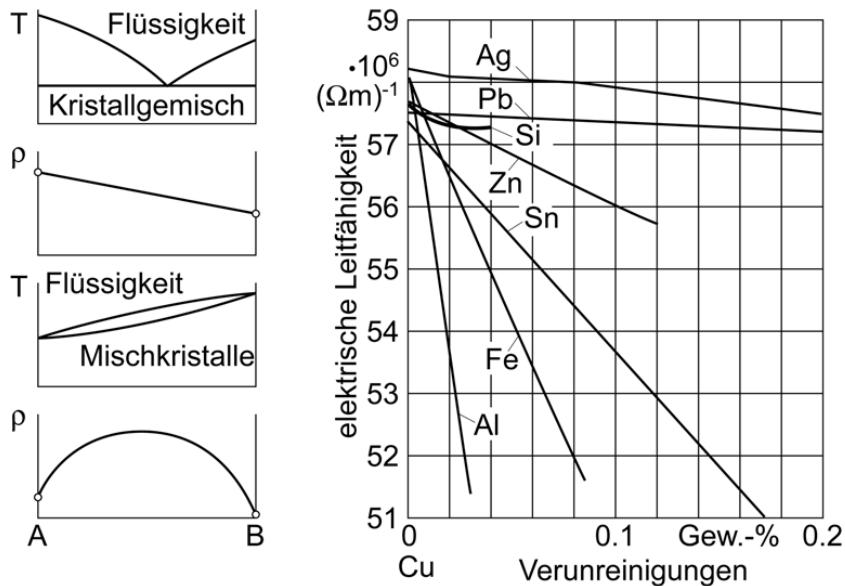


Fig. 20.18: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Gehalt an Fremdatomen im Mischkristall

Im Gegensatz dazu wird der Einfluss anderer *Phasen* auf den spezifischen Widerstand nach dem Reihenschaltungsmodell berechnet, d.h. die Widerstände addieren sich mit ihren Massengehalten gewichtet.

$$\rho = \rho_\alpha w_\alpha + \rho_\beta w_\beta \quad (20.30)$$

Dabei sind w_α der Massenanteil der Phase α und ρ_α der spezifische Widerstand der Phase α .

20.3 Magnetische Eigenschaften

Grundeigenschaften und Grundgrößen

Magnetismus: Eigenschaft eines Magneten, magnetische Stoffe wie Eisen, Nickel und Kobald anzuziehen.

Magnetisches Feld, Magnetische Feldlinien

Magnetisches Feld: Der Raum um einen Magneten herum, in dem die magnetische Kraftwirkung festgestellt werden kann.

Magnetische Feldlinien: Trajektorien der Kraftvektoren, d.h. zeigen die Richtung der Kräfte an. Durch Eisenpulver können Feldlinien sichtbar gemacht werden, weil sich die Eisenspäne in Längsrichtung an den Kraftlinien ausrichten. Die Dichte des Pulvers, Dichte der Kraftlinien ist ein Mass für die Stärke der Kraftwirkung (vgl. Fig. 20.19) **Magnetische Kräfte:** Gleichartige Pole stoßen sich ab, ungleichartige ziehen sich an.

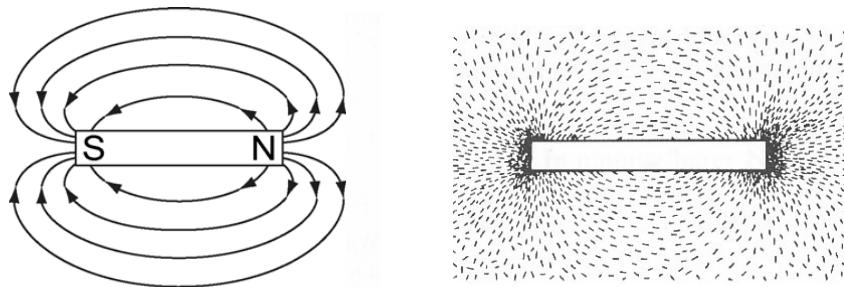


Fig. 20.19: Magnetisches Feld eines Stabmagneten und Sichtbarmachung der Feldlinien durch Eisenspäne

Magnetische Feldstärke Alle in Bewegung befindlichen elektrischen Ladungen rufen in ihrer Umgebung *magnetische Felder* hervor (siehe Fig. 20.20). Die *magnetische Feldstärke H* ist definiert als:

$$H = \frac{N \cdot I}{L} \quad [H] = \frac{A}{m} \quad (20.31)$$

Elektrische Durchflutung Dabei sind I die Stromstärke, L die Spulenlänge, N die Windungszahl. Das Produkt aus N und I wird *elektrische Durchflutung* genannt.

$$\Theta = N \cdot I \quad (20.32)$$

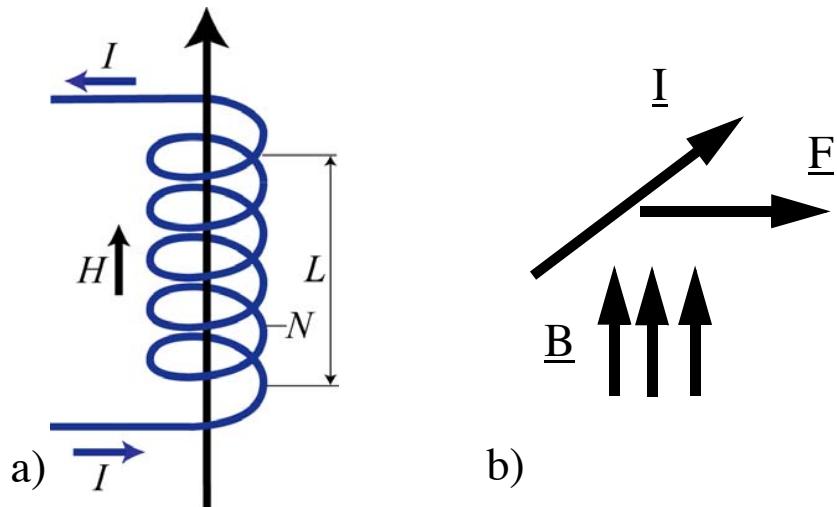


Fig. 20.20: a) Erzeugung eines magnetischen Feldes mit der magnetischen Feldstärke H durch bewegte elektrische Ladungen (Strom I). b) Der vom Strom I durchflossene Leiter erfährt im Magnetfeld mit der magn. Flussdichte B die Kraft F .

Magnetische Flussdichte, Magnetische Induktion Ausser magnetische Felder wie in Gleichung (20.31) von ihrer Entstehung her zu beschreiben, kann man eine Beschreibung auf der Kraftwirkung aufbauen. Die zugehörige magnetische Feldgrösse ist die *magnetische Induktion* B , auch *magnetische Flussdichte* B genannt. In Gleichung (20.33) ist dF die Kraftwirkung des Magnetfeldes mit der Induktion B auf einen Leiter der Länge dr , durch den der Strom I fliesst, womit B die Beschreibung des Magnetfelds von dessen Wirkung her ist.

$$d\underline{F} = I(d\underline{r} \times \underline{B}) \quad (20.33)$$

Magnetische Permeabilität Beide Feldgrössen H und B sind im allgemeinen Fall Vektoren und zueinander parallel. Zwischen der Feldstärke \underline{H} und der Induktion \underline{B} , die die Wirkung der Feldstärke auf das Material darstellt, vermittelt eine Materialeigenschaft, die *magnetische Permeabilität* μ .

$$\underline{B} = \mu \cdot \underline{H} \quad [B] = T = \frac{Vs}{m^2} = Tesla \quad (20.34)$$

Fig. 20.21 zeigt den Zusammenhang zwischen B und H für eine Spule im Vakuum und eine Materie enthaltende Spule.

Die magnetische Permeabilität im Vakuum ist eine Naturkonstante und wird *magnetische Feldkonstante* μ_0 genannt.

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} Vs/A m \quad (20.35)$$

Magnetische Permeabilitätszahl Für ein stoffliches Medium wird die magnetische Permeabilität relativ zu der bei Vakuum vermasst:

$$\underline{B} = \mu_0 \mu_r \underline{H} \quad \mu = \mu_0 \mu_r \quad (20.36)$$

Relative magnetische Permeabilität Die *magnetische Permeabilitätszahl* μ_r (*relative magn. Permeabilität*) kann $\mu_r > 1$ oder $\mu_r < 1$ sein.

Gleichung (20.36) kann man schreiben als:

$$\underline{B} = \mu_0 (\underline{H} + \underline{M}) \quad (20.37)$$

Magnetisierung wobei die *Magnetisierung* M eine scheinbare magnetische Feldstärke darstellt, die man sich aus der Anregung des Materials herrührend vorstellen kann, welches vom Feld durchdrungen wird. Durch Gleichsetzung von (20.36) und (20.37) erhält man

$$\underline{M} = \underline{H}(\mu_r - 1) \quad (20.38)$$

Suszeptibilität und damit die *magnetische Suszeptibilität*

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (20.39)$$

als das Verhältnis der Magnetisierung zur Feldstärke.

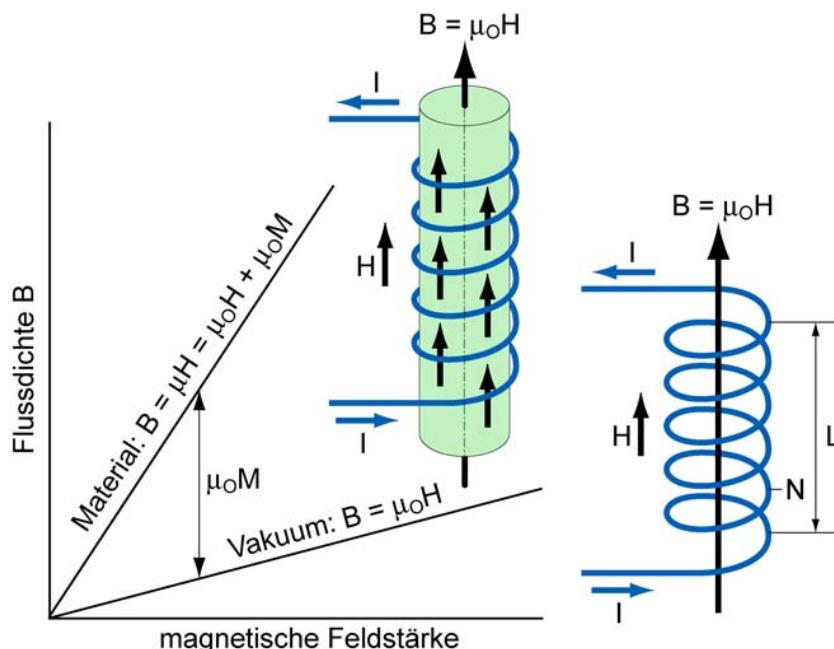


Fig. 20.21: Zusammenhang zwischen B und H

Magnetisches Feld	Elektrisches Feld
Magnetische Feldstärke $H = \frac{N \cdot I}{L}$	Elektrische Feldstärke $E = \frac{U}{L}$
Magnetische Flussdichte, Induktion $B = \mu_0 \mu_r H$	Elektrische Flussdichte, Verschiebungsdichte $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$
Magnetischer Fluss $\Phi = B \cdot A$	Ladung $Q = D \cdot A$
Beschreibt die Ausrichtung der magnet. Momente der Elektronen	Beschreibt die Trennung positiver und negativer Ladungsträger
Magnetische Permeabilität $\mu = \mu_0 \mu_r$	Elektrische Permeabilität $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$
Magnetische Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$	Elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{Vs}{Am}$

Tab. 20.6: Analogie zwischen magnetischem und elektrischem Feld

Hinsichtlich des Verhaltens der Stoffe im Magnetfeld unterscheidet man drei Arten von Stoffen

Diamagnete 1. Diamagnetische Stoffe: $\chi < 0$, $\mu_r < 1$. Sie werden von Magnetfeldern abgestossen. Die Dichte der Feldlinien ist in ihrem Innern kleiner als im freien Raum (Fig. 20.22a), z.B. *Cu*, *Pb*.

Paramagnete 2. Paramagnetische Stoffe: $\chi > 0$, $\mu_r > 1$. Sie werden von äusseren Magnetfeldern angezogen; die Dichte der Feldlinien im Innern ist grösser als im freien Raum, z.B. *Al*, *Cr*, *Mn* (Fig. 20.22b).

Ferromagnete Ferromagnetische Stoffe: $\chi \gg 0$, $\mu_r \gg 1$. Sie können selbst starke Magnetfelder hervorrufen und finden als Kernmaterial in Elektromagneten oder als permanente Magnete technische Anwendung, z.B. *Fe*, *Co*, *Ni*, *Gd* sowie viele Legierungen.

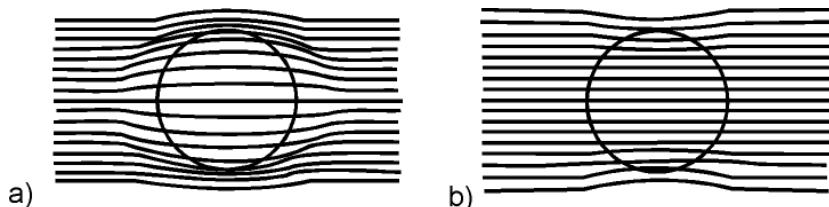


Fig. 20.22: Stoff im Magnetfeld; a) Diamagnetischer Stoff b) Paramagnetischer Stoff

Der atomare Ursprung des Magnetismus

Magnetisches Moment Die Bahn- und die Spinbewegung der Elektronen haben ein *magnetisches Moment* \underline{m} zur Folge. Für einen einfachen Kreisstrom gemäss Fig. 20.23 errechnet es sich als Produkt aus der Stromstärke I und der umlaufenen Fläche A :

$$\underline{m} = I \cdot \underline{A} \quad (20.40)$$

Hierunter kann man sich auch einen kleinen, auf der Bahnebene senkrecht stehenden *Elementarmagneten* vorstellen.

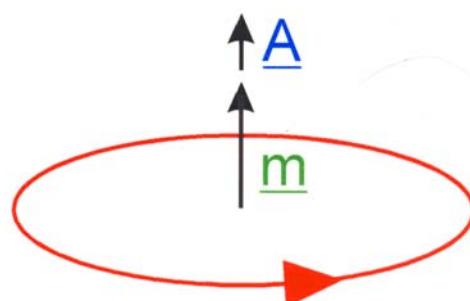


Fig. 20.23: Magnetisches Moment aus einem Kreisstrom

Spinmoment Die vom Elektronenspin herrührenden Momente verhalten sich gemäß Fig. 20.24 wie kleine permanente Magnete, für die es energetisch am günstigsten ist, sich parallel zum äusseren Feld einzustellen.

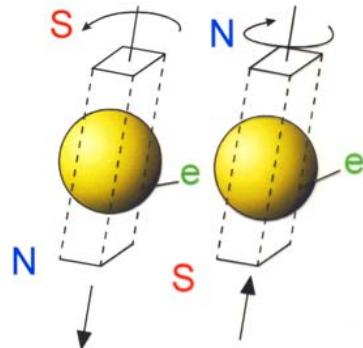


Fig. 20.24: Spinmomente

Pauliprinzip Nach dem *Pauliprinzip* treten innerhalb vollbesetzter Orbitale die Elektronen immer paarweise mit entgegengesetzten Spins auf, die magnetischen Momente sind abgesättigt. Eine magnetische Beeinflussbarkeit besteht dann, wenn mit nur einem Elektron besetzte Orbitale vorhanden sind.

Dia- und paramagnetische Festkörper

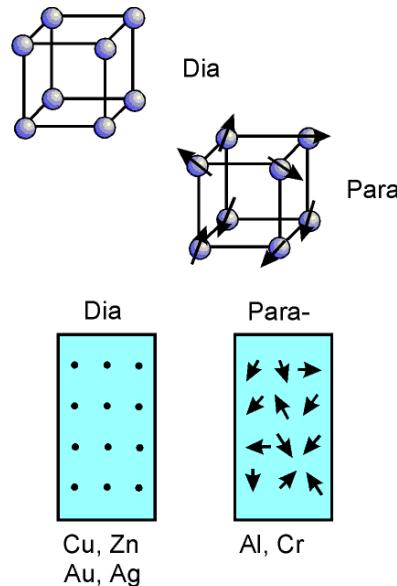


Fig. 20.25: Dia- und Paramagnetisierung

Fig. 20.25 zeigt den Unterschied zwischen diamagnetischem und paramagnetischem Verhalten.

Abgesättigte und nicht-abgesättigte Spinnmomente

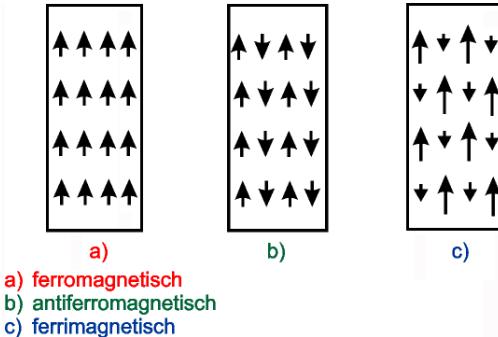
Wenn die Atome der Stoffe gleich viele Elektronen mit Rechts- und Linksspin enthalten, sind die Stoffe diamagnetisch. Bei jenen Elementen, deren Energieniveaus nicht voll besetzt sind, tritt noch der von den nichtabgesättigten Spinnmomenten stammende Paramagnetismus hinzu. Infolge Wärmebewegung sind die paramagnetischen Momente regellos verteilt, ihre Summe ist im Mittel gleich Null. Erst nach Anlegen eines äusseren Feldes erhalten sie eine Vorzugsrichtung, die mit wachsender Feldstärke deutlicher hervortritt.

Struktureller Magnetismus

Struktureller Magnetismus

Von *strukturellem Magnetismus* spricht man, wenn der Werkstoff die Fähigkeit hat, die Elementarmagnete, d.h. die Elektronenspins, über grössere Kristallbereiche auch ohne eine äussere magnetische Feldstärke zu ordnen. Diese Fernordnungen über 10^{11} bis 10^{15} Atome hinweg nennt man *Weissche Bezirke*, deren Entstehung, die mit der Entstehung einer Kristallordnung vergleichbar ist, *Selbstorganisationseffekt*. Die wichtigsten Ordnungsformen sind:

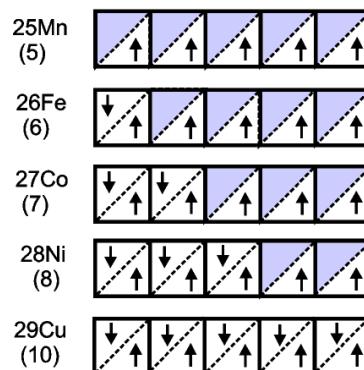
1. Ferromagnetische Struktur (Fig. 20.26a), z.B. Fe, Co, Ni
2. Antiferromagnetische Struktur (Fig. 20.26b), z.B. Mn, Cr
3. Ferrimagnetische Struktur (Fig. 20.26c), z.B. Ferrite

**Fig. 20.26:** Arten geordneter Spinstrukturen

Hund'sche Regel Derart geordnete Spinzustände können nur dann auftreten, wenn in mehreren Orbitalen die Elektronen nicht paarweise auftreten, d.h. mehrere Orbitale mit nur einem Elektron besetzt sind. Dies ist der Fall bei den Übergangsmetallen (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) und bei den seltenen Erden (Ce.....Yb). Beide Gruppen zeichnen sich durch unvollständig aufgefüllte, innenliegende Elektronenschalen aus. In den Metallen der Eisengruppe ist es das Niveau **3d**, das mit maximal **10** Elektronen, bei den seltenen Erden das Niveau **4f**, das mit **14** Elektronen besetzt werden kann sowie 5 d mit 10 Elektronen. Für die Besetzung gilt die **Hund'sche Regel**: Zuerst werden ausschliesslich Elektronen einer Spinrichtung eingebaut und erst danach die übrigen mit umgekehrten Spin (Fig. 20.27).



$$d_{\max} = 10$$

**Fig. 20.27:** 3d-Orbital: Besetzung nach der Hundschen Regel. Während Cu ein Elektron mehr hat als Ni, wird dort zur Auffüllung des 3d-Orbitals ein Elektron aus 4s genutzt

Austausch-energie Unter bestimmten Bedingungen stellen sich benachbarte Spins parallel, unter anderen Bedingungen antiparallel. Die Kopplung der Atome erfolgt durch die **Austauschenergie**. Sie bestimmt die Arbeit,

die zugeführt werden muss, um Spins zweier Elektronen aus ihrer Parallelstellung heraus um den Winkel α zu verdrehen (Fig. 20.28).

$$W = C(1 - \cos\alpha) \quad (20.41)$$

Die Konstante C ist dabei proportional zu der Austauschenergie A, deren Betrag von den Abständen der Atomkerne (Gitterkonstante a) und der in Frage kommenden Elektronen (Radius r der 3d- bzw. 4f-, 5d- Schale) abhängt. Sie ist in Fig. 20.29 dargestellt als Funktion von a/r , die wiederum vom Kritallgitter der betrachteten Materie abhängen.

Je grösser die Austauschenergie A, desto stabiler die Parallelstellung. Die Wärmebewegung wirkt Fernordnungszuständen grundsätzlich entgegen (Fig. 20.30).

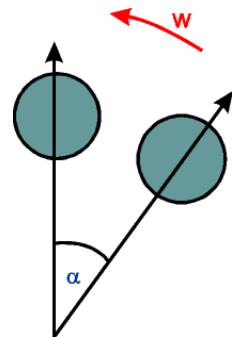


Fig. 20.28: Verdrehung zweier Dipole

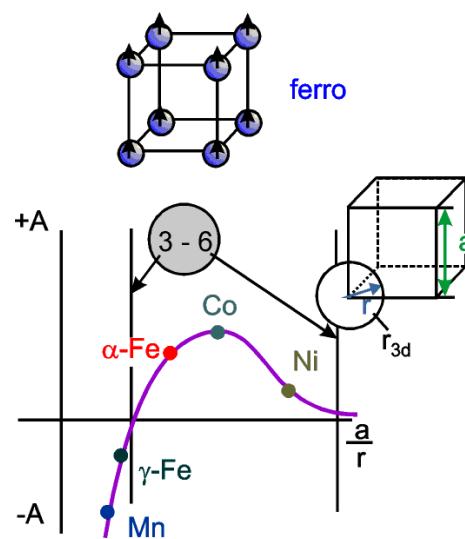


Fig. 20.29: Austauschenergie in Funktion von a/r

Curie-temperatur Bei der paramagnetischen *Curie-Temperatur* T_c verschwindet der Ferromagnetismus völlig. Oberhalb von T_c ist nur noch Paramagnetismus vorhanden. In Fig. 20.30 erkennbar steigt die Curietemperatur mit der Austauschenergie, d.h. je stärker die Austauschenergie ist, desto höher muss die Wärmebewegung sein, die erforderlich ist, um den Selbstorganisationseffekt zu stören.

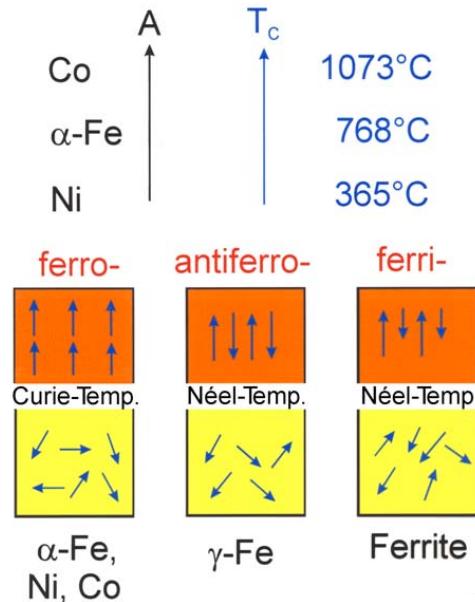


Fig. 20.30: Austauschenergie in Funktion von a/r

Weitreichende Ordnungsstrukturen haben zwangsweise Bereichsgrenzen, da die Ordnung an unterschiedlichen Stellen unabhängig voneinander beginnt. Die geordneten Bereiche wachsen dann zusammen.

Weiss'sche Bezirke Die Ferromagnetika sind daher in kleine Bereiche aufgeteilt. Innerhalb dieser Bereiche (10^{11} bis 10^{15} Atome) stellen sich die Spinmomente parallel. Die Bereiche magnetischer Fernordnung heißen *Weiss'sche Bezirke* (Fig. 20.31, Fig. 20.32). Für jeden Kristall gibt es Richtungen der leichtesten Magnetisierbarkeit. Bei Eisen sind dies die <100>-Richtungen.

Im ursprünglichen stabilen Zustand, d.h. ohne vorgängige Beeinflussung durch ein äußeres Magnetfeld, stellt sich eine Domänenkonfiguration ein, in der die magnetostatische Energie ein Minimum ist. Die Domänen sind dabei einzeln in Richtung der günstigsten Magnetisierbarkeit ausgerichtet. Am günstigsten sind die Energieverhältnisse, wenn das Material magnetisch neutral ist, d.h. keine Magnetisierung stattgefunden hat, d.h. alle magnetischen Feldstärken einer Domäne durch eine benachbarte kompensiert sind und die

Richtung der inneren magnetischen Feldstärke einen geschlossenen Ring ergibt.

Minimum der magnetostatischen Energie in Richtung leichtester Magnetisierbarkeit

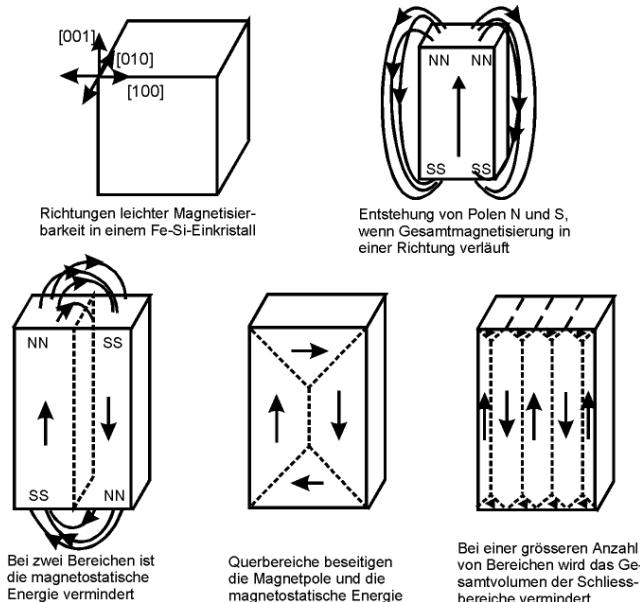


Fig. 20.31: Magnetostatische Energie

Der Übergang zwischen benachbarten Bereichen ist aus energetischen Gründen so aufgebaut, dass die Magnetisierungsvektoren kontinuierlich von der Richtung des einen Bereiches in den anderen übergehen (wenige Atomlagen). Diesen Übergang von einem Weiss'schen Bezirk in den nächsten nennt man **Blochwand** (Fig. 20.32). Sie ist das Analogon zur Korngrenze bei kristalliner Fernordnung.

**Weiss'scher Bezirk
Blochwand**

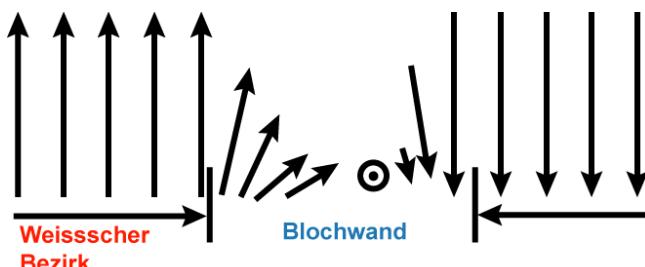


Fig. 20.32: Weiss'scher Bezirk und Blochwand; in jeder Domäne liegt die Magnetisierung in der am leichtesten magnetisierbaren Richtung vor (z.B. Fe [100], Ni [111]).

Magnetisierungsprozess Neukurve

Ferromagnetikum in einem Magnetfeld: Mit zunehmender Feldstärke

erfolgt ein Ausrichten sämtlicher Elementarmagnete in Richtung des äusseren Feldes. Die Magnetisierung ist in Fig. 20.33 dargestellt.

Bei Eisen sind die Elementarmagnete in Richtung der leichtesten Magnetisierbarkeit ausgerichtet [100] [010] [001]. Die Richtungen unterscheiden sich um 90° oder 180° .

Würde man bei einem ferromagnetischen Material die magnetische Feldstärke H verändern, so erkennt man die inneren Vorgänge im Material anhand der Veränderung der magnetischen Flussdichte B . Bei kleinen Feldstärken (a) finden 90° -Wandverschiebungen statt. Die Elementarmagnete 2 und 4 drehen sich in die zur Richtung des äusseren Feldes günstigere Lage des Elementarmagneten 1. B vergössert sich mit H .

90°-Wandverschiebung

Im Bereich (b) erfolgen dann 180° -Wandverschiebungen, so dass am Ende des Bereiches (b) alle Elementarmagnete die zum äusseren Feld günstigere Lage 1 eingenommen haben. Bei der 180° Wandverschiebung klappen Weisssche Bezirke insgesamt um. Diese sog. *Barkhausensprünge* sind hörbar (Barkhauseneffekt). Die Kurve B über H verläuft in diesem Bereich mit grösster Steigung.

180°-Wandverschiebung

Drehung

Bei weiterer Steigerung der magnetischen Feldstärke finden im Bereich (c) Drehprozesse statt. Die Elementarmagnete werden in Richtung des äusseren Feldes gedreht. Diese Drehung erfolgt kontinuierlich und ist umso stärker, je grösser die magnetische Feldstärke wird. Die Funktion $B(H)$ wird degressiv und läuft schliesslich bei hoher Feldstärke in einen Sättigungswert, der die vollständige Ausrichtung der Elementarmagnete markiert.

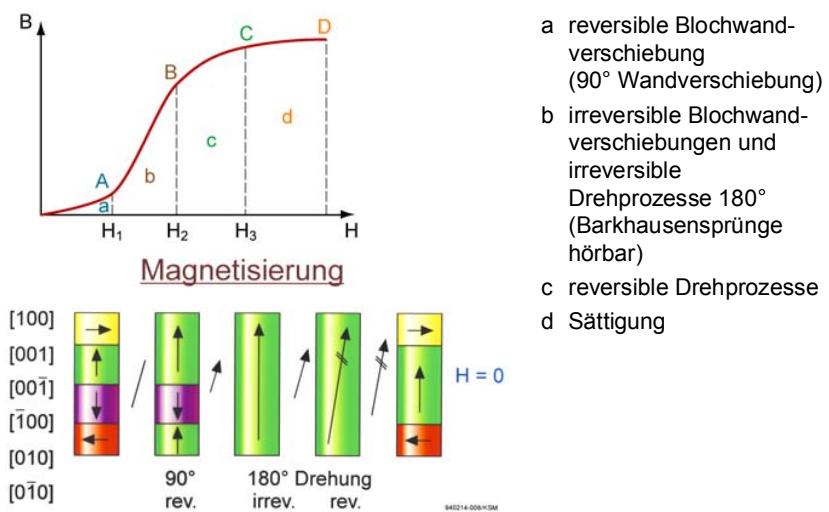


Fig. 20.33: Neukurve ferromagnetischen Materials

Hysterese,
Hystereseschleife

Die 90° -Wandverschiebungen sind reversibel, d.h. werden rückgängig gemacht, wenn die magnetische Feldstärke verschwindet. Dagegen sind die 180° -Wandverschiebungen irreversibel und bleiben bei verschwindender magnetischer Feldstärke unverändert, womit ein Restmagnetismus verbleibt. Bei Verringerung der magnetischen Feldstärke H folgt die Kurve $B(H)$ nicht der Neumagnetisierungskurve sondern nimmt einen anderen Verlauf. Diesen Unterschied zwischen der Magnetisierungskurve und der Entmagnetisierungskurve nennt man *Hysterese* (*Hysteresis*), den geschlossenen Kurvenzug über Magnetisierung und Entmagnetisierung die *Hystereseschleife*, die in Fig. 20.34 dargestellt ist. Pfeile kennzeichnen, wie der Pfad bei Veränderung der magnetischen Feldstärke durchlaufen wird.

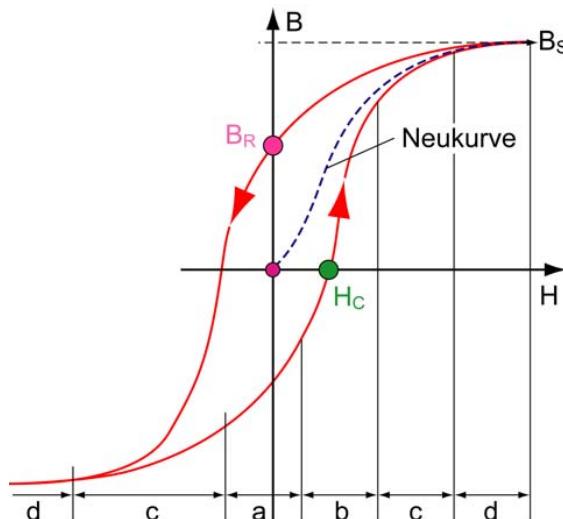


Fig. 20.34: Grenzschleife für ferromagnetisches Material

Grenzschleife

Bringt man von der Sättigung der Probe aus die Feldstärke H zum Verschwinden, so erniedrigt sich der B -Wert langsam (Fig. 20.34).

Remanenz (BR)

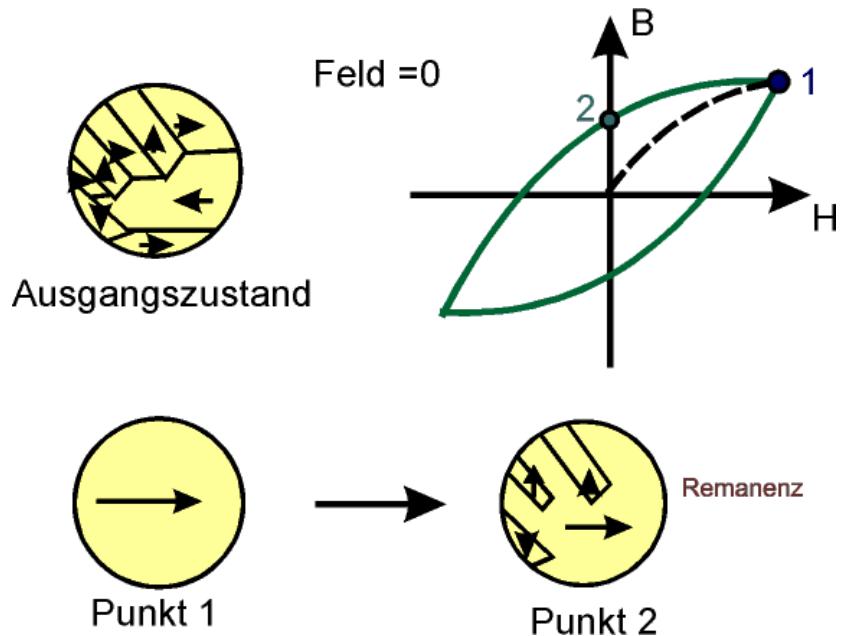
Remanenz Höhe der zurückbleibenden Induktion bei $H = 0$. Dieser beruht im wesentlichen auf der 180° -Wandverschiebung.

Koerzitivfeldstärke (HC)

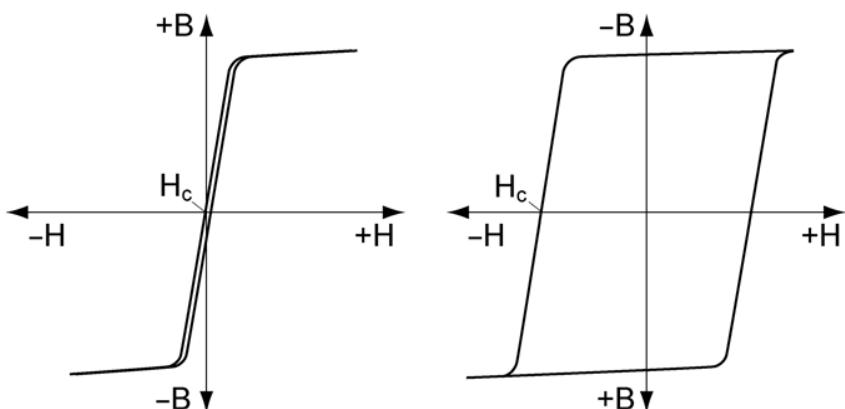
Koerzitivfeldstärke Magnetische Feldstärke, die erforderlich ist, um B auf 0 zu zwingen, d.h. die 180° Wandverschiebungen rückgängig zu machen.

Beispiel:

Gegeben ist die ferritische Bereichsstruktur eines ferromagnetischen Werkstoffes (Ausgangszustand). Zeichnen Sie die Strukturen für die Punkte 1 und 2.

**Fig. 20.35:** Hysteresisschleife

Es werden magnetisch weiche und magnetisch harte Materialien gemäss Fig. 20.36 voneinander unterschieden.

**Fig. 20.36:** Magnetisch weiche und magnetisch harte Materialien

Magnetische Härte Magnetisch harte Werkstoffe werden verwendet, um die Magnetisierung unabhängig von einem äusseren magnetischen Feld zu konservieren. Magnetisch harte Werkstoffe dienen zur Herstellung von Dauermagneten, Datenträgerbeschichtungen, magnetischen Speicherzellen. Gewünscht wird eine hohe Remanenz, um bei Abwesenheit eines äusseren Magnetfelds möglichst eine hohe Kraftwirkung zu erzeugen. Daneben sollen die magnetischen Eigenschaften auch erhalten bleiben, wenn äussere Magnetfelder stören, was hohe Koerzitivkräfte H_C verlangt. Insgesamt muss man den Grösstwert

des Produkts aus B und H , $(BH)_{\max}$ erreichen. $(BH)_{\max}$ markiert den Eckpunkt im zweiten Quadranten des BH-Diagramms. $(BH)_{\max}$ gemäss Fig. 20.37 ist daher das Mass für die magnetische Härte.

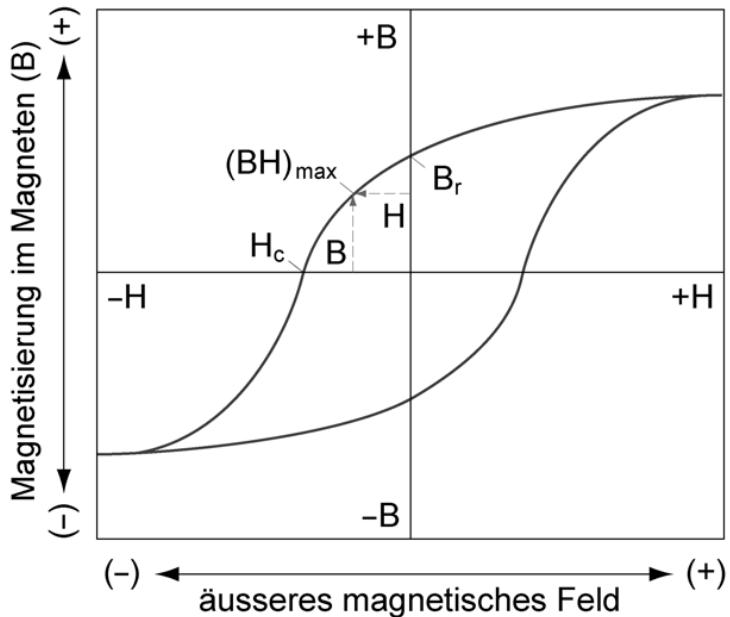


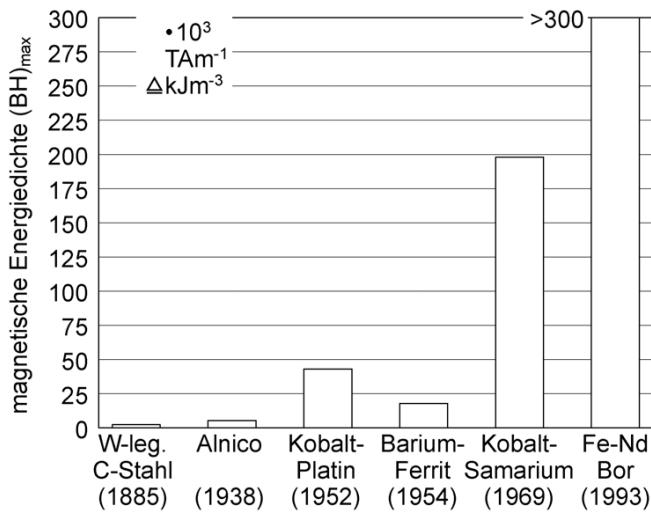
Fig. 20.37: Definition der magnetischen Härte

Weiterhin soll der Sättigungswert M_S der Magnetisierung hoch sein:

$$M_S = \frac{B_S}{\mu_0} - H \quad (20.42)$$

Alnico-Magnete Werkstofftechnisch muss die Bewegung der Blochwände behindert werden. Dies geschieht einerseits dadurch, dass in das ferromagnetische Material alle möglichen Arten von Störungen eingebracht werden, z.B. nicht ferromagnetische Teilchen, Gitterstörungen. Andererseits können ferromagnetische Teilchen geringer Grösse (ca. 10 nm) in eine Grundmasse aus nicht ferromagnetischem Material eingebettet werden. Diese werden im Magnetfeld ausgeschieden, wodurch längliche und kristallographisch orientierte Teilchen entstehen, die homogen magnetisiert sind, d.h. keine Blochwände haben. In dieser Art sind *Alnico-Magnete* aufgebaut, die aus Al, Ni, Co und Ti zusammengesetzt sind.

Seltenerd-Magnete Besseres $(BH)_{\max}$ werden durch Seltenerd-Übergangsmetall-Verbindungen, z.B. SmCo_5 erreicht. Die besten heute verfügbaren Magneten sind ebenfalls Seltenerdmagneten auf Basis Fe, Nd, B (siehe Fig. 20.38).

**Fig. 20.38:** Entwicklung hartmagnetischer Werkstoffe

Weichmagnetische Werkstoffe

Weichmagnetische Werkstoffe werden vor allem als Bleche für Elektromaschinen eingesetzt. Weil die Fläche innerhalb der Hystereseschleife ein Mass für den Ummagnetisierungsverlust darstellt, brauchen weichmagnetische Werkstoffe möglichst schmale Hysteresen. Im idealen Fall sind die Magnetisierungskurve und die Entmagnetisierungskurve deckungsgleich. Die Ummagnetisierungsverluste werden in W/kg angegeben. Auch weichmagnetische Werkstoffe benötigen einen möglichst hohen Sättigungswert M_S , um eine möglichst hohe Kraftwirkung zu erzeugen. Um für eine leichte Beweglichkeit der Blochwände zu sorgen, verwendet man grobkörniges Gefüge möglichst ohne Einschlüsse, wobei die Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit (<100>-Richtungen bei eisenbasierten Magneten) in Richtung von H weisen. Um die Grobkornglühung zu ermöglichen wird weichmagnetischen Blechen bis 4% Si zulegiert. Dadurch wird das Austenitgebiet abgeschnürt und der Werkstoff umwandlungsfrei ferritisches. Fig. 20.39 zeigt den Aufbau eines Blechlamellenpakets für eine Hochleistungsmaschine (Motor oder Trafo). Zur Verringerung der Wirbelstromverluste werden Eisenkerne aus dünnen gegeneinander isolierten Blechlamellen gestapelt. Fig. 20.40 zeigt die Entwicklung weichmagnetischer Werkstoffe. Die besten weichmagnetischen Werkstoffe sind heute amorphe Fe-B-Si-Werkstoffe (sog. metallische Gläser).

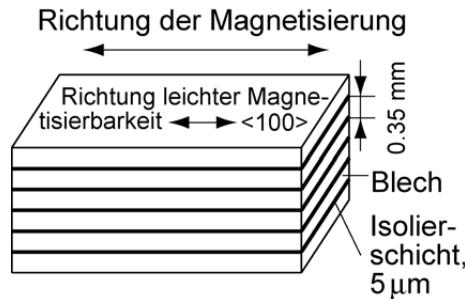


Fig. 20.39: Aufbau der Blechpakete elektrischer Maschinen

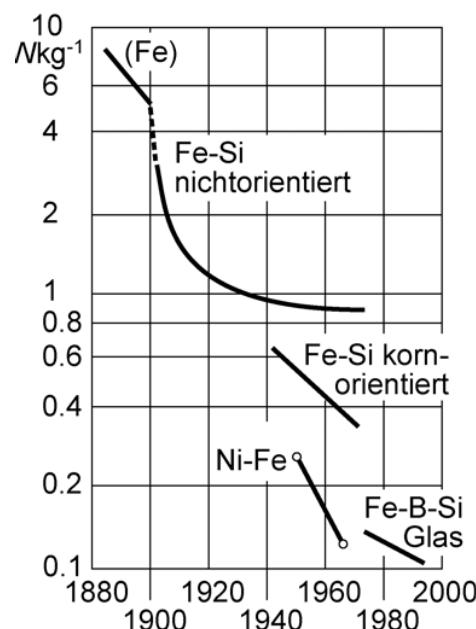


Fig. 20.40: Entwicklung weichmagnetischer Werkstoffe

Magnetische Eigenschaften magnetischer Werkstoffe zeigt Tab. 20.7.

	Sättigungsmagn. bei 20°C [A/m]	T _c [K]	Koerzitivfeldstärke H _c [A/m]
Fe	1.72·10 ⁶	1041	80
Co	1.44·10 ⁶	1346	796
Ni	0.48·10 ⁶		
5Mo79Ni	0.63·10 ⁶	638	56
4Si96Fe	1.57·10 ⁶		0.16
	Remanenz B _R [Vs/m ²]		40
AlNiCo	1.2		43'800

Tab. 20.7: Eigenschaften ferromagnetischer Werkstoffe

Magnetostriktion

Wird ein ferromagnetisches Material spontan magnetisiert, so treten kleine Längenänderungen auf. Diese Erscheinung bezeichnet

man als *Magnetostriktion*. Der Effekt ist dicht unterhalb der Curie-Temperatur am grössten.

Magneto-striktion

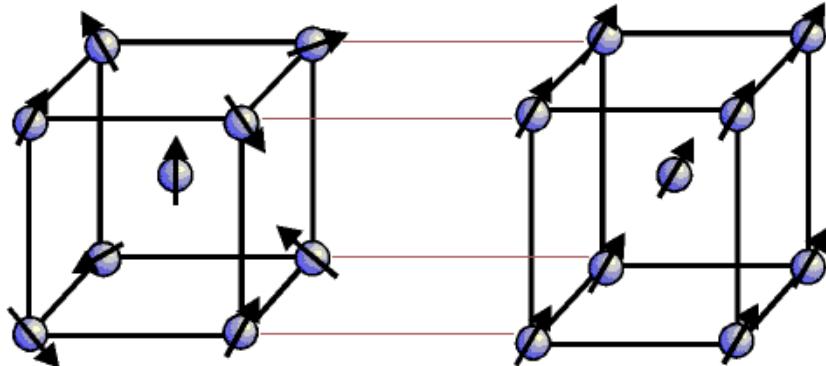


Fig. 20.41: Magnetostriktionseffekt

20.4 Supraleitung

Unter Supraleitung versteht man das plötzliche Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei sehr tiefen Temperaturen (T_C = Sprungtemperatur).

Sprung-temperatur Der spezifische elektrische Widerstand reiner Metalle sinkt mit abnehmender Temperatur und erreicht einen für den Werkstoff charakteristischen Wert bei 0 K. Bei Supraleitern dagegen fällt der spezifische Widerstand ab einer Temperatur, der Sprungtemperatur T_C plötzlich auf 0 K. Während die Sprungtemperatur metallischer Supraleiter zwischen 0 und 20 K liegt, erreichen oxidkeramische Werkstoffe (Perowkit) Werte deutlich über 100 K.

Cooper-Paare Im supraleitenden Bereich sind nicht mehr Einzelelektronen Träger des elektrischen Stroms sondern sog. Cooper-Paare, d.h. Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin, die sich insgesamt wie ein Teilchen verhalten. Bei diesen verschwindet die Streuung an Verunreinigungen und die Kollision mit schwingenden Gitteratomen.

Neben der Temperatur spielen bei der Supraleitung auch das äussere Magnetfeld und die Dichte des im Leiter fliessenden Stroms eine Rolle.

kritische magnetische Feldstärke, kritische Stromdichte Die Grenze zum normalleitenden Zustand hat bei den heutigen technischen Supraleitern die Form eines Dreieck-Segels gemäss Fig. 20.42, dessen Eckpunkte durch die kritische Temperatur T_C , die kritische Stromdichte j_C und die kritische magnetische Feldstärke H_C markiert sind. Niob-Zinn (Nb_3Sn) übertrifft dabei Niob-Titan (NbTi) in jeder Beziehung. Als intermetallische, spröde Verbindung ist es jedoch viel schwieriger zu handhaben als die Legierung NbTi .

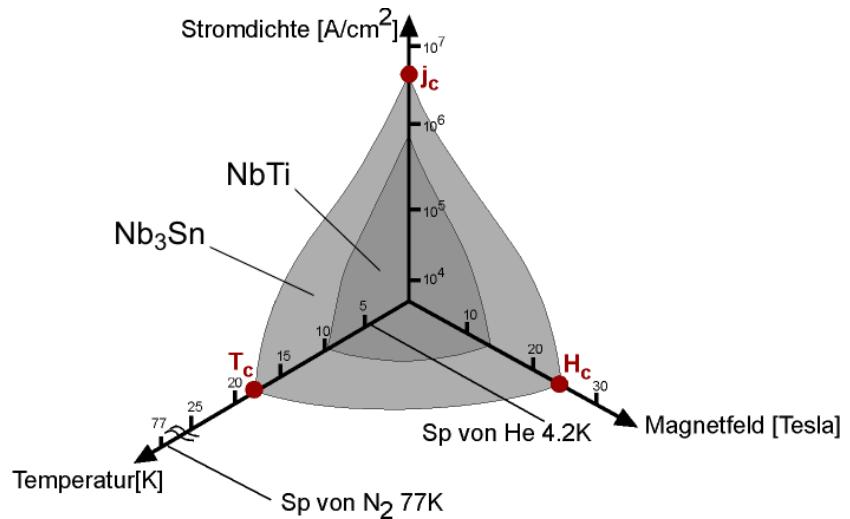


Fig. 20.42: Bereiche für die Supraleitung

Lippmann-Effekt Supraleitende Stoffe sind ideal diamagnetisch, d.h. im supraleitenden Werkstoff werden Magnettfelder mit Feldstärken unterhalb H_C gemäß Fig. 20.43 vollständig aus dem Leiter herausgedrängt. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Lippmann-Effekt*.

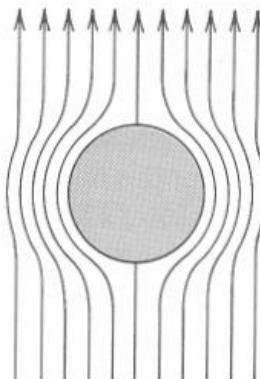


Fig. 20.43: Ideal diamagnetisches Verhalten supraleitender Werkstoffe

Meissner-Ochsenfeld-Effekt Das Eigenmagnetfeld des fliessenden Stroms wird bei Eintritt der Supraleitung nach aussen in eine dünne Oberflächenschicht verdrängt (Meissner-Ochsenfeld-Effekt). Die hierbei entstehenden, verlustlos fliessenden Induktionsströme bleiben ebenfalls auf eine dünne Oberflächenschicht von 0.1 bis 1 μm beschränkt.

Die Entwicklung besserer Supraleiter versucht alle drei kritischen Werte zu erhöhen. Die neuen keramischen Supraleiter glänzen durch ihre hohe Sprungtemperatur von 95 Kelvin und mehr. Bisher sind gute Supraleiter sehr spröde, was die Herstellung brauchbarer Leiter

und deren Handhabung deutlich erschwert. Sorgenkind ist auch die kritische Stromdichte. In der technischen Anwendung gilt die Faustregel, dass man brauchbare Werte für j_C und H_C erst bei Temperaturen

$$T \leq 0.8 \cdot T_C \quad (20.43)$$

erreichen kann.

Material	Tc [K]	Material	Tc [-k]
Wolfram	0,02	Nb ₃ Sn	18,3
Aluminium	1,18	Nb ₃ Ge	23
Zinn	3,72	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92
Blei	7,19	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
Nb-Ti	10,2	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈	153

Reine Metalle

Legierungen

Verbindungen

Keramik

Tab. 20.8: Sprungtemperaturen einiger supraleitender Werkstoffe

Fig. 20.44 zeigt den Aufbau eines technischen Supraleiters. Dabei sind Fasern supraleitenden Materials in normaleitendes Kupfer eingebettet. Die Kupfermatrix übernimmt die elektrische Leitung im Normalzustand. Der Leiter wird durch einen Kühlmantel umgeben, der gegenüber der Umgebung isoliert wird.

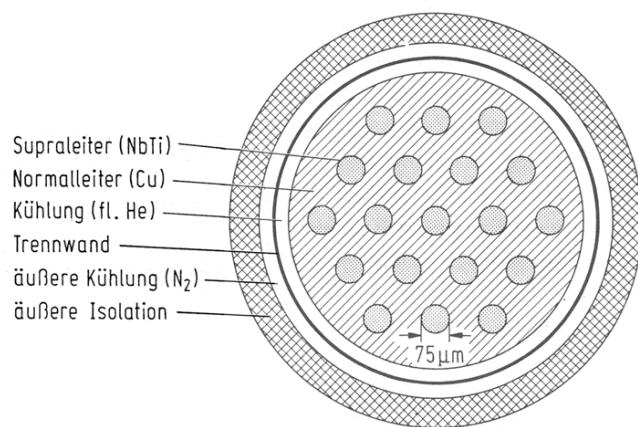


Fig. 20.44: Aufbau eines technischen Supraleiters

Kap. 21 Polymere - Struktur

21.0 Lernziel

1. Diskussion der chemischen Verknüpfungsmöglichkeiten durch Polyreaktionen
2. Anordnung von linearen und verzweigten Kettenmolekülen sowie von vernetzten Raumkettenmolekülen
3. Diskussion der Haupt- und Nebenvalenzkräfte

21.1 Einführung

Kunststoff = Werkstoff nach Mass Polymere sind Materialien, deren wesentliche Bestandteile aus makromolekularen Verbindungen bestehen, die synthetisch oder durch Umwandlung von Naturprodukten entstehen.

Kunststoffe sind Werkstoffe nach Mass, da ihre Eigenschaften in weiten Grenzen gezielt eingestellt werden können.

Historie

- | | |
|------|---|
| 1844 | Goodyear Vulkanisierung Kautschuk |
| 1844 | Linoleum |
| 1859 | Zellulose |
| 1865 | Parkesin Celluloidartig.
Künstliches Elfenbein, künstliches Schildpatt |
| 1909 | 1. Industriell produzierter Kunststoff = Phenolharz
L. Hendrik Baekeland |
| 1911 | Erscheinen der Zeitschrift „Kunststoffe“ |



Fig. 21.1: Telefon und Radio mit Gehäuseteilen aus Phenolharz Bakelite

Wichtige Kunststoffgruppen, ihre Kurzbezeichnungen und typische Anwendungen sind in (Tab. 21.1) angegeben.

Code	Bezeichnung	Anwendung
PVC	Polyvinylchlorid	Fussbodenbeläge
PET	Polyethylenterephthalat	Getränkeflaschen
PE	Polyethylen	Kunststoffverpackungen, Folien
PS	Polystyrol	Gehäuse, Plastikmodelle, Schaum
PTFE	Polytetrafluorethylen	Pfannenbeschichtung, Gleitbuchsen
PA	Polyamid	Air Bag, Maschinenteile
PP	Polypropylen	Gehäuse, Koffer, Gartenmöbel
SP, UP	Polyester	Gewebebestandteil
PU	Polyurethan	Bauschaum
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk	Dichtungen
PMMA	Polymethylmethacrylat	Klarsichtscheiben (Plexiglas)
PC	Polycarbonat	Schutzscheiben, CD, Glasersatz

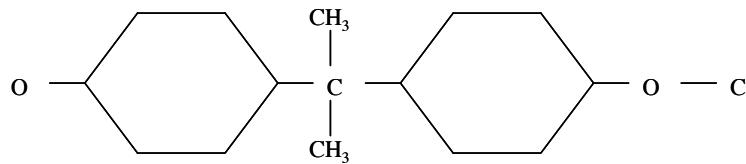
Tab. 21.1: Kurzbezeichnungen von einigen Kunststoffen (DIN 7728)

Beispiel Polycarbonat

Handelsnamen: Makrolon, Durolon, Leseon, Polygard usw.

Geschichte:

- 1958: Beginn industrielle Herstellung, Anwendung: Haushaltsgegenstände
- 1967: Technische Teile: elektrische Geräte, Filmkassetten, Am-pelgehäusen, Mobiltelefone, Autoheckleuchten usw.
- 1971: Bau: Stege und Massivplatten aus PC sind hochbruchfest und viel leichter als Glasplatten. Somit wird PC zum idealen Material für elegante Dachkonstruktionen
- 1982: erste Audio-CD , Material: PC. Auch heute noch Einsatz für optische Speichermedien («Blu-ray discs»)
- 1992: Mehrwegflasche aus PC. In Europa verdrängen transparente Kunststoffe fast vollständig das Glas in Autoscheinwerfern. PC verdankt seinen Einsatz v.a. seinem geringen Gewicht sowie seiner Schlagfestigkeit und eröffnet grosse Gestaltungsfreiheit.

**Fig. 21.2:** Chemischer Aufbau von Polycarbonat

Eigenschaften:

- Thermoplast, CO₂-durchlässig, selbstverlöschend
- Mechanische Eigenschaften
 - E-Modul: 2400 MPa
 - Streckspannung: 65 MPa
 - mehr als 80% Bruchdehnung
 - Temperaturbereich: –150/+135 °C schlagzäh
 - hohe Wärmeformbeständigkeit, geringe Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur
- Optische Eigenschaften
 - Transparent (glasklar), in allen Farben einfärbbar
 - Beständig gegen hochenergetische Strahlung, insb. UV-Schutz.
 - undurchlässig für CO₂-Laserstrahlung

Anwendungsbeispiele: (Fig. 21.3, Fig. 21.4, Fig. 21.5)

- Gebrauchsgegenstände: Mobiltelefone, Geschirr, Steckdosen, Computergehäuse, Schutzhelme, Sonnenbrillen, Armbanduhr
- medizinischer Bereich: z.B. nadelfreies Injektionsgerät, Infusionszubehör
- Maschinenindustrie: Maschinenverkleidungen, Schutzvorrichtungen
- Automobile-Industrie: Interieur, Scheinwerferreflektoren, Konsolenverkleidung
- Konstruktion: Dachkonstruktionen, Gebäudeverkleidungen
- Informationstechnik: CD

**Fig. 21.3:** Polycarbonat im Medizinalbereich und für Geschirr



Fig. 21.4: Polycarbonat für Dachkonstruktionen und Schutzvorrichtungen



Fig. 21.5: Polycarbonat für Autoscheinwerfer und CD

Beispiel Biodegradable Polymerschrauben und -platten

Schrauben und Platten aus biodegradablem Werkstoff, welche bei der operativen Stabilisierung von Knochenbrüchen eingesetzt werden, werden zu gegebener Zeit, wenn der Bruch geheilt ist, durch den Körper resorbiert. Dadurch wird eine zweite Operation zur Entfernung der Fixierungshilfen gespart. Als Beispiel (Fig. 21.6) LactoSorb, ein Copolymer aus 82% Poly-L Lactidsäure und Polyglycolsäure.

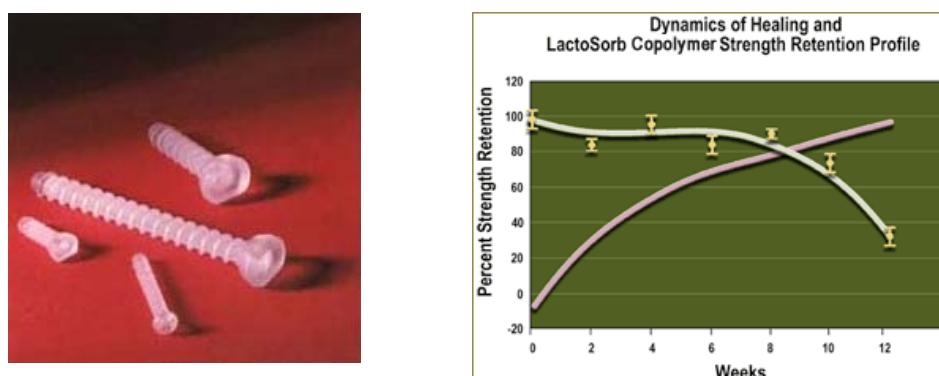


Fig. 21.6: Links: Schrauben aus dem biodegradablen Werkstoff Lacto-Sorb. Rechts: Heilungsverlauf (ansteigend) und Restfestigkeit von Schrauben und Platten aus LactoSorb (abfallend) über der Zeit.

21.2 Chemischer Aufbau der Polymere

Die Polymere basieren mit wenigen Ausnahmen auf der Fähigkeit des Kohlenstoffatoms zu Atombindungen, welche unter geeigneten Bedingungen Ketten (und Ringe) bilden (Fig. 21.7).

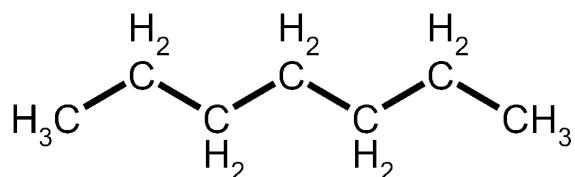


Fig. 21.7: Kohlenstoffverbindung Heptan (kurze Kette, Monomer)

Die Grösse der Makromoleküle ergibt sich aus der Zahl der reagierenden Monomereinheiten. Es entsteht ein Gemisch von verschiedenen langen Molekülen. Das Molekulgewicht bei linearen und verzweigten Molekülen beträgt zwischen 8.000 und 300.000, in Extremfällen bis 1 Mio. (PP). Bei vernetzten Kunststoffen ist theoretisch das ganze Teil das Molekül.

Atombindungen (kovalente Bindungen) des C-Atoms:

Die äussere, mit 4 Elektronen besetzte Schale des C-Atoms füllt sich auf die Edelgaskonfiguration mit 8 Elektronen auf (Fig. 21.9). Orbitale sind „Schubladen“ für Elektronen.

Pauli-Prinzip Pauli-Prinzip: In einem Orbital befinden sich max. 2 Elektronen.
Hundsche Regel Hundsche Regel: Elektronen besetzen Orbitale gleicher Energie einzeln. (vgl. Sitzplatzbelegung in der SBB)

An die Stelle des Wasserstoffs können auch andere Atome treten wie Sauerstoff, Stickstoff oder auch Kohlenstoff. Aus Symmetriegründen ergibt sich zwischen den miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen ein Valenzwinkel von $\approx 109^\circ$. Das Methanmolekül hat die Gestalt eines Tetraeders (Fig. 21.10). Die kovalente Bindung erlaubt auch die Auffüllung der Schale mit äusseren Elektronen verschiedener Atome, woraus sich die *Kettenbildungsfähigkeit* der Kohlenstoffatome ableitet. Auf diesen Ketten mit einem Rückgrat aus Kohlenstoff oder Kohlenstoff und anderen Atomen beruhen alle organischen Werkstoffe und die Kunststoffe. Aber auch diese Ketten sind keineswegs lineare gestreckte Gebilde, sondern räumlich angeordnet, wie es sich aus dem Valenzwinkel ergibt.

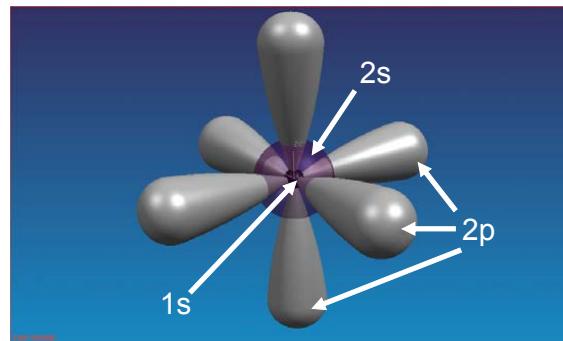


Fig. 21.8: Orbitale des Kohlenstoffatoms. $1s^2 2s^2 2p^2$

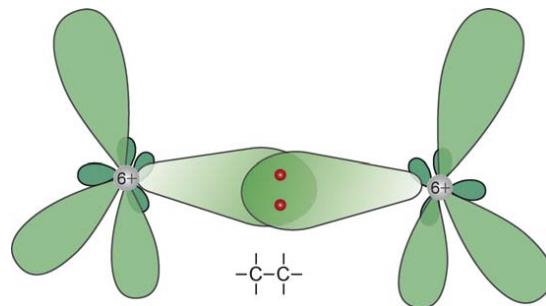


Fig. 21.9: Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen

Molekül- orbitale

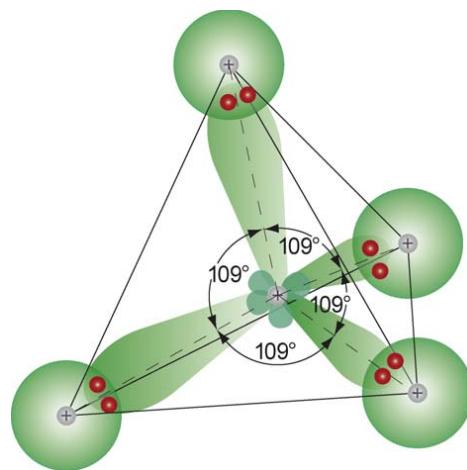


Fig. 21.10: Struktur von Methan CH_4 . Verfeinertes Modell der räumlichen Elektronenwolkenstruktur

Das Kohlenstoffatom weist im *Grundzustand* in der L-Schale zwei 2s- und zwei 2p-Elektronen auf. In dieser Form könnte das über nur zwei ungepaarte Elektronen verfügende Atom (Fig. 21.11a) nur zwei Bindungen eingehen. Durch *Energiezufuhr* ist es aber möglich, *eines der 2s-Elektronen* in das noch leere 2p-Orbital zu bringen (Fig.

21.11b). In diesem *angeregten Zustand* stehen nun *vier unpaarige Elektronen* für die Ausbildung von Bindungen zur Verfügung.

Promo-vierung

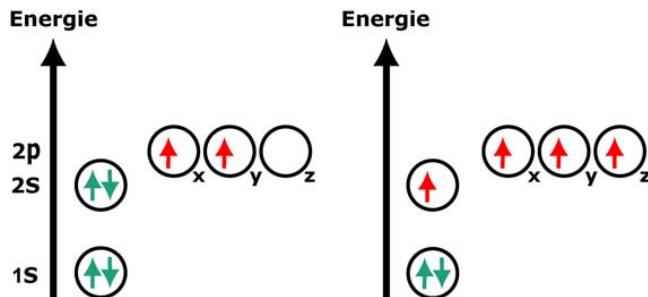


Fig. 21.11: links: Kohlenstoff im Grundzustand, rechts: Kohlenstoff im angeregten Zustand

Hybridisierung

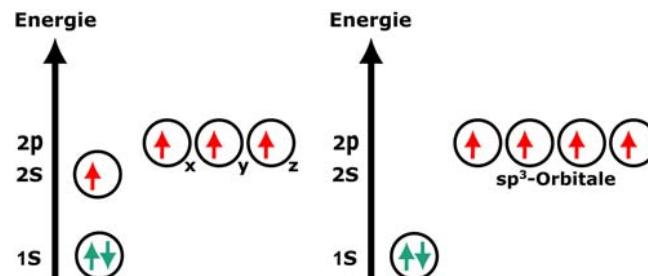


Fig. 21.12: links: Kohlenstoff in angeregtem Zustand, rechts: Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert

Auf Grund von Fig. 21.11b müsste man für das Methanmolekül CH₄ zwei Typen von Bindungen erwarten: Eine Bindung, entstanden durch Überlappung des 2s-Orbitals des Kohlenstoffs mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms und drei weitere Bindungen, die durch die Kombination von Wasserstoff-1s-Orbitalen mit den 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs gebildet wurden. Die drei letztgenannten Bindungen wären gleichwertig und senkrecht zueinander angeordnet; die vierte Bindung wäre in ihrer Richtung nicht festgelegt, da sie durch die Überlappung zweier kugelförmiger Orbitale entstehen würde. Messungen ergaben aber, dass die vier Elektronenpaarbindungen im CH₄-Modell absolut gleichwertig sind und das Molekül vollkommen symmetrisch ist.

Deshalb müssen die vier Orbitale der *L-Schale* *hybridisiert (gemischt oder gekreuzt)* werden (Fig. 21.12), wobei vier neue, energiegleiche Orbitale entstehen. Da sie aus einem s- und drei p-Orbitalen gebildet werden, bezeichnet man sie als sp^3 -Orbitale.

Die Form dieser neuen Orbitale lässt sich berechnen (Fig. 21.13). Eine gewisse Ähnlichkeit mit einem p-Orbital besteht, doch sind hier die beiden Lappen des Orbitals verschieden gross. Bindungen werden mit dem *grösseren Lappen der sp^3 -Orbitale* gebildet. Dabei ist eine *stärkere Überlappung* möglich als bei der Kombination zwischen einem gewöhnlichen 2p und einem 1s-Orbital (Fig. 21.13b). So entsteht eine starke Bindung, es wird viel Bindungsenergie frei und der Energieaufwand für den Übergang vom Grundzustand zum angeregten, sp^3 -hybridisierten Zustand wird mehr als wettgemacht.

sp^3 -Hybridisierung Mit dem sp^3 -hybridisierten C-Atom können also mehr und bessere Bindungen gebildet werden als mit dem Kohlenstoffatom im Grundzustand.

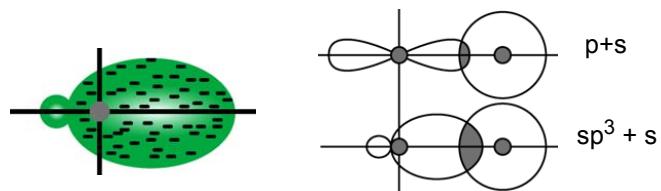


Fig. 21.13: Hybridisierung

In vielen organischen Verbindungen ist das Kohlenstoffatom nur mit drei weiteren Atomen verknüpft, mit einem davon durch eine Doppelbindung. Bei diesen C-Atomen ist durch die Kombination des 2s-Orbitals und nur zweier der drei vorhandenen 2p-Orbitale eine andere Hybridisierung eingetreten.

sp^2 -Hybridisierung Dabei entstehen drei neue Orbitale, die als sp^2 -Orbitale bezeichnet werden. Sie haben eine sehr ähnliche Form wie die sp^3 -Orbitale (Fig. 21.14a).

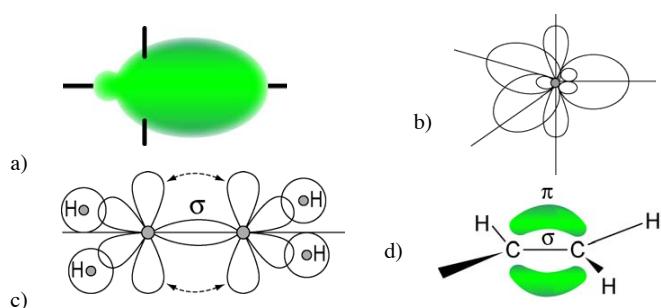


Fig. 21.14: sp^2 -Hybridisierung

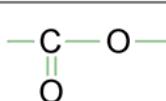
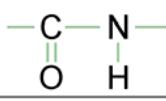
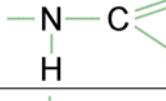
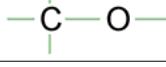
σ -Bindungen Fig. 21.14b zeigt die Geometrie eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms: Die drei sp^2 -Orbitale liegen in einer Ebene, wobei die Achsen der Orbitale Winkel von 120° einschliessen. Das übriggebliebene p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Im Ethylenmolekül

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (Fig. 21.14c) ist die C-H Bindung die sp^2 -Hybridisierung der Wasserstoff- und Kohlenstofforbitale. Bei allen diesen Bindungen erfolgt die Überlappung zwischen den Orbitalen in Richtung der Symmetriearchse der Orbitale. Solche Bindungen werden als σ -Bindungen bezeichnet.

π -Bindungen

Die beiden übriggebliebenen p-Orbitale stehen parallel zueinander. Wenn sich die σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen gebildet hat, stehen sie so nahe nebeneinander, dass sie sich seitlich überlappen können (Fig. 21.14c). Dadurch entsteht aus den beiden je ein Elektron enthaltenden p-Orbitalen ein neues, doppelt besetztes Orbital. Dieses besteht aus zwei Elektronenwolken, von denen die eine über und die andere unter der aus den C- und H-Atomen gebildeten Molekülebene liegt. Eine solche, durch seitliche Überlappung von p-Orbitalen entstandene Bindung, wird als π -Bindung bezeichnet. Der Überlappungsgrad zwischen den Orbitalen ist dabei geringer als bei der C-C- σ -Bindung. Deshalb ist eine π -Bindung weniger stabil und reaktionsfähiger als eine σ -Bindung.

Neben dem Kohlenstoff können auch Stickstoff und Sauerstoff in die Ketten eingebaut werden. In (Tab. 21.2) sind die verschiedenen Möglichkeiten bei den Polymeren dargestellt.

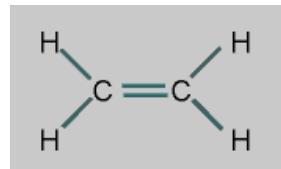
Art der Bindung	Symbol	Beispiele (synthetisch)
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung		Polyethylen, Kautschuk
Esterbindung		Polyesterfasern
Amidbindung		Polyamidfasern (Nylon, Perlon)
Urethanbindung		Polyurethane
Ätherbindung		Polymerivate von Formaldehyd

Tab. 21.2: Arten hochmolekularer Stoffe

Ein Verknüpfen von niedermolekularen Bausteinen zu hochmolekularen Kettenmolekülen ist nur möglich, wenn entweder ungesättigte Bindungen oder reaktionsfähige Endgruppen in bzw. an den niedermolekularen Ausgangsmolekülen – man spricht von Monomeren – vorhanden sind.

Ungesättigte Bindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, Polymerisation

Doppelbindung Der Kohlenstoff kann nicht nur in einer Einfachbindung mit anderen Kohlenstoffatomen verbunden sein, vielmehr sind auch Doppel- und Dreifachbindungen möglich. Die einfachste Doppelbindung findet sich beim Molekül des Ethylens, dem niedermolekularen Baustein, dem Monomeren des Polyethylens.



Die Bindungsenergie der Doppelbindung beträgt mit 560 kJ/mol weniger als das Doppelte der Einfachbindung mit 350 kJ/mol. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Doppelbindung unter Abgabe von Energie in die energetisch stabilere Einfachbindung überführt werden kann.

Dreifachbindung Neben der Doppelbindung ist bei den Alkinen auch eine Dreifachbindung möglich.

Durch Aufspalten solcher Mehrfachbindungen in den Molekülen der Monomeren verknüpfen sich diese zu Kettenmolekülen. Es kommt zur Polymerisation.

Monomere mit reaktionsfähigen Endgruppen, Polyaddition und Polykondensation

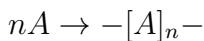
Reaktions-fähige Endgruppen Moleküle (R), die zwei reaktionsfähige Endgruppen besitzen (bifunktionell), können mit anderen Molekülen (R'), die ebenfalls zwei andere, mit den ersten reaktionsfähige Endgruppen besitzen, reagieren. Hierdurch kommt es ebenfalls zur Kettenbildung.
Die Kettenbildung erfolgt

durch den Wasserstoff bei Aromaten	---H
die Hydroxylgruppe von Alkoholen	---OH
die Aldehydgruppe des Formaldehyds	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C=O} \end{array}$
die Carboxylgruppe von organischen Säuren	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C(OH)=O} \end{array}$
die Isocyanatgruppe von Isocyanaten	---N=C=O
die Epoxidgruppe von Polyepoxiden	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{---C---CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$
die Amidogruppe von Amiden und Polyamiden	---CO---NH_2
die Aminogruppe	---NH_2

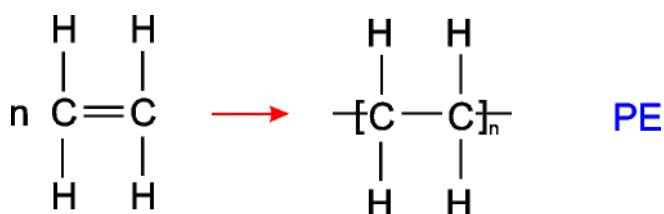
Werden bei Reaktionen der Gruppe keine Reaktionsprodukte abgespalten – es findet nur eine Addition der Bausteine statt – dann spricht man von Polyaddition. Reagieren hingegen solche Endgruppen miteinander, bei denen Reaktionsprodukte abgespalten werden, die abzuführen sind, dann spricht man von einer Polykondensation. Für ein Vernetzen von zunächst fadenförmigen Kettenmolekülen zu Raumnetzmolekülen müssen nach der Kettenbildung noch Vernetzungsstellen vorhanden sein. Solche Vernetzungsstellen können entweder noch weitere ungesättigte Bindungen in der Kette sein oder noch nicht abgesättigte end- oder seitenständige reaktionsfähige Gruppen.

Polymerisation

Def.: Unter Polymerisation versteht man die chemische Verknüpfung von gleichen niedermolekularen Ausgangsmolekülen (Monomeren), die Doppelbindungen enthalten, zu Makromolekülen (Polymeren), mit derselben elementaranalytischen Zusammensetzung. Der Zusammenschluss zu Ketten erfolgt durch Öffnen der Doppelbindungen.



Beispiel: Polyethylen



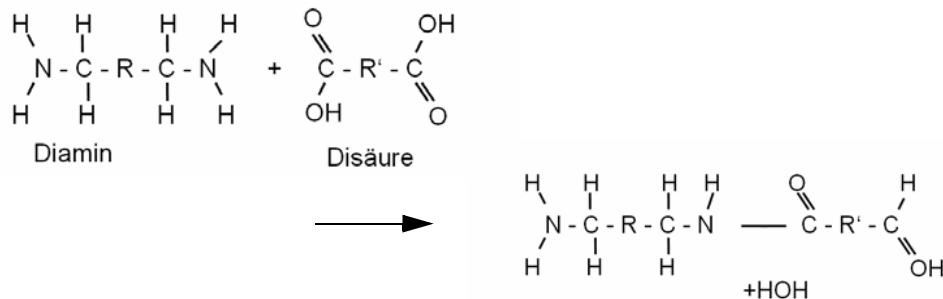
Für die Öffnung der Doppelbindung ist eine gewisse Aktivierungsenergie nötig.

Polykondensation

Def.: Unter Polykondensation versteht man die Verknüpfung gleicher oder verschiedenartiger Moleküle unter Abspaltung eines niedermolekularen Stoffes. Die Verknüpfung geschieht hier durch reaktionsfähige Endgruppen der Monomere.



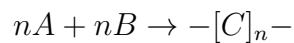
Beispiel: Polyamide



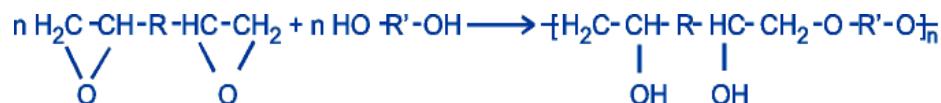
Bei den niedermolekularen Stoffen handelt es sich um H_2O , HCl oder ähnliche Moleküle.

Polyaddition

Def.: Unter Polyaddition versteht man die Verknüpfung gleicher oder verschiedenartiger Moleküle ohne Abspaltung eines Stoffes. Die Verknüpfung erfolgt durch eine intramolekulare Umlagerung. Wasserstoffatome, die sich relativ leicht aus den funktionellen OH, NH_2 - oder COOH -Gruppen lösen lassen, werden von einem Molekül zum anderen verschoben.



Beispiel: Epoxidharze



Mischpolymerisate

Durch rein mechanische Mischungen von Polymerisaten entstehen sogenannte *Mischpolymerisate* (\rightarrow *Polyblends*), deren Eigenschaften sich als Kombination der Eigenschaften der einzelnen Ausgangsstoffe ergeben. Eigenschaften von Mischpolymerisaten

- kaum Löslichkeit zwischen Polymerschmelzen
- I.d.R. entstehen Produkte, deren Eigenschaften zwischen denen der einzelnen zusammengemischten Polymerisate liegen (Mischung der Eigenschaften)
- Bildung von Durchdringungsnetzwerken (selten)
- (IPN = interpenetrierende Netzwerke) zur Optimierung mechanischer Eigenschaften

Mischungstyp	Technische Produkte
Weiche Matrix + weiche disperse Phase	Elastomer-Blends
Weiche Matrix + harte disperse Phase	Polymergefüllte Elastomere (verstärkte Polymere)
Harte Matrix + weiche disperse Phase	Schlagzähe Thermoplaste
Harte Matrix + harte disperse Phase	Thermoplast-Blends

Tab. 21.3: Mischpolymerisate (Polyblends) aus Phasen A (Matrix) und B (Partikel)

Copolymerisate

Lässt man zwei oder mehr verschiedene Monomere miteinander polymerisieren, so erhält man *Copolymerisate* mit z. T. ganz "neuartigen" Eigenschaften. Allerdings können nicht beliebige Monomere copolymerisiert werden. Dies ist nur unter ganz bestimmten chemischen Voraussetzungen möglich und erfordert ein grosses Know-How. Die Bedeutung der Copolymeren ist stark zunehmend, gerade weil ihre Eigenschaften besser als die Summe der Eigenschaften der einzelnen Komponenten sind. In (Tab. 21.4) ist als Beispiel angegeben, wie sich die Eigenschaften von Polystyrol durch Copolymerisation mit verschiedenen Copolymeren ändern.

Comonomer	Code	Einfluss auf PS
Acrylnitril	AN	höhere Festigkeit, Zähigkeit, Beständigkeit gg. Kraftstoffe, Lösungsmittel
Acrylsäureester-Elastomer	ACM	höhere Schlagzähigkeit, geringere Wärmestandfestigkeit, verringelter E-Modul, geringere Festigkeit
α -Methylstyrol	MS	höhere Wärmestandfestigkeit
chloriertes Ethylen	PE-C	höhere Schlagzähigkeit
Methylmethacrylat	MMA	bessere Transparenz
Butadienkautschuk	BR	wie ACM, jedoch schlechtere Witterungsbeständigkeit

Tab. 21.4: Eigenschaftsveränderungen von Polystyrol durch Comonomere

21.3 Gestalt der Makromoleküle von Polymeren

Bedingt durch das chemische und technische Herstellungsverfahren und die Monomerart liegen die Makromoleküle in verschiedenen Baustrukturen (Gestalten) vor. Viele Eigenschaften der Kunststoffe hängen direkt davon ab.

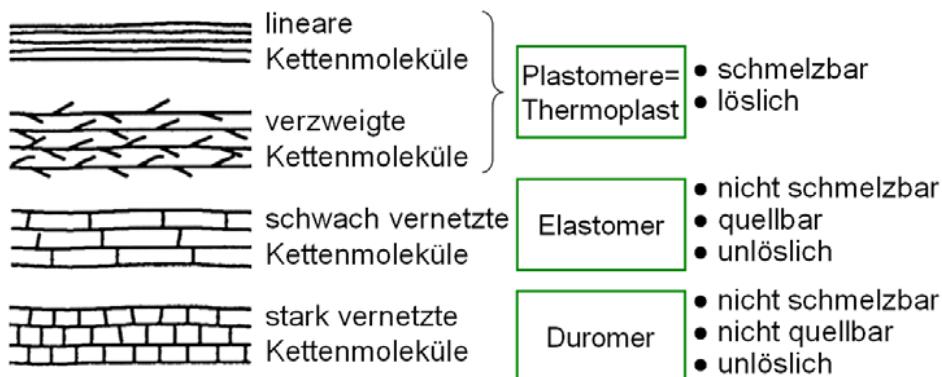


Fig. 21.15: Schematische Darstellung der Anordnung der Kettenmoleküle

Lineare Kettenmoleküle entstehen durch Polymerisation und Polykondensation von bifunktionellen Monomereinheiten (= Monomere, die mit zwei weiteren Monomeren reagieren können). Beispiele sind Moleküle mit einer C=C-Bindung, mit zweifacher Alkoholgruppe HO–R–OH oder einer zweifachen Säuregruppe HOOC–R–COOH. Durch Anwesenheit von Monomeren mit mehr als zwei funktionellen Gruppen entstehen verzweigte und vernetzte Makromoleküle. Beispiele sind hier C=C–R–C=C... Bei der Polyaddition können durch die intramolekulare Umlagerung von H-Atomen neue funktionelle Gruppen entstehen, so dass hier verzweigte und vernetzte Makromoleküle zu erwarten sind.

Lineare und verzweigte Molekülketten ergeben schmelzbare und lösliche Kunststoffe. Sie werden als **Plastomere (Thermoplaste)** bezeichnet.

Liegt eine **schwache Vernetzung** vor, so sind solche Kunststoffe nur nach Zerreissen der Vernetzungen wieder schmelzbar. In Lösungsmitteln quellen sie auf, gehen jedoch nicht in Lösung. Sie werden als **Elastomere** bezeichnet.

Mit zunehmender **starker Vernetzung** geht auch die Quellbarkeit verloren, aus den zahlreichen Makromolekülen ist quasi ein einziges Netzwerk, also ein Makromolekül, entstanden. Diese Stoffe werden **Duromere (Duroplaste)** genannt (Fig. 21.16).

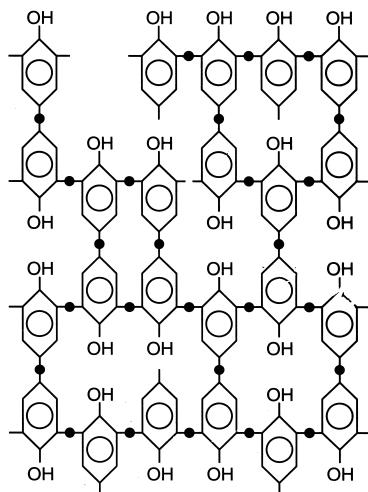


Fig. 21.16: Phenol-Formaldehydharz: Makromolekülausschnitt eines Duromers: Engmaschiges Raumnetz

Eng vernetzte Kunststoffe können nur mehr spanabhebend bearbeitet werden. In der technischen Anwendung ist es also nötig, dass die Vernetzung erst nach der Formgebung stattfindet. Dem Verarbeiter werden deshalb nur vorreagierte Produkte abgegeben (nichtvernetzter Aufbau der Moleküle, d. h. nicht alle funktionellen Gruppen haben reagiert). Oft befinden sich solche Vorprodukte im Monomer- oder in einem niedermolekularen Zustand. Durch Druck, Temperatur, Licht (UV) resp. mit Reaktionsharzen versehen, wird die chemische Reaktion ausgelöst und die Vernetzung (Aushärtung) erfolgt.

Schwach vernetzte Kunststoffe werden aus der unvernetzten Rohform durch die Vulkanisation (= chemische Vernetzung linearer Kunststoffe) hergestellt. Folgende Vulkanisationsmittel werden verwendet:

- Schwefel und Schwefelverbindungen
- Metalloxide und Peroxide
- energiereiche Strahlung

Die lockere Vernetzung wird durch Reaktion von noch ungesättigten Doppelbindungen ermöglicht, was meist bei erhöhter Temperatur geschieht. Die vernetzten Endprodukte sind nur noch schwierig verarbeitbar. Auch in der Elastomerindustrie werden also primär unvernetzte Makromoleküle angestrebt. Im natürlichen Rohkautschuk ist dies der Fall, künstlich hergestellte Elastomere sind diesem natürlichen Molekül nachgebildet (beide enthalten eine grosse Zahl ungesättigter Kohlenstoffverbindungen).

Lineare und verzweigte makromolekulare Werkstoffe (Thermoplaste) werden in der flüssigen (viskosen) Phase verarbeitet. Auch eine nachträgliche Verarbeitung durch Wiedererwärmung ist möglich.

Verarbeitung

Thermoplaste:

schmelzflüssiges Endprodukt

Spritzgiessen, Extrudieren, Verschäumen, Kalandrieren

Duroplaste:

Vorprodukt mit anschliessender Polyreaktion

Spritzgiessen, Verschäumen, Strangpressen, Spritzpressen, Gießen, Laminieren

Elastomere:

Vorprodukt unvernetzt,

(Vulkanisation durch z.B. Schwefel, Metallocide, Strahlung)

Formpressen, Strangpressen

Nachbearbeitung:

Thermoplaste: Umformen (Strecken, Ziehen), Schweißen, spanende Bearbeitung

Duroplaste: spanende Bearbeitung

Elastomere: Sonderverfahren

Verarbeitung: Extrudieren (Fig. 21.17)

Für die Herstellung von Profilen. Mischen, Verdichten, Plastifizierung durch Heizung und Reibungswärme der Extruderschnecke.

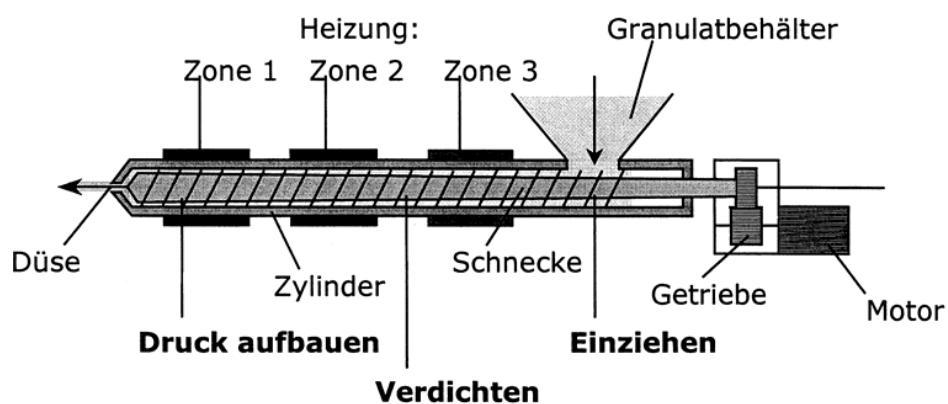


Fig. 21.17: Verarbeitung: Extrudieren

Verarbeitung: Kalandrieren (Fig. 21.18)

Für die Herstellung von Folien und Flachmaterial

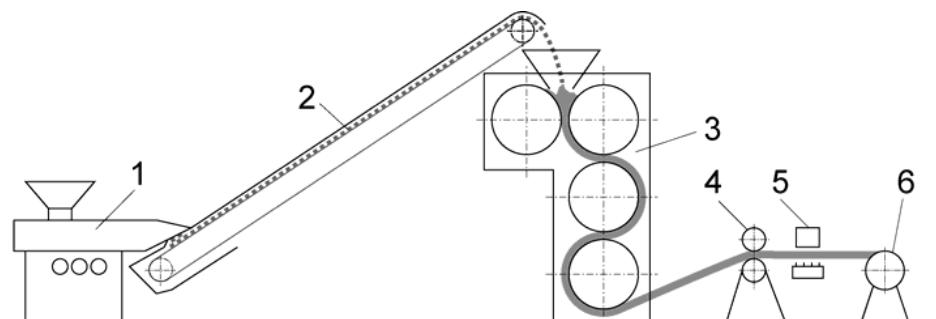
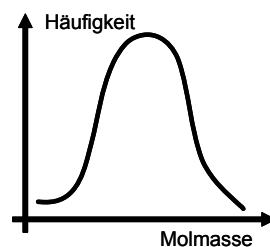


Fig. 21.18: Verarbeitung: Kalandrieren. 1: Extruder (vorplastizieren), 2: Fördergurt, 3: Vierwalzenkalander (z.T. beheizt), 4: Kühlwalzen, 5: Dickenmessung, 6: Haspel

21.4 Grösse der Makromoleküle von Polymeren

Die Grösse der Makromoleküle ergibt sich aus der Zahl ihrer Monomereinheiten. Es ist nicht möglich, eine genau definierte Anzahl Monomere reagieren zu lassen, da verschiedene Abbruchreaktionen vorkommen können, die ihrerseits oft statistisch bedingt sind. In einem Kunststoff findet sich also immer ein Gemisch von verschiedenen langen Makromolekülen. Dementsprechend kann nur ein mittlerer Wert und eine Verteilung für die Molekülgrösse und das Molekulargewicht angegeben werden. Bei linearen und verzweigten Kunststoffen liegt das Molekulargewicht i. a. zwischen 8'000 und 300'000, bei hochmolekularen Kunststoffen (hochmolek. PP) kann es eine Größenordnung von 10^6 erreichen.



Aussagen über Molekulargewichte von vernetzten Kunststoffen sind sinnlos, bestehen diese Materien doch theoretisch aus einem einzigen Molekül.

21.5 Ordnung der Makromoleküle

Lineare und verzweigte Makromoleküle können untereinander verschieden angeordnet sein. Es kann zwischen amorphen, teilkristallinen Kunststoffen und solchen mit einem räumlichen Netzwerk

unterschieden werden. Raumnetzmoleküle können sich überhaupt nicht ordnen, es ist deshalb keine Kristallisation möglich.

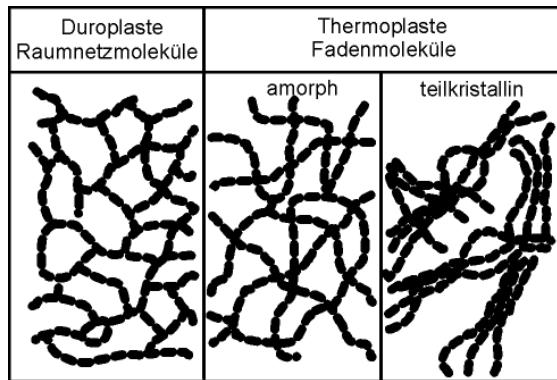


Fig. 21.19: Unterschiedliche Anordnung der Kettenmoleküle.
(Schnittpunkte: links: Kovalente Bindungen; mitte und rechts: Kreuzungen im Raum)

Glasartige amorphe Strukturen

Amorphe Substanzen sind als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten. Die Makromoleküle liegen in amorphen Kunststoffen mehr oder weniger ungeordnet vor. Der Zustand ist gekennzeichnet durch das Fehlen einer Fernordnung.

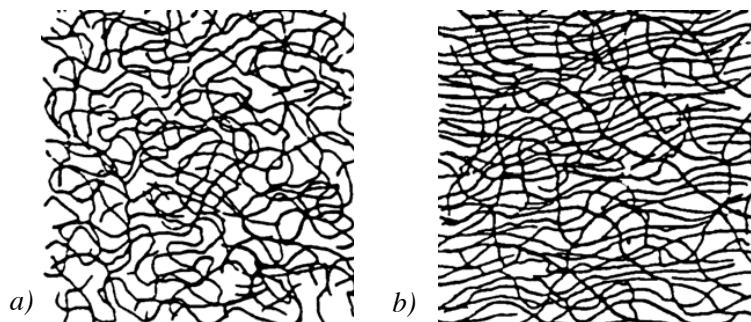


Fig. 21.20: Amorpher Zustand: a) räumliche Filzstruktur, b) durch Belastung ausgerichtete Ketten

Bei Kunststoffen im zähen Zustand orientieren sich die Makromoleküle unter Belastung zunehmend und ermöglichen so z. T. erhebliche Dehnungen bis zum Bruch.

Voraussetzungen für die Kristallisierbarkeit

Auch wenn Thermoplaste genügend langsam aus der Kunststoffschmelze abgekühlt werden, so ist dies keine Garantie für eine Kristallisation, wie sie bei Metallen erfolgen würde. Die hier nötige

Beweglichkeit der Molekülketten für eine parallele Anlagerung ist nur gegeben, falls die sterische (räumliche) Hinderung durch Seitengruppen (und auch durch Substituenten) nicht zu gross ist.

Eine Einschränkung der Beweglichkeit ist prinzipiell gegeben durch (Fig. 21.21):

- lange Seitenketten
- (ungleich) grosse Substituenten (z. B. Benzolringe)
- ungleichmässige Verteilung der Substituenten (Taktizität)

Durch spezielle Reaktionsführung bei der Polymerisation (katalytisch) können isotaktische Ketten erzeugt werden. Für eine gute Kristallisierbarkeit ist ein möglichst grosser isotaktischer Anteil erforderlich.

Technische Polymere sind nie 100% kristallin herzustellen, gewisse amorphe Gebiete ergeben sich immer, rein schon aufgrund der oft sehr grossen Moleküle und der sich daraus ergebenden ungenügenden Beweglichkeit, Fehlern in der Konfiguration und der nicht unendlich langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit.

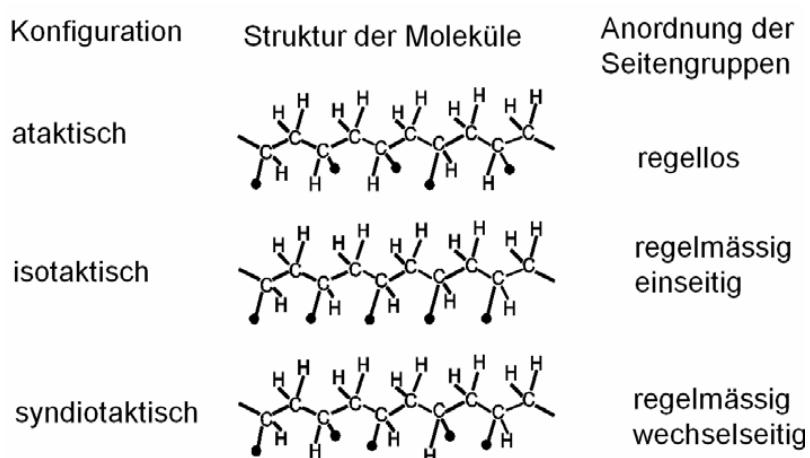


Fig. 21.21: Sterische Konfiguration der Substituenten

Teilkristalline Strukturen

Im kristallinen Zustand befinden sich die Atome der parallel gelagerten Molekülketten streckenweise in volliger Ordnung. Die strukturellen Einheiten (Monomereinheiten) besetzen die Gitterpunkte eines Kristallgitters, wobei kubische Gitter selten auftreten. Bei gewissen Kunststoffen können auch zwei oder mehrere verschiedene Gittertypen auftreten. So kann man bei PP z. B. eine monokline und eine orthorhomatische, bei PTFE eine trikline und eine trigonale Anordnung finden.

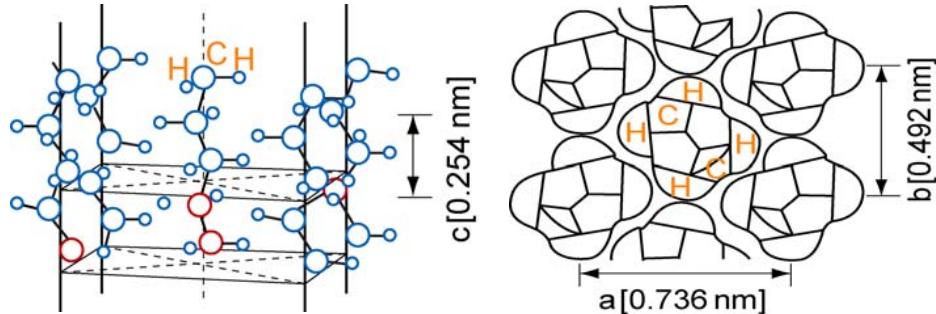


Fig. 21.22: Anordnung der Molekülketten im Kristall (Bsp. PE). Rechtes Bild: Kettenachsen stehen senkrecht zur Bildebene.

Die Makromoleküle können nicht in ihrer ganzen Länge in das Gitter eingebaut werden, es bilden sich kleine kristalline Gebiete, sogenannte Kristallite, die in eine amorphe Struktur eingebettet sind. In teilkristallinen (partiell kristallinen) Kunststoffen sind folgende Kristallformen möglich:

Fibrillen (= Fransenmizellen)

Fibrillen sind Kristallite. Die Makromoleküle hängen fransenartig aus den Kristalliten heraus und werden teilweise in weiteren benachbarten Kristalliten eingebaut. Die Fibrillen liegen im allgemeinen ungeordnet vor. Sie drehen sich jedoch bei einer Verstreckung in die Belastungsrichtung, wodurch eine Faserstruktur entsteht. Die Molekülketten(teile) in der amorphen Struktur werden ebenfalls bis zu einem gewissen Grade orientiert (Fig. 21.23).

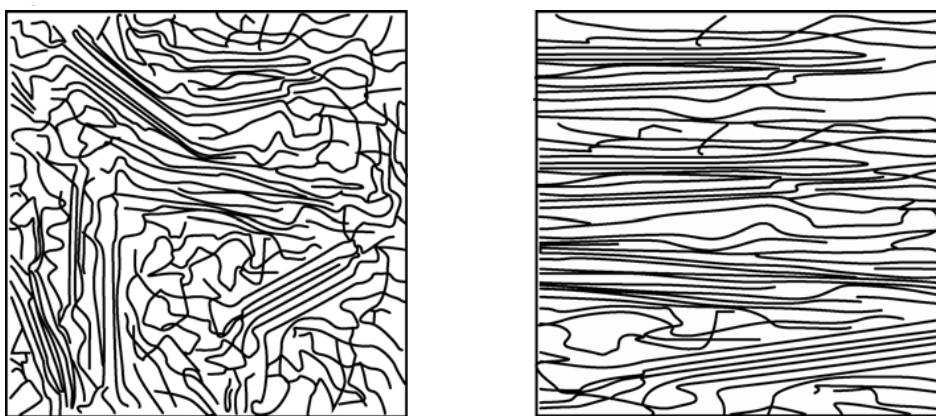


Fig. 21.23: a) Kristalliner Zustand: ungeordnete Mizellen, b) Kristalliner Zustand: orientierte Mizellen (Faserstruktur)

Lamellen

In der lamellaren Struktur werden die Makromoleküle durch Kettenrückfaltung mehrmals in den gleichen Kristallit eingebaut. Es können mehrere Lamellen parallel nebeneinander liegen.

In Fig. 21.24 sind die verschiedenen teilkristallinen Strukturen nach ihrer Kristallisierbarkeit zusammengestellt.

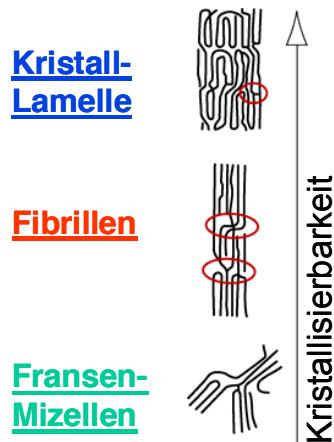


Fig. 21.24: Teilkristalline Strukturen

Bei teilkristallinen Kunststoffen sind ausgehend von diesen "Kristallformen" Überstrukturen bekannt.

Sphärolite

Sphärolite sind kugelförmige Überstrukturen, in denen die Kettenmoleküle tangential angeordnet sind. Als Ganzes bilden sie lamellenartige Mizellenformationen, welche sich mehr oder weniger symmetrisch um einen Kristallisationskeim lagern.

Fibrillen können als Kristallisationskeim wirken und dadurch eine "Abscheidung" von Lamellen ermöglichen. Es entstehen so "hantelförmige" Kristallite.

Wie wir später noch genauer sehen, zeichnen sich teilkristalline Kunststoffe durch besondere Zähigkeit aus. Bewirkt wird dies durch ein Nebeneinander von harten kristallinen und weichen amorphen Phasen. Die nötige Festigkeit erhalten diese Werkstoffe durch die Kristallite; die Flexibilität ist durch die wie Gelenke wirkenden amorphen Zwischenbereiche gegeben.

Teilkristalline Kunststoffe haben aus diesem Grund eine enorme Bedeutung erlangt.

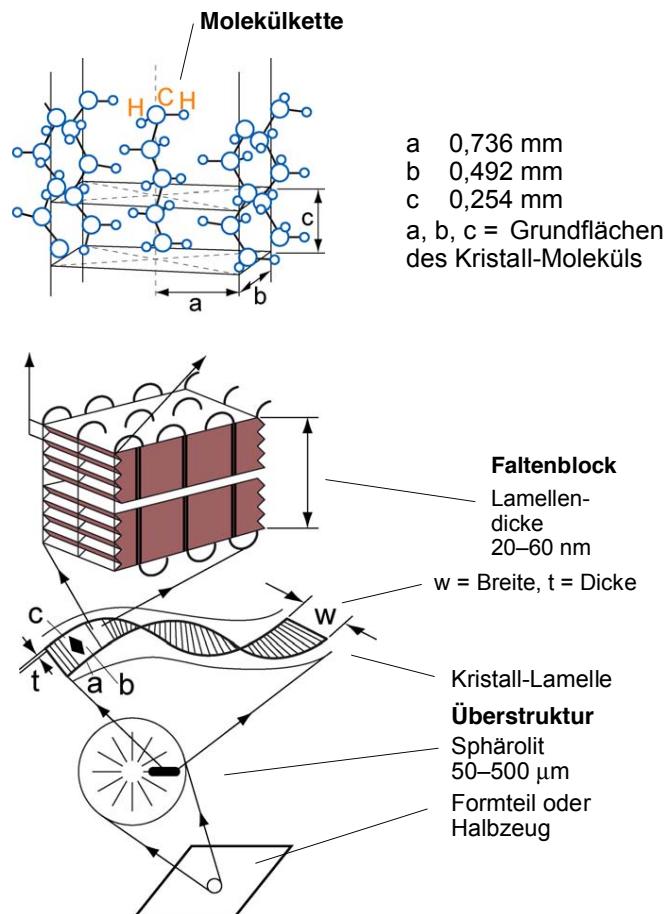


Fig. 21.25: Struktureller Aufbau von teilkristallinen Kunststoffen (Bsp. PE)

Fibrillen mit umgebenden Lamellen

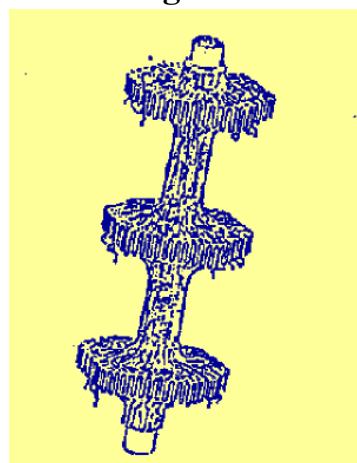


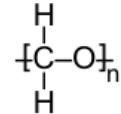
Fig. 21.26: Hantelförmige Fibrille

Polymerwerkstoff	üblicher Kristallisationsgrad [%]	Dichte		
		kristallin	amorph	üblich
Polyamid (PA)	35 – 45	1.22	1.07	1.14
Polytetrafluorethylen (PTFE)	60 – 80			2.10
Polyethylen hoher Dichte (HDPE)	70 – 80	1.00	0.855	0.95
Polyethylen niederer Dichte (LDPE)	45 – 55	1.00	0.855	0.92

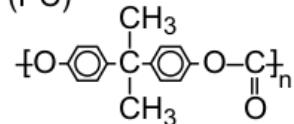
Tab. 21.5: Anhaltswerte für Kristallisationsgrad und Dichte einiger Thermoplaste

Welche der gegebenen Polymere können kristalline Strukturen erzeugen?

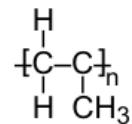
1. Polyacetal (POM)



2. Polycarbonat (PC)



3. Polypropylen (PP)



Kriterium:

sterische Hinderung durch Seitenketten bzw. Substituenten (Cl, Benzolringe etc.)

1. teilkristallin

2. amorph

3. teilkristallin (isotaktisch)

21.6 Bindungskräfte der Makromoleküle

Je nach dem chemischen Aufbau eines Stoffes bestehen verschiedenartige und verschieden starke Anziehungskräfte zwischen den Molekülen. Die zwischen den Kohlenstoff- resp. den Heteroatomen wirkenden **Hauptvalenzkräfte** (Atombindungen) sind sehr gross, die Molekülketten haben also eine hohe Festigkeit. In Wirklichkeit liegt die Festigkeit der (unvernetzten) Kunststoffe jedoch etwa um einen Faktor 100 darunter (ca. 10 – 100 MPa), woraus der Schluss gezogen werden muss, dass der Zusammenhalt der Kunststoffe durch die Grösse der Anziehungskräfte nebeneinanderliegender Moleküle gegeben ist (**Nebenvalenzkräfte, Sekundärbindungskräfte**).

Die Stärke aller Sekundärbindungen und damit die Festigkeit eines Kunststoffes ist abhängig von

- “inneren“ Einflüssen: Grösse, Gestalt, Ordnung der Moleküle; Fremdmolekülen
- “äusseren“ Einflüssen: Energie in Form von Licht (Bestrahlung), Temperatur ...

Niedermolekulare Substanzen wie Wasser (H_2O) besitzen klar definierte Sekundärbindungs Kräfte, die bei Erwärmung an bestimmten Umwandlungspunkten (Schmelz- und Siedepunkt) überwunden werden. Die Stärke der Sekundärbindungen wächst mit

- zunehmender Berührungsfläche und
- zunehmender Packungsdichte

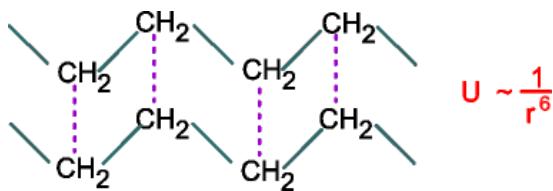
Bei Kunststoffen wird somit der Zusammenhalt durch die Molekülgrösse begünstigt, durch die mangelnde Ordnung jedoch beeinträchtigt. Praktisch wird deshalb nur etwa ein Zehntel der möglichen Nebenvalenzbindungsstärke erreicht.

Durch unterschiedliche Molekülgrössen und wechselnden Ordnungsgrad sind die Sekundärbindungs Kräfte im weiteren nicht genau definiert. Ein Umwandlungspunkt von fester zu flüssiger Phase tritt demgemäss nicht auf, dafür aber ein Erweichungsbereich.

Physikalisch sind folgende Nebenvalenzkräfte möglich:

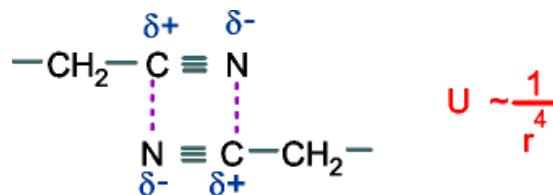
Dispersionskräfte (Van-der-Waals-Kräfte)

Dispersionskräfte wirken allgemein in der Materie. Sie sind umso höher, je näher die Moleküle zueinander liegen und sind damit besonders gross in den kristallinen Bereichen. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Bindungsstärke durch die zunehmende Wärmebewegung.

**Fig. 21.27:** Dispersionskräfte

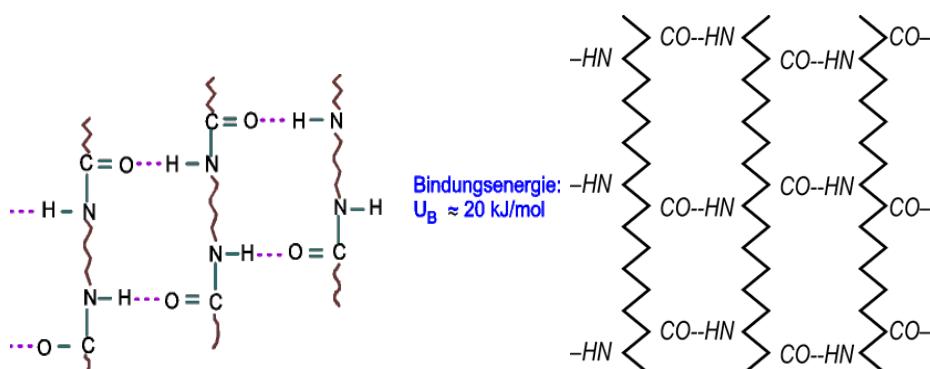
Dipolkräfte

Wenn in einer Substanz polare Gruppen vorhanden sind, so kommt es zu einer Anziehung von benachbarten polaren Kettenmolekülen. Die Dipolkräfte sind weniger temperaturabhängig und sie wirken über grössere Distanzen als die Dispersionskräfte.

**Fig. 21.28:** Dipolkräfte

Wasserstoffbrücken

Die sehr starken Anziehungskräfte, die sich durch Wasserstoffbrücken (HBrücken) ergeben, entstehen durch die hohe Affinität benachbarter Sauerstoff- und Wasserstoffmoleküle aus verschiedenen Molekülketten (Fig. 21.29). Die Brücken lösen sich erst bei hoher Belastung, bauen sich jedoch sofort wieder kettenartig nach einer Verschiebung auf. Polyamide verdanken dieser Art Nebenvalenzkräften ihre besonderen mechanischen Eigenschaften. Die Temperaturabhängigkeit ist hier recht gering.

**Fig. 21.29:** Wasserstoffbrücken bei Polyamid

Beispiel Polyamid

Die Eigenschaften sind durch die Amid-Gruppe bestimmt. Die CO- und NH-Gruppen benachbarter Ketten bilden H-Brücken.

Die Anzahl der C-Atome zwischen den Reaktionsgruppen im Diamin und in der Disäure dienen der Kennzeichnung des Werkstoffes.

Beispiel: PA610: 6 C-Atome im Diamin, 10 C-Atome in der Disäure.

AA/BB-Polykondensation: A—A + B—B

AB-Polykondensation A—B + A—B

Bei zunehmender Zahl von Endgruppen (PA46 enthält mehr als PA12) hat der Stoff

- geringere Feuchtigkeitsaufnahme
- höheren Kristallinitätsgrad
- höhere Dichte
- höheren Schmelzpunkt
- höhere Festigkeit
- höheren E-Modul

Polyamide haben eine geringe Durchlässigkeit für O₂ und Aromastoffe. Sie sind beständig gegen Öle, Fette, Kraftstoffe, Ketone, kochendes Wasser (sterilisierbar), sind schweißbar und haben gute Trockenlaufeigenschaften (Reibwert, Verschleiss).

Anwendungen:

Zahnräder, Rollen, Schrauben, Dichtungen, Gehäuse, Pumpenteile, Ventilatorflügel, Ansaugkrümmer Verbrennungsmotoren, extrudierte Halbzeuge (Rohre, Stangen, Platten), Technische Gewebe (Air Bag, Schutzzüge, Reisetaschen) Gusspolyamide (Giessen ohne Druck, ohne Erwärmung): dickwandige Halbzeuge, Schiffsschrauben bis 1000 kg, Öltanks bis 10000 l Inhalt, Zahnradscheiben bis 2000 kg



Fig. 21.30: Zahnräder aus Polyamid

Das Polyamid PA6 wird aus Caprolactam hergestellt durch Aufspaltung der Ringe und Aneinanderreihung der entstandenen Monomer-Teile (Fig. 21.31).

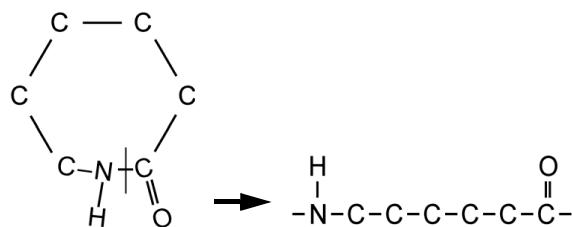


Fig. 21.31: Aufspaltung von Caprolactam und Polymerisation zu Polyamid PA6

Ionenbindungskräfte

Durch Copolymerisation können Polymere mit vor allem Zn⁺⁺ und Cd⁺⁺- Ionen aufgebaut werden. Die entstehenden Bindungen sind bei Raumtemperatur sehr fest, lösen sich aber bei hohen Temperaturen auf, so dass eine einfache Verarbeitung möglich ist. Die Bindung wirkt ähnlich wie die Wasserstoffbrücken.

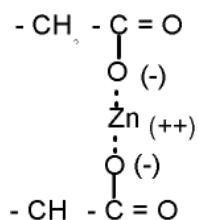


Fig. 21.32: Ionen-Bindung

21.7 Einteilungsmöglichkeiten der Polymere

Kunststoffe können nach sehr vielen Gesichtspunkten eingeteilt werden. Die verschiedenen Einteilungsgruppen überschneiden sich teilweise. Einige Einteilungsmöglichkeiten seien hier wiedergegeben.

Einteilung nach Bildungsart:

- Polymerisation
- Polykondensation
- Polyaddition
- Abwandlung von Naturprodukten

Einteilung nach Molekülgestalt:

- Thermoplaste: Kettenmoleküle
- Elastomere: weitmaschige Netzmoleküle

- Duromere: engmaschige Netzmoleküle

Einteilung nach Bildungsart:

- Formmassen
- Technische Harze
- Lack- & Klebstoffe
- Vulkanisierbare Massen
- Faserstoffe
- Schaumstoffe

Die in der Kunststofftechnologie verwendeten Bezeichnungen und Begriffe für die jeweiligen Stoffgruppen können nicht immer streng gegeneinander abgegrenzt werden, sondern greifen ineinander über. Ein zusammenfassender (unvollständiger) Überblick ist in (Fig. 21.33) gegeben.

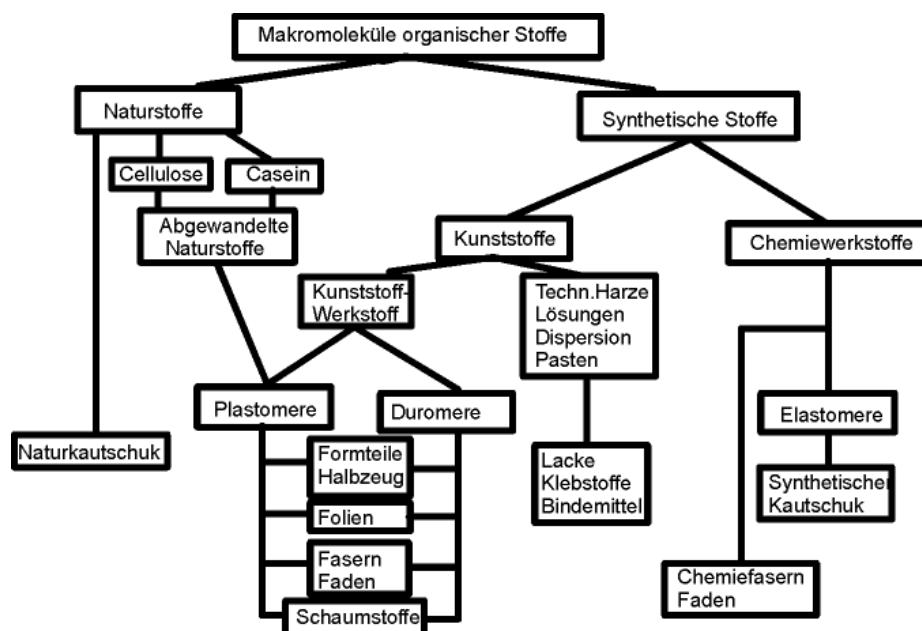
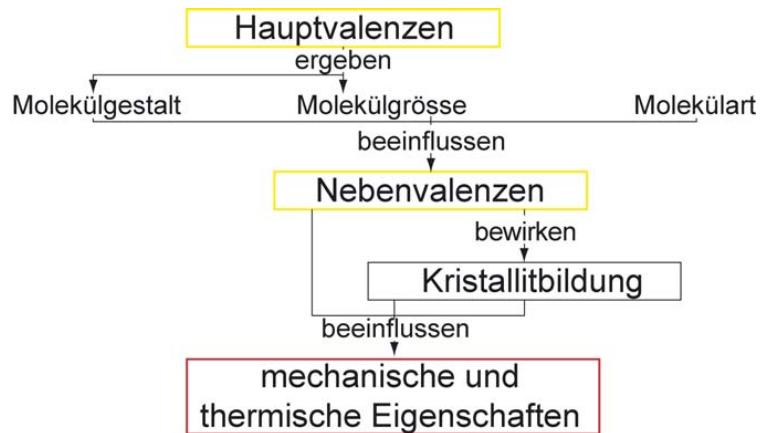
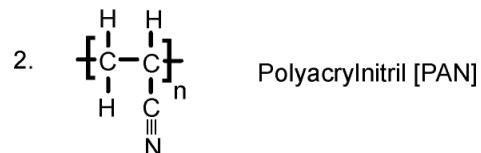
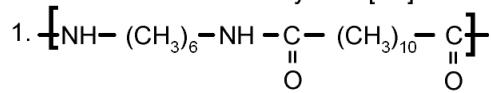


Fig. 21.33: Makromolekulare Stoffe im Überblick

**Fig. 21.34:** Wirkungen von Haupt- und Nebenvalenzen

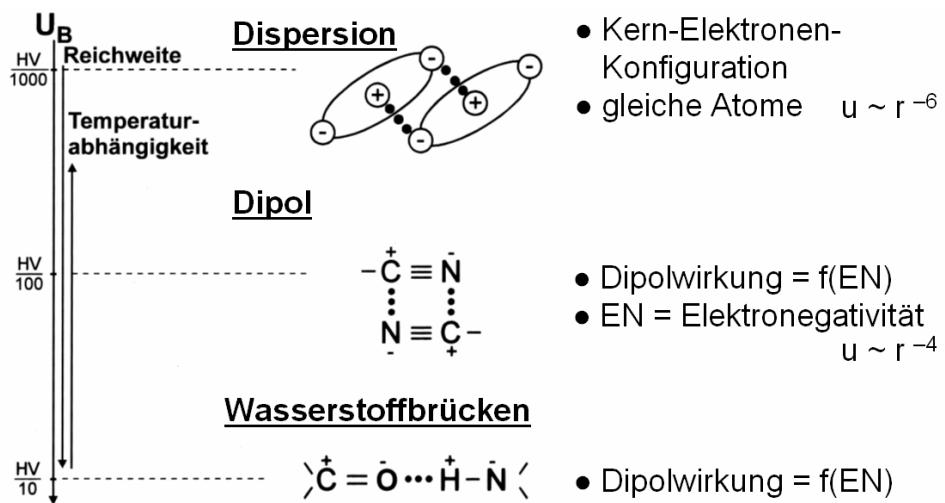
Welche Nebenvalenzkräfte liegen vor bei:

Polyamid [PA]



Kriterium: Elektronegativität (Stellung der Atome im Periodensystem)

1. H-Brücken
2. Dipol
3. Dispersion

**Fig. 21.35:** Van-der-Waalssche Bindung - Dipolwechselwirkung

Kap. 22 Polymere – Klassifizierung und Zustände der Polymere

22.0 Lernziel

1. Kennzeichnung der Polymer-Werkstoffe mit Hilfe der Schubmodul-Temperatur-Kurven (Thermomechanische Kurven)

22.1 Klassifizierung nach physikalischen Eigenschaften

G = f(T) Eine praxisgerechte Klassifizierung der Kunststoffe sollte das breite Spektrum ihrer Gebrauchseigenschaften möglichst mit Hilfe nur einer Messgröße erfassen, deren Abhängigkeit von einer besonders wichtigen Einflussgröße durch eine einzige charakteristische Kurve wiedergegeben werden kann. Obgleich ein solches Verhalten zwangsläufig zu unvollkommenen Ergebnissen führen muss, hat sich die auf diesem Prinzip beruhende, seit langem übliche Klassifizierung der Kunststoffe sehr gut bewährt. Die Messgröße "Schubmodul" wird in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt (Thermomechanische Kurven).

22.2 Polymerzustände

Im Gegensatz zu den metallischen und keramischen Werkstoffen spielt die Temperatur bei makromolekularen Werkstoffen stets eine entscheidende Rolle. Schon bei relativ tiefen Temperaturen setzen viskose Fließ- und Umlagerungsprozesse ein.

Die Veränderung der Struktur und der Eigenschaften erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in Bereichen. In Fig. 22.1 ist schematisch der thermischmechanische Zusammenhang am Beispiel des Schubmoduls dargestellt, wie er für alle Kunststoffe charakteristisch ist. Je nach Gestalt, Größe, Ordnung und Bindung der Makromoleküle sind gewisse Bereiche stärker ausgeprägt, andere können praktisch fehlen. Eine genaue Betrachtung für Thermoplaste, Elastomere und Duromere wird später gemacht. An dieser Stelle muss vorweggenommen werden, dass eine elastische Verformung bei engmaschig vernetzten Kunststoffen (Duromeren) auftritt, bei Thermoplasten jedoch der elastischen Verformung schon bei sehr kleinen Dehnungen ein plastisches Fließen überlagert ist, das zudem – wie auch das Verhalten von Elastomeren – zeitabhängig ist. Dieses zeitabhängige Verhalten wird als viskoelastisches Materialverhalten bezeichnet. Es beruht auf molekularen Relaxations- und Umlagerungsprozessen,

die auf zeitlich verzögerte Gleichgewichtseinstellungen zurückzuführen sind. Die elastischen Konstanten E , G , ν müssen also durch zeitabhängige, ev. sogar dehnungsabhängige Größen ersetzt werden.

Die Betrachtung des thermisch-mechanischen Verhaltens gilt sowohl für elastische wie auch für viskoelastische Zustandsbereiche, so dass G ohne weiteres durch $G(t)$ oder sogar $G(t, \epsilon)$ ersetzt werden darf. Im nächsten Kapitel wird das zeitabhängige Verhalten genauer besprochen.

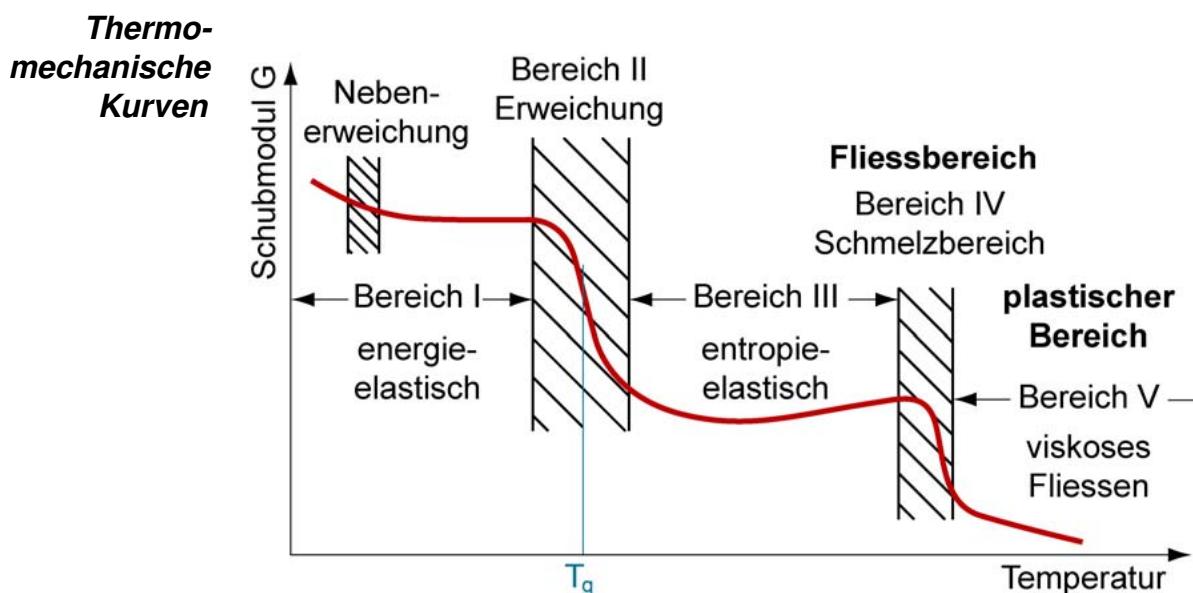


Fig. 22.1: Schematische Darstellung des Schubmoduls als Funktion der Temperatur mit den möglichen Zustandsbereichen von Kunststoffen

Energie-Elastizität

Energieelastischer Zustand (oft auch hartelastischer Bereich)
Die elastische Verformung bei makromolekularen Werkstoffen ist gekennzeichnet durch reversible Änderungen der Atomabstände und der Valenzwinkel der chemischen Bindungen. Finden diese Prozesse zeitabhängig statt, so ist die Verformung viskoelastisch

Im energielastischen Bereich sind die Molekularbewegungen eingeschränkt, die Makromoleküle sind nicht frei gegeneinander verschiebbar, weshalb Kunststoffe in diesem Zustand prinzipiell hart und spröde sind (Duromere, Elastomere und amorphe Thermoplaste). In teilkristallinen Thermoplasten sind die amorphen Bereiche besonders ungeordnet, wodurch hier eine gewisse Beweglichkeit und damit Zähigkeit ermöglicht wird. Die kristallinen Gebiete geben

eine hohe Festigkeit.

Charakteristische Schubmodulwerte: $\approx 10^2 - 10^4 \text{ N/mm}^2$.

Erweichungszustand (auch Einfrierbereich oder Glasübergangsbereich)

Der Erweichungsbereich ist der Übergang vom energie- in den entropieelastischen Zustand. Die zwischenmolekularen Kräfte in den amorphen Bereichen werden zusehends durch Wärmebewegung überwunden, die Makromoleküle werden beweglich.

In Kunststoffen sind keine dichtesten Packungen möglich, Kettenfaltung, -verschlaufungen und -vernetzungen verhindern dies. Ein gewisses "freies Volumen" V_f ist deshalb stets vorhanden. Im energielastischen Zustand ist das spezifische Volumen praktisch konstant, im Erweichungsbereich steigt es an, was für Umlagerungs- und Rotationsbewegungen – die sogenannte Mikrobrownsschen Bewegungen – notwendig ist. Die Erweichung erfolgt jedoch nicht sprunghaft, sondern nach und nach in einem Temperaturintervall von ca. 5 – 50 °C. Der extrapolierte Knickpunkt der Volumen-Temperaturkurve, resp. der Kurve der spezifischen Wärme mit der Temperatur heißt Glastemperatur (T_g).

$T_g = \text{Glas-temperatur}$

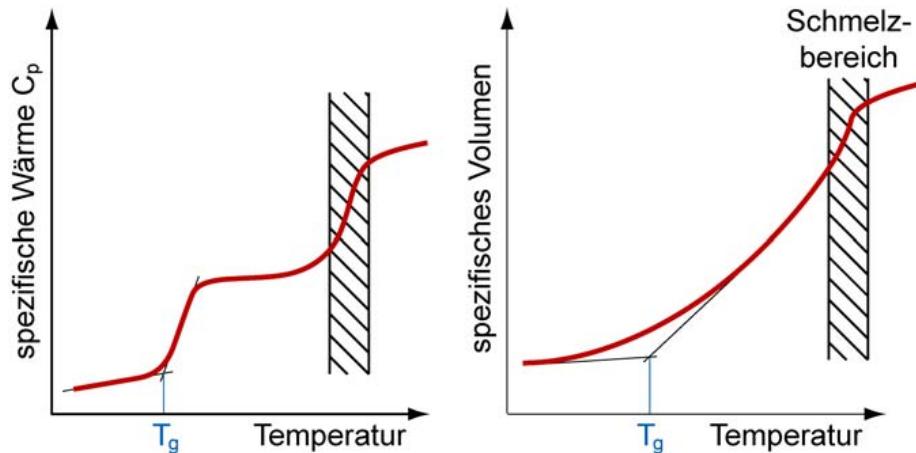


Fig. 22.2: Temperaturverlauf der spezifischen Wärme und des spezifischen Volumens von Kunststoffen um den Erweichungsbereich

Solange die Grösse der Leerstellen einen bestimmten Wert nicht erreicht hat, sind Bewegungen von Kettensegmenten nur möglich, wenn die benachbarten Ketten Ausweichbewegungen durchführen. Im Erweichungsbereich muss zusätzliche Arbeit aufgewendet werden, um die behinderte Umlagerung zu bewirken. Diese Arbeit drückt

sich in dem mechanischen Verlustfaktor (siehe weiter hinten) aus, der in allen Übergangsbereichen parallel zum Abfall des Schubmoduls stark ansteigt und sein Maximum bei der grössten Änderung des Schubmoduls, z. B. bei der Glastemperatur aufweist (Fig. 22.2). Die einzelnen Makromoleküle können bei umso geringeren Temperaturen ihre thermische Bewegungen durchführen (d. h. T_g ist umso kleiner), je weniger sie sich gegenseitig behindern. Daher weisen eng vernetzte Duromere eine höhere Erweichungstemperatur auf als weitvernetzte.

Innerhalb der Kristallite von teilkristallinen Thermoplasten ist die intermolekulare Bindung so gross, dass Mikrobrown'sche Bewegungen unterhalb des Kristallitschmelzpunktes nicht möglich sind. Es besteht daher für die kristallinen Bereiche bis zum Aufschmelzen eine reine Energieelastizität ohne Glasübergang und entropieelastischen Bereich. Einen Erweichungsbereich gibt es also nur für amorphe Phasen.

Bei teilkristallinen Thermoplasten besteht oberhalb der Erweichung des amorphen Bereiches demnach ein Nebeneinander eines energielastischen und eines entropieelastischen Zustandes. Bei hochkristallinen Thermoplasten ist der Erweichungsbereich und damit der entropieelastische Bereich praktisch nicht zu erkennen.

Entropieelastischer Zustand (auch gummi- oder weichelastischer Bereich)

Voraussetzung für ein entropieelastisches Verhalten ist die weitmaschige Verknüpfung der Makromoleküle. Bei Thermoplasten ist sie durch Verfilzung (in den amorphen Teilen) gegeben, allenfalls durch Kristallite, bei Elastomeren und Duromeren durch Vernetzung.

Im entropieelastischen Zustand sind die Mikrobrown'schen Bewegungen voll entfaltet. Die Beweglichkeit der Kettenabschnitte beruht auf der gegenseitigen Drehbarkeit der C-Atome um ihre Bindungsachse.

Entropieelastizität

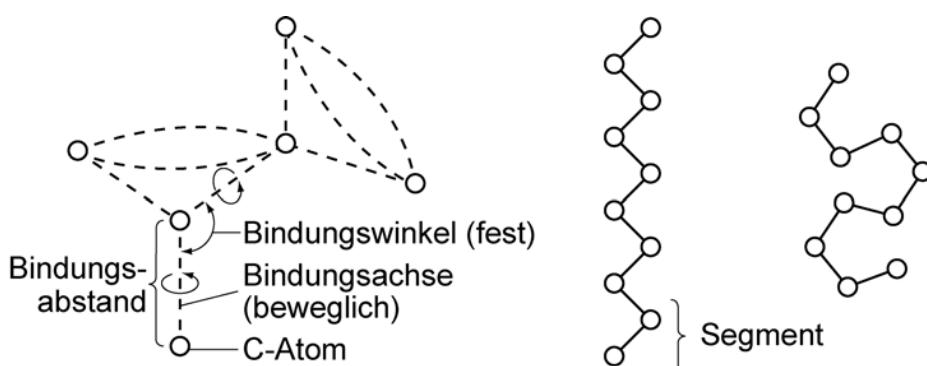


Fig. 22.3: Kettensegmente und ihre Bewegungsmöglichkeiten

Die Kettensegmente befinden sich wegen der Wärmebewegung im Zustand der grössten Unordnung (= Zustand grösster Entropie). Unter äusserer Krafteinwirkung werden die Kettenanteile orientiert, d. h. geordnet, die Entropie nimmt ab. Unter Zug z. B. weichen die Segmente dem äusseren Zwang aus, indem sie sich strecken. Mit Nachlassen der äusseren Kraft streben die Kettenanteile wieder den Zustand grösstmöglicher Unordnung an, wodurch die ursprüngliche Gestalt erneut eingenommen wird (geknäuelte Form, Fig. 22.3). Man spricht in diesem Zusammenhang von entropieelastischer Rückstellung. Das Verhalten wird auch oft mit gummielastisch umschrieben. Dieser reversible Dehnungsbereich ist viel grösser als der bekannte elastische (Hooke'sche) Bereich (z. T. bis weit über 100%!). Falls der Kunststoff starke Sekundärbindungen aufweist (durch hohe Kristallinität oder starke Quervernetzung), sind die Molekülbewegungen eingeschränkt. Solche Stoffe sind bis zu hohen Temperaturen hartelastisch und haben höchstens einen kleinen entropieelastischen Bereich.

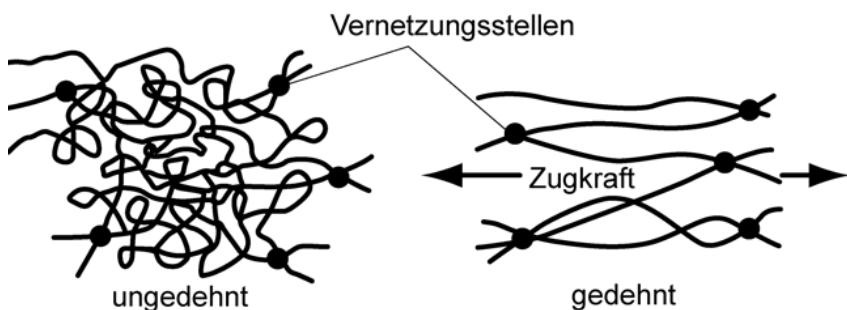


Fig. 22.4: Polymermoleküle im weichelastischen Zustand, ungedehnt und gedeihnt

Entropie-elastizität und Plastizität

Besonders bei Thermoplasten ist der entropieelastischen Verformung ein Fliessen überlagert, das durch Abgleiten der Molekulketten wegen fehlender Vernetzung hervorgerufen wird. Das Fliessen steigt mit

- der Temperatur
- der Dehnung
- der Belastungszeit (Kriechen)
- abnehmendem Molekulargewicht

Eine vollständige Rückstellung der Dehnung bei Thermoplasten ist demnach nicht möglich.

Durch die hohen Deformationen im entropieelastischen Bereich ergeben sich ausgeprägte Parallel-Lagen der Kettensegmente, die eine starke Tendenz zur Kristallisation zeigen. Dadurch findet eine

Verfestigung statt. Die Kristallisation wird bei der Entlastung nur dann wieder rückgängig gemacht, wenn die Kraft der Wärmebewegung grösser ist als die Gitterkräfte der entstandenen Mizellen. Dies ist nur bei Kunststoffen mit schwachen Sekundärbindungen der Fall. Es ergeben sich nun folgende Voraussetzungen, die ein guter Gummikörper mit grosser reversiblen Dehnung erfüllen muss:

- Weitmaschige Vernetzung gegen Fliessen
- schwache Sekundärbindungen für genügende Kettenbeweglichkeit
- reversible Kristallisation zur Verfestigung

Ideale "Gummikörper" sind demnach die Elastomere.

Thermorückfederung, Memory-Effekt

**Rück-
erinnerung =
Memory-
Effekt** Wird ein Thermoplast im Temperaturbereich des weichelastischen Zustandes verformt, so werden die geknäuelten Kettenmoleküle durch die äussere Kraft gestreckt. Friert man den Körper in diesem deformierten Zustand ein, so stellt sich bei Wiedererwärmung eine "Rückinnerung" der Moleküle an ihre alte (geknäuelte) Lage ein (Fig. 22.5).

Memory-Effekt:
 1 → 2 Verformung im entropie-
 elastischen Zustand
 2 → 3 Einfrieren (energie-
 elastischer Zustand)
 3 → 4 Erwärmen → Rück-
 erinnerung

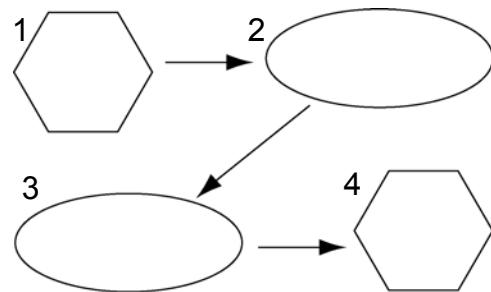


Fig. 22.5: Memory-Effekt

Fliessbereich

**Freie Beweg-
lichkeit der
Ketten-
moleküle** Oberhalb des entropie- oder gummielastischen Bereiches beginnt bei Thermoplasten der Übergang in den "plastischen" Zustand der Schmelze (= Fliessbereich), die Kettenmoleküle gehen in freie gegenseitige Beweglichkeit über:

Die im entropieelastischen Bereich vorhandenen Verschlafungen und Nahordnungen in amorphen Phasen werden allmählich gelöst. Durch die zunehmende Schwingungsenergie der Moleküle werden die noch vorhandenen physikalischen Bindungen überwunden und die einzelnen Ketten können voneinander abgleiten. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von frei werdenden Makrobrown-schen Bewegungen. Im "plastischen" Zustand verbleiben nur noch

schwache Dispersionsbindungen für einen leichten Zusammenhalt der Moleküle.

Ein hohes Molekulargewicht bewirkt einen breiten Fliessbereich und eine hohe Viskosität im plastischen Zustand (Kunststoffe verhalten sich im Zustand der "Schmelze" zähflüssig, deshalb spricht man von einem "plastischen" Bereich).

Die kristallinen Phasen besitzen einen engen Schmelzbereich. Bei teilkristallinen Kunststoffen mit hohem Kristallinitätsgrad kommt das allmähliche Aufschmelzen der amorphen Phase kaum zur Geltung, so dass ähnlich wie bei anderen kristallinen Werkstoffen ein eng begrenzter Schmelzbereich T_m angegeben werden kann. Allerdings tritt kein scharf fixierter Schmelzpunkt auf, die Breite des Schmelzreiches hängt von der Höhe der Kristallinität und der Einheitlichkeit der Kristallitgrößen ab.

Plastischer Zustand

Struktur-Viskosität

Die Bezeichnung "plastischer" Zustand ist nicht ganz korrekt. Das Verhalten der Kunststoffschmelzen ist eindeutig nicht plastisch, sondern viskos, d. h. zeitabhängig. Trotzdem ist der Begriff "plastisch" in diesem Zusammenhang in der Kunststofftechnologie nicht mehr wegzudenken, man sollte sich jedoch seiner Problematik bewusst sein.

Der plastische Zustand tritt nur auf, falls die Makromoleküle mehr oder weniger frei gegeneinander verschiebbar sind (Fig. 22.6). Bei stark kristallinen Kunststoffen ist dieser Zustand erst kurz vor der Zersetzung, bei vernetzten überhaupt nicht vorhanden. Hier tritt die Zersetzung des Netzwerks sofort ein.

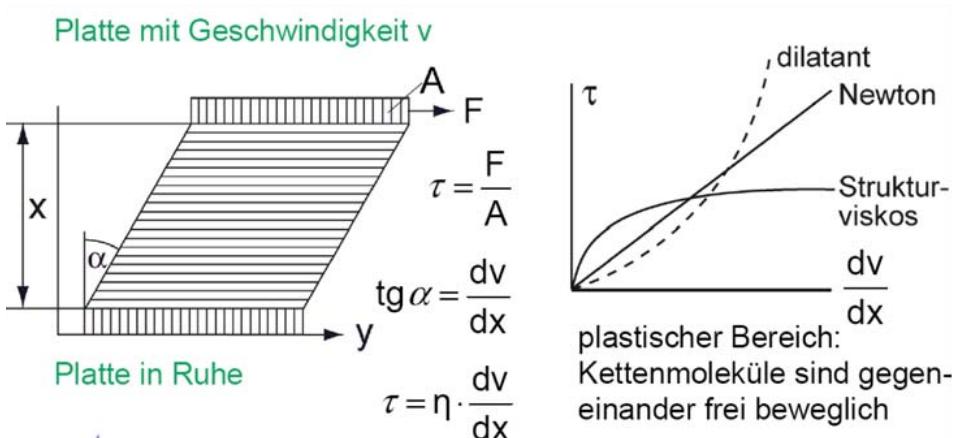


Fig. 22.6: Plastischer Bereich

Hochviskose Massen (hohes Molekulargewicht) sind in diesem Zustand vor allem für die Verarbeitung in Extrudern oder Kalandrienan-

lagen, niederviskose zur Spritzgussverarbeitung geeignet.

Im Bereich der Zersetzung werden Primärbindungen gelöst und die Makromoleküle werden abgebaut, was eine erhebliche Materialverschlechterung zur Folge hat. Die Zersetzung schliesst sich an den (allenfalls vorhandenen) plastischen Bereich an.

Thermisch-mechanisches Verhalten verschiedener Kunststoffe

Das thermisch-mechanische Verhalten der drei bedeutendsten Kunststoffsorten wird im folgenden in Bezug auf ihre Anwendung genauer besprochen. Einige Wiederholungen (s. letzter Abschnitt) werden sich nicht vermeiden lassen.

Amorphe Thermoplaste (Fig. 22.7)

Gebrauchsbereich:	-60 ... +80°C
G-Modul:	$10^2 - 10^4$ MPa
Anwendung:	Wenn bestimmte Festigkeits- und Steifigkeitsanforderungen erfüllt werden müssen

**Einsatz im
hart-
elastischen
Zustand =
Glaszustand**

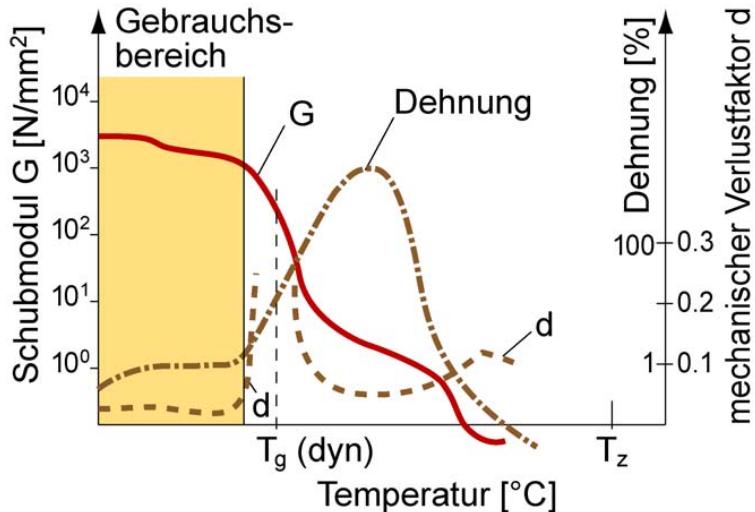


Fig. 22.7: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d , sowie der elastischen Dehnung von amorphen Thermoplasten

Der hartelastische Zustand ist ausgeprägt. Die Eigenschaftsänderungen im Erweichungsbereich sind umso grösser, je "amorpher" der Kunststoff ist. Durch Steigerung des Molekulargewichtes kann der entropieelastische Bereich vergrössert werden (Fig. 22.8). Allerdings ist durch die ungenügende Verknüpfung der Makromoleküle

ein überlagertes Fliessen nicht zu verhindern. Der Fliessbereich ist nicht scharf abgegrenzt (kein eigentliches T_m) und geht nach und nach in den plastischen Bereich über. Dieser Übergang ist reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden (Verarbeitung!).

Typische amorphe Thermoplaste:

- Polystyrol PS
- Polycarbonat PC
- Polymethylmethacrylat PMMA
- Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat SAN
- Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat ABS

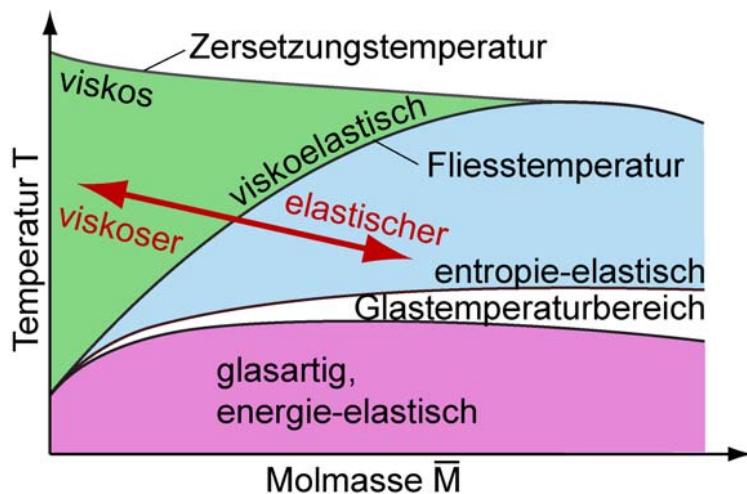


Fig. 22.8: Einfluss der Molmasse auf die thermomechanischen Zustände

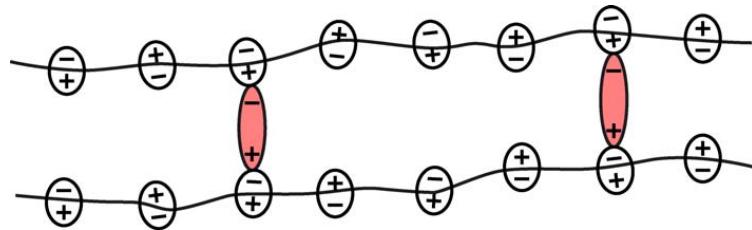
Weichmachereinfluss

Das Verhalten amorpher Kunststoffe lässt sich erheblich variieren, wenn der Formmasse bei der Verarbeitung sogenannte Weichmacher zugesetzt werden. Es handelt sich dabei um niedermolekulare Substanzen polaren Charakters.

Sind Weichmacher in die Makromoleküle eingebaut (Co- oder Ppropf-polymerisation), so spricht man von inneren, sind sie nachträglich eingearbeitet worden von äusseren Weichmachern.

Innere Weichmacher: Sie können wegen des geringen Platzbedarfes auch noch unterhalb der Glastemperatur Schwingungen ausführen und frieren erst beim Nebenerweichungsbereich ein.

Äussere Weichmacher: Sie lagern sich zwischen den Makromolekülen an den in den Ketten vorhandenen Dipolen (Benzolringe, Cl etc.) an (Fig. 22.9).

**Fig. 22.9: Äussere Weichmacher**

Durch die Weichmachermoleküle werden z. T. Wechselwirkungen unterbunden, wodurch die Makromoleküle auch bei tiefen Temperaturen beweglicher bleiben.

Je nach Weichmachermenge lassen sich Zustände vom hartelastischen bis zum gummielastischen Zustand bei Raumtemperatur gezielt einstellen. (T_g -Verschiebung)

Teilkristalline Thermoplaste (Fig. 22.10)

Einsatz im entropie-elastischen Zustand

Gebrauchsbereich: Entropieelastischer Bereich

Glastemperatur: $\sim -50^\circ\text{C}$

G-Modul: $\sim 100 - 5000 \text{ MPa}$

Anwendung: Wenn elastisch-biegssames Verhalten gefordert wird

Fig. 22.10: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d, sowie der elastischen Dehnung von teilkristallinen Thermoplasten

Seite 578

Bei teilkristallinen Thermoplasten gehen bei der Glastemperatur T_g nur die amorphen Bereiche in den entropieelastischen Zustand über, während die kristallinen Bereiche weiterhin einen energieelastischen Charakter aufweisen (siehe auch Bemerkungen im Abschnitt "Erweichungsbereich"). Je höher der Kristallinitätsgrad ist, desto geringer sind die Eigenschaftsänderungen in den Übergangsbereichen und desto weniger ausgeprägt ist der entropieelastische Bereich zu erkennen. Es handelt sich hier um eine Kombination von hartelastischen (kristallinen) und entropieelastischen (amorphen) Bereichen. Die "aufgetauten" amorphen Teile ermöglichen durch ihre Beweglichkeit ein gutes elastisches (Biege-) Verhalten. Die kristallinen Teile sind für gute Festigkeitseigenschaften verantwortlich. Solche Werkstoffe werden oft als unzerbrechlich bezeichnet.

Wegen des gleichmässigen Aufbaus der kristallinen Bereiche ist die thermische Aktivierungsenergie zum Überwinden der intermolekularen physikalischen Bindungen der einzelnen Makromoleküle gleich, so dass sich rein theoretisch ein relativ scharf markierter Kristallitenschmelzpunkt T_m ergeben müsste. Der sich bereits vorher abzeichnende stärkere Abfall der Schubmodulkurve ist auf das beginnende Freiwerden der Makrobrown'schen Bewegungen (Abgleiten einzelner Ketten) in den amorphen Bereichen und das Schmelzen kleinerer Kristallite zurückzuführen (siehe auch Bemerkungen im Abschnitt "Fliessbereich").

Typische teilkristalline Thermoplaste:

- Polyethylen PE
- Polypropylen PP
- Polyamide PA
- Polyoxymethylen POM
- Polytetrafluorethylen PTFE

Duromere (Fig. 22.11)

Einsatz im Glaszustand Gebrauchsbereich: Glaszustand

Glastemperatur:	$\sim +100^\circ\text{C}$
G-Modul:	$\sim 5 - 15'000 \text{ MPa}$
Anwendung:	Als härtbare Formmassen und Reaktionsharze, wo hohe Festigkeit und eine gute Steifigkeit ohne Versprödung bei tiefen Temperaturen gefordert sind

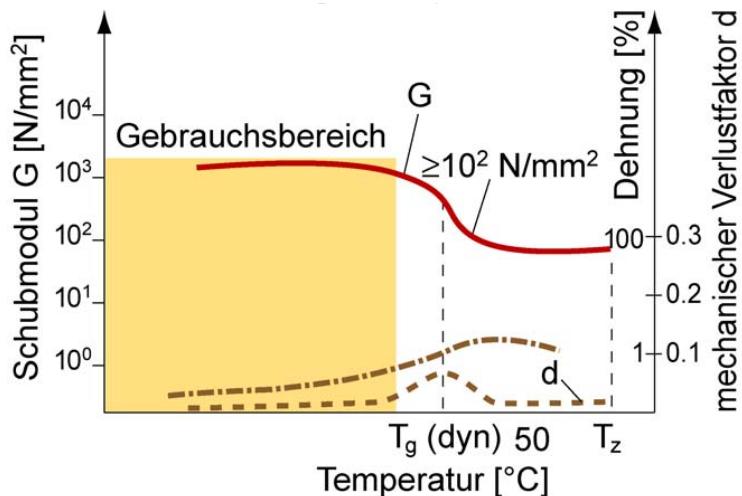


Fig. 22.11: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d , sowie der elastischen Dehnung von Duromeren

Aufgrund der engmaschigen Vernetzung sinkt die Festigkeit mit zunehmender Temperatur nur geringfügig ab, die Dehnung nimmt aus demselben Grund kaum zu. Der Erweichungsbereich liegt erst kurz vor demjenigen der Zersetzung, einen Fließbereich gibt es nicht. Nach dem Aushärten können Durmomere deshalb nur noch spanabhebend bearbeitet werden. Die Formgebung muss also vorgängig erfolgen.

Der Abfall der Festigkeit im Erweichungsbereich ist umso geringer, je enger die Vernetzung der Makromoleküle ist; der entropieelastische Bereich wird dadurch schmal.

Typische Duromere:

- ungesättigte Polyester UP
- Epoxidharze EP
- Phenolharze PF
- Silikonharze SI

Elastomere (Fig. 22.12)

Gebrauchsbereich: entropieelastischer Zustand

Glastemperatur: $\sim -80 \text{ -- } -10^\circ\text{C}$

G-Modul: $< 100 \text{ MPa}$

Anwendung: Wenn grosses elastisches Verformungsverhalten oder gute Dämpfung gefordert wird

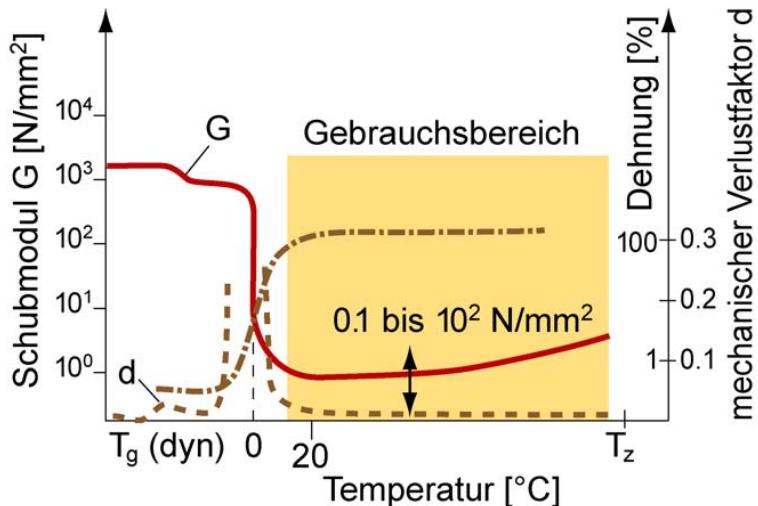


Fig. 22.12: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d , sowie der elastischen Dehnung von Elastomeren

Elastomere sind weniger stark verknüpft als Duromere. Ihr loser Zusammenhalt und ihre geknäuelten Makromoleküle bedingen ihr entropieelastisches Verhalten, verhindern jedoch gleichzeitig ein viskosches Fliessen und ein Aufschmelzen. Für die grossen elastischen Dehnungen durch "Abscheren" der losen Makromoleküle sind relativ kleine Kräfte nötig. Mit zunehmender Dehnung erfolgt ein Ausrichten der Moleküle, was bei nur schwach vernetzten Elastomeren zu temporärer reversiblen Kristallisation bei niedriger Temperatur führen kann. Dadurch steigt die Festigkeit an.

Mit zunehmender Temperatur steigt die Wärmebewegung (Entropie!), wodurch der Widerstand gegen eine Verformung leicht erhöht wird. Der Eresp. der G -Modul steigt also etwas an.

Wie die Duromere sind auch die Elastomere wegen der Vernetzung nicht befähigt zu einem plastischen Fliessen, sie sind nicht schmelzbar. Nach dem entropieelastischen Bereich erfolgt sofort die Zersetzung.

Zeichnen Sie für die gegebenen Polymere die entsprechenden thermomechanischen Kurven.

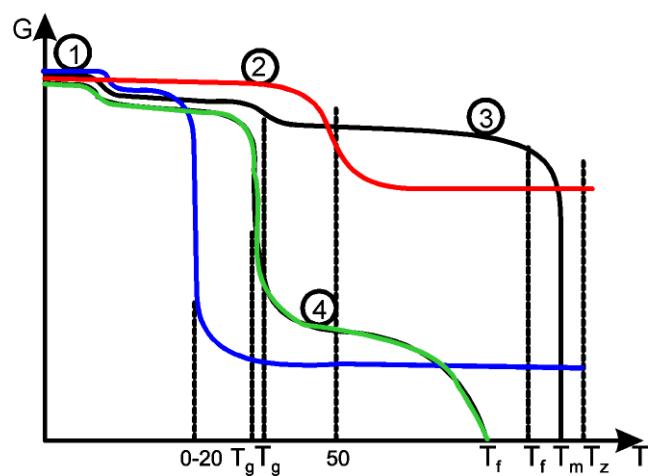
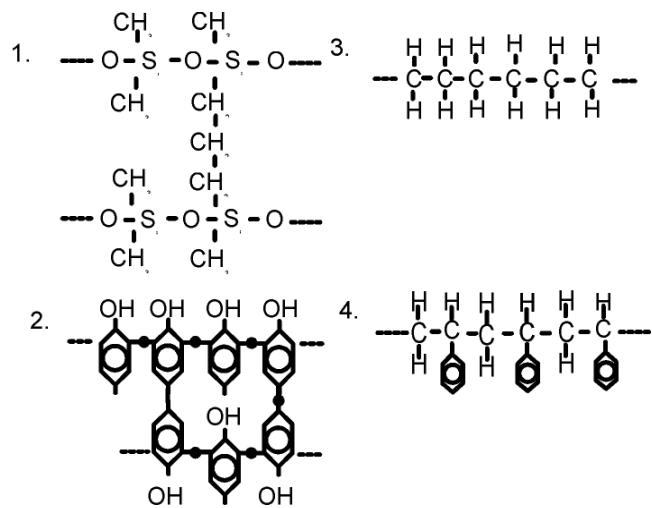


Fig. 22.13: Thermomechanische Kurven

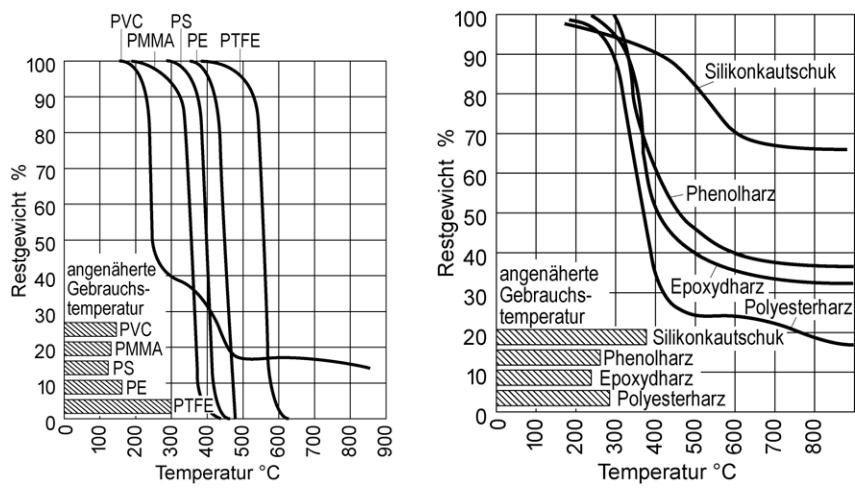


Fig. 22.14: Max. Gebrauchstemperatur und Zersetzungstemperatur

Kap. 23 Polymere – Mechanische Eigenschaften im festen Zustand

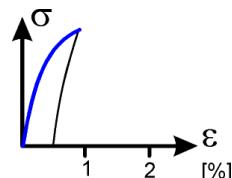
23.0 Lernziel

1. Diskussion des elastischen, viskoelastischen und viskosen Verhaltens mit Hilfe rheologischer Modelle
2. Zeitabhängiger Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung durch komplexen E-Modul
3. Zusammenhang zwischen Dämpfung und mechanischem Verlustfaktor
4. Dimensionieren von Polymerkomponenten mit Hilfe der “kritischen Dehnung”

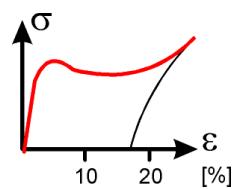
23.1 Spannungs-Dehnungsverhalten

Die Spannungs-Dehnungsbeziehungen von Kunststoffen können sehr verschiedenes Aussehen haben:

Spröd



Zäh



**Gummi-
elastisch**

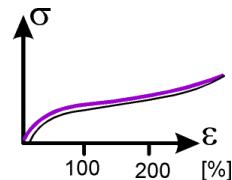


Fig. 23.1: Mögliche schematische Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Kunststoffen

σ - ϵ -Kurve Spannungs-Dehnungsdiagramme werden im Zugversuch aufgenommen (Fig. 23.1). Die Streckgrenze R_p liegt hier bei viel höheren Dehnungswerten als bei Metallen. Tritt eine ausgeprägte Streckgrenze auf (Fig. 23.2), so liegt diese bei $\epsilon > 1\%$! Allerdings gilt es anzumerken, dass die Dehnungsprozesse bis zu diesem Punkt viskoelastisch und nicht elastisch sind. Ist die Streckgrenze bei einem Kunststoff nicht ausgeprägt, so wird sie oft bei 2 oder 4% angegeben ($R_{p2\%}$ resp. $R_{p4\%}$).

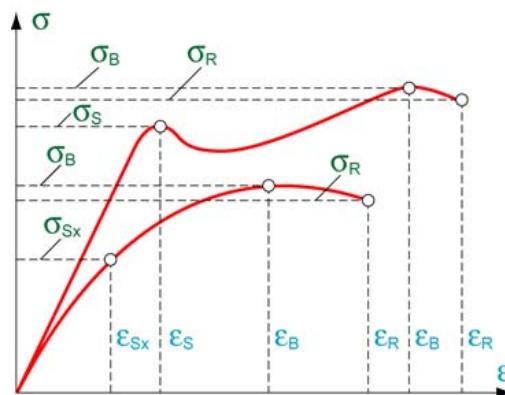


Fig. 23.2: Schematische Fließkurven von Kunststoffen

**Orientierung
Makromoleküle** Nach Erreichen der Streckgrenze setzt bei Thermoplasten im zähen Zustand die Kaltverformung ein. Oft ist die weitere Verformung inhomogen, es bildet sich eine Einhalsung (Einschnürung). Während der Einhalsung ist die plastische Deformation also hauptsächlich auf einen kleinen Bereich konzentriert. Die Makromoleküle werden dabei weitgehend orientiert, wodurch die aufgebrachten Lasten zusehends mehr durch die Primärbindungen getragen werden müssen. Die Steifigkeit in der eingeschnürten Zone steigt dadurch (Fig. 23.3).

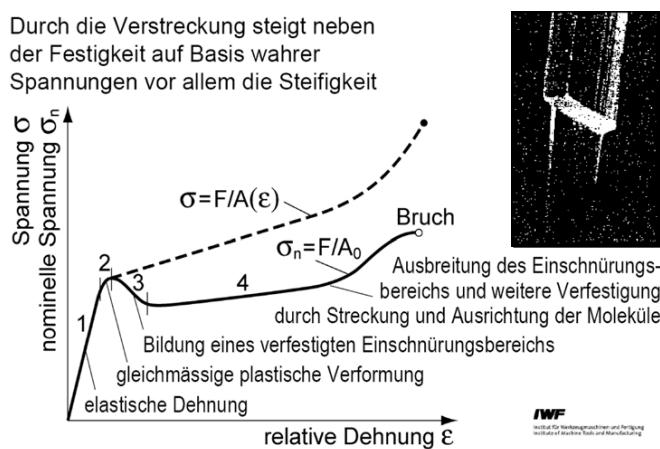


Fig. 23.3: Schematische Fließkurven von Kunststoffen

23.2 Zeitabhängiges Verhalten

Kunststoffe zeigen bei allen Temperaturen mehr oder weniger ausgeprägt viskoelastisches Verhalten, je nach Kunststoffart und Temperatur auch viskoses Verhalten (Fig. 23.4).

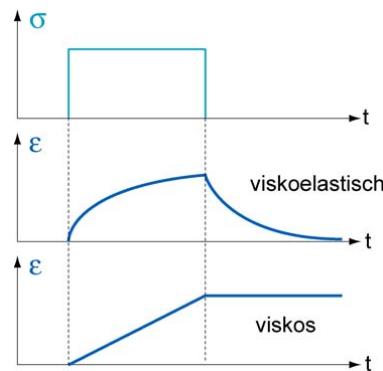


Fig. 23.4: Viskoelastisches und viskoses Dehnungsverhalten von Kunststoffen bei Belastung mit einer über der Zeit rechteckförmigen Spannung σ .

Mit aus diskreten Feder- und Dämpferelementen aufgebauten Rheologischen Modellen kann das Verhalten von Kunststoffen angenähert beschrieben und berechnet werden. Die Gegenüberstellung der diskreten und der kontinuierlichen Betrachtungsweise ist in Tab. 23.1 dargestellt.

Feder-Dämpfer	Werkstoffkontinuum
Kraft	Spannung
Verlängerung	Dehnung
Verlängerungsgeschwindigkeit	Dehngeschwindigkeit
Federsteifigkeit	E-Modul
Dämpferkonstante	Viskosität
Reihenschaltung: Verlängerungen verschiedener Elemente addieren sich	Verformungsanteile verschiedener Mechanismen addieren sich
Parallelschaltung: Von verschiedenen Elementen getragene Kräfte addieren sich	Spannungen, die von unterschiedlich reagierenden Gefügebestandteilen übertragen werden, addieren sich

Tab. 23.1: Analogon Stoffeigenschaften / Eigenschaften von Federn und Dämpfern

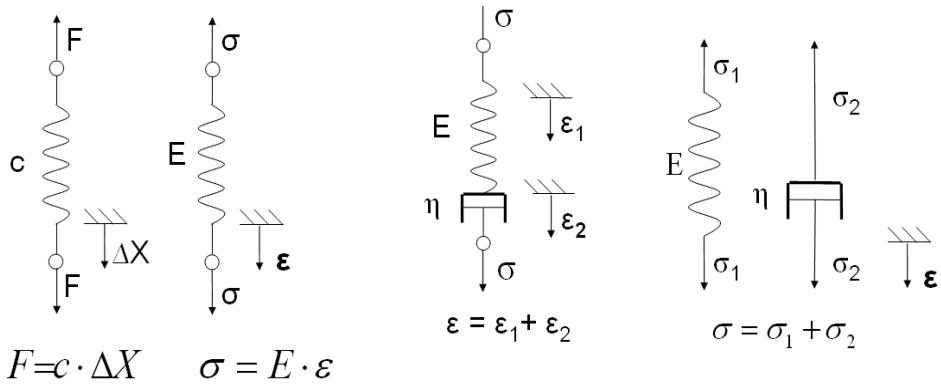
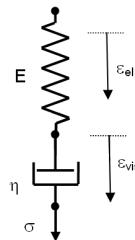


Fig. 23.5: Federn und Dämpfer als Bauelemente von Modellen zur Beschreibung des Verhaltens von Kunststoffen

elastisch und viskos Die meisten Kunststoffe sind in allen Aggregatzustandsformen Körper, die elastisch und gleichzeitig viskos sind, weshalb man sie auch als viskoelastische Körper bezeichnet. Man kann das Verhalten anhand von Feder- Dämpfer-Kombinationen erklären.



Beim Maxwell-Modell, der Serieschaltung einer Feder und eines Dämpfers, haben beide Elemente gleiche Spannung σ , die daraus resultierenden

$$\epsilon = \epsilon_{el} + \epsilon_{vis} \quad (23.1)$$

ebenso die Verformungsgeschwindigkeit

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{el} + \dot{\epsilon}_{vis} \quad (23.2)$$

Darin gilt für die elastischen Anteile

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} \quad (\text{Hooke'sches Verhalten der Feder}). \quad (23.3)$$

Für die viskosen Anteile gilt für das Fließen

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{Newton'sches Fliessgesetz; Öl im Dämpfer}). \quad (23.4)$$

Damit wird die gesamte Verformungsgeschwindigkeit

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (23.5)$$

woraus sich

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\epsilon} - \frac{\eta}{E} \cdot \dot{\sigma} \quad (23.6)$$

ergibt oder als Differentialgleichung für σ

$$\dot{\sigma} + \frac{E}{\eta} \cdot \sigma - E \cdot \dot{\epsilon} = 0 \quad (23.7)$$

Spezialfall „Kriechen“

Die Zugspannung wird konstant gehalten:

$$\sigma = \sigma_0 = \text{const} \quad \text{und} \quad \dot{\sigma} = 0 \quad (23.8)$$

$$\text{Anfangsbedingung: } \epsilon(t)|_0 = \frac{\sigma_0}{E} \quad (23.9)$$

$$\text{somit } \epsilon(t) = \left(\frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right) \cdot \sigma_0 \quad (23.10)$$

Spezialfall „Relaxation“

Eine bestimmte Formänderung wird zu Beginn aufgeprägt und dann konstant gehalten, d.h. $\epsilon = \text{konst. bzw. } = 0$, dann ergibt sich eine einfache Differentialgleichung für σ

$$\dot{\sigma} + \frac{E}{\eta} \cdot \sigma = 0 \quad (23.11)$$

und daraus wird durch Integration

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-t \cdot E / \eta} = \sigma_0 \cdot e^{-t / \lambda} \quad (23.12)$$

Relaxationszeit Der Exponent „ $-t \cdot (E/\eta)$ “ nimmt den Wert -1 an, wenn $t = \eta/E$ wird. Diese Zeit wird als Relaxationszeit λ bezeichnet:

$$\lambda = \frac{\eta}{E} \left(\frac{N \cdot s/m^2}{N/m^2} \right) \quad (23.13)$$

für diese gilt $\sigma/\sigma_{t=0} = e^{-1} = 0.37$, d.h. $\eta/E = \lambda$ ist die Zeit, in welcher bei diesem Körper unter einer gegebenen Verformung die Spannung auf 37% des Anfangswertes abgeklungen ist.

(Im Kap.8 „Kriechen der Metalle“ war die Relaxationszeit der Zeit bis zum Erreichen der halben Spannung zugeordnet).

Nach Ablauf der vierfachen Relaxationszeit ist die Spannung abgeklungen auf

$$\frac{\sigma}{\sigma_{t=0}} = e^{-4} = 0.018 \quad (23.14)$$

d.h. auf 1.8% des Ausgangswertes. Für praktische Fälle reichen solche einfachen Modelle jedoch nicht aus. Man benötigt dann die Parallelschaltung mehrerer solcher Feder-Dämpfungssysteme.

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= E \cdot \varepsilon \\ \sigma_2 &= \eta \cdot \dot{\varepsilon} \\ \sigma &= \eta \cdot \dot{\varepsilon} + E \cdot \varepsilon \\ \text{1. Prozessführung: } \sigma &= \sigma_0 = \text{const} \\ &\Rightarrow \text{Anfangsbedingung: } \varepsilon(t=0)=0 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Retardation}$$

Lösung $\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta} t} \right)$

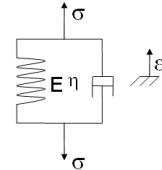
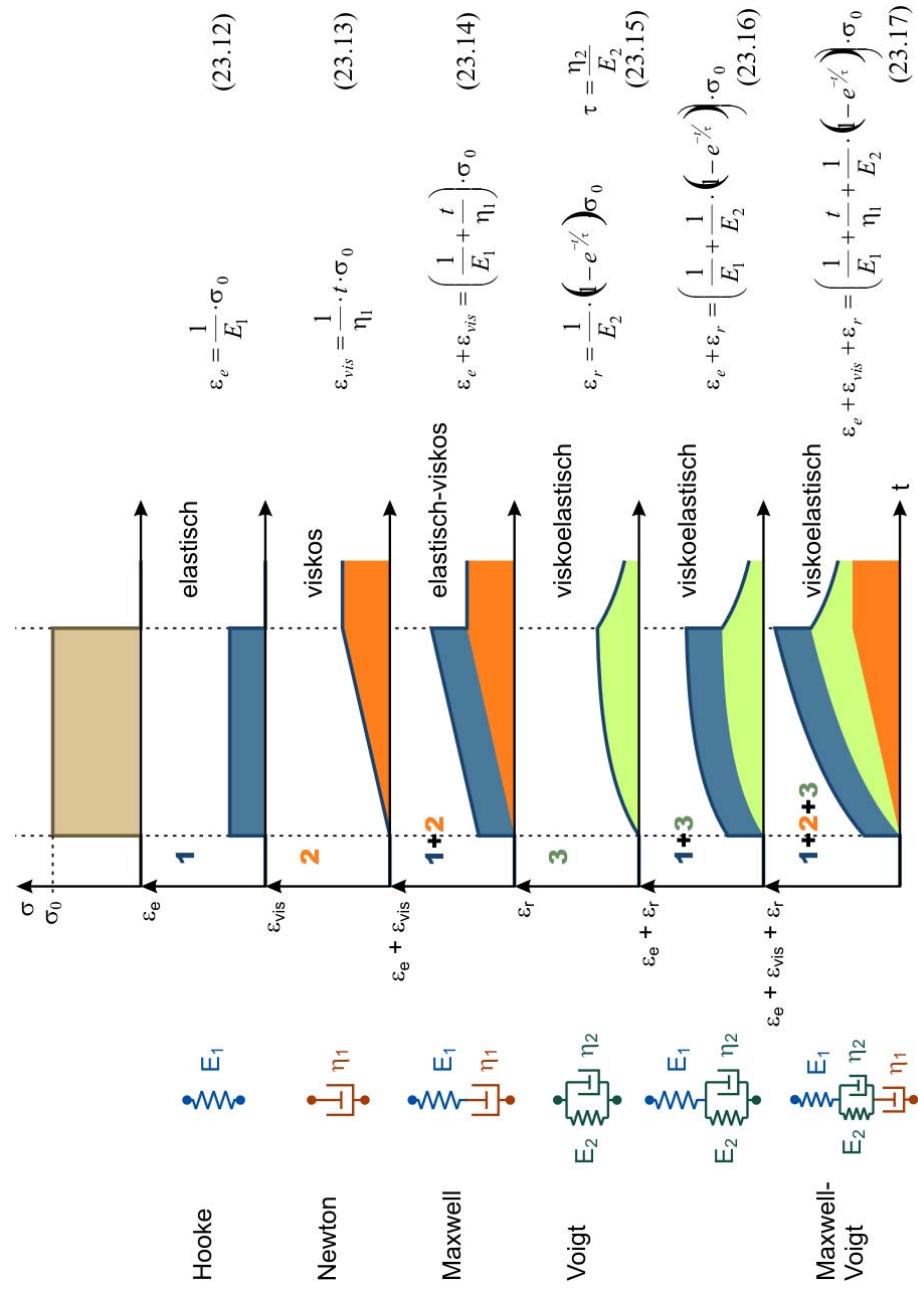


Fig. 23.6: Voigt-Kelvin-Modell. Retardation

**Fig. 23.7: Rheologische Modelle**

Zwei wichtige zeitabhängige Fälle:

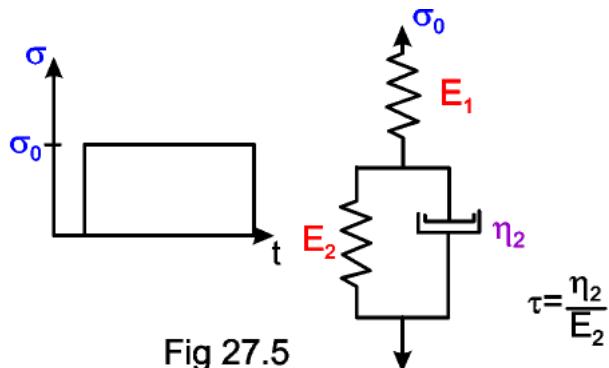
Retardation

Ab der Zeit $t=0$ wird das Bauteil mit einer konstanten Spannung belastet: $\sigma_0 = \text{konst}$
verzögertes Einstellen der Formänderung: **Retardation**

Relaxation

Ab der Zeit $t=0$ wird das Bauteil einer konstanten Dehnung unterworfen, die zunächst elastisch aufgenommen wird: $\epsilon_0 = \text{konst}$
verzögerte Spannungsabnahme: **Relaxation**

Das Kriechverhalten eines Kunststoffes lässt sich mit dem gegebenen Feder/Dämpfer-Modell beschreiben. Welche Dehnung stellt sich nach einer Belastung von 0.5 sec ein?
 $E_1 = 5000 \text{ N/mm}^2$, $E_2 = 3500 \text{ N/mm}^2$, $\tau = 1 \text{ sec}$, $\sigma = 150 \text{ N/mm}^2$



$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_e + \varepsilon_r = \frac{1}{E_2} \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \cdot \sigma_0 + \frac{1}{E_1} \cdot \sigma_0 \quad (27.18)$$

$$\begin{aligned} &= 0.0169 + 0.03 \\ &= 0.0469 \rightarrow 4.7\% \end{aligned}$$

Der wichtigste Unterschied zwischen einem ideal-elastischen und einem viskoelastischen Material zeigt sich im zeitlichen Verlauf der elastischen Reaktion des Materials auf eine Belastung. Während diese Reaktion im ersten Fall momentan erfolgt und damit abgeschlossen ist, reagiert das Material im zweiten Fall verzögert und erreicht erst nach einer mehr oder weniger langen Zeit einen neuen Gleichgewichtszustand.

Zyklische Beanspruchung

Bei sinusförmiger Schwingbeanspruchung tritt bei linear-viskoelastischen Stoffen eine Phasenverschiebung zwischen Spannung σ und Dehnung ϵ um den Phasenwinkel φ auf (Fig. 23.10).

Die Sinusschwingung kann auch als Projektion eines mit der Winkelgeschwindigkeit ω drehenden Zeigers (Radiusvektor) dargestellt werden.

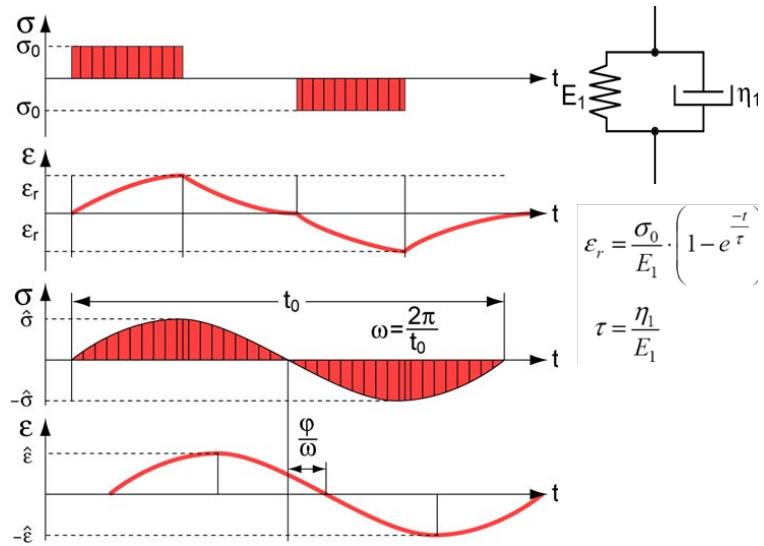


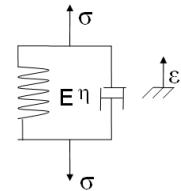
Fig. 23.8: Dynamisches σ - ϵ -Verhalten mit Rechteckanregung und sinus- Anregung.

Voigt – Kelvin - Modell

$$\sigma_1 = E \cdot \varepsilon$$

$$\sigma_2 = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$$

$$\Rightarrow \sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon} + E \cdot \varepsilon$$



Vorgegebener Spannungsverlauf:

$$\sigma = \hat{\sigma} \cdot \cos \omega t$$

Lösung:

$$\varepsilon = \hat{\varepsilon} \cdot \cos(\omega t - \varphi)$$

Phasenverschiebung φ :

$$\tan \varphi = \frac{\eta \cdot \omega}{E}$$

Fig. 23.9: Das Voigt-Kelvin-Modell unter periodischer Anregung.

Der sich bewegende Zeiger wird als komplexe Zahl dargestellt.

Zeiger- diagramm

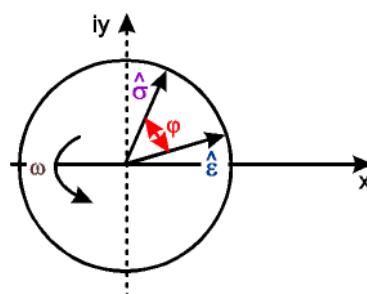


Fig. 23.10: Zeigerdiagramm

Euler- beziehung Häufig bietet die komplexe Rechnung Vorteile:

$$\sigma^* = \hat{\sigma} \cos \omega t + i \hat{\sigma} \sin \omega t = \hat{\sigma} \cdot e^{i \omega t} \quad (23.14)$$

Aus Fig. 23.12 erkennt man, dass der komplexe Zeiger $\sigma^* = \hat{\sigma} \cdot e^{i \omega t}$ in der Zeit t um den Winkel ωt gedreht wird.

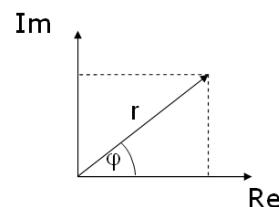
Lösung quadratischer Gleichung $x^2 = -1$

$$c = a + bi$$

$$i^2 = -1$$

Gaußsche Zahlenebene:

Eulersche Gleichung:



$$r \cdot e^{i\varphi} = r \cdot (\cos \varphi + i \sin \varphi)$$

Fig. 23.11: Komplexe Zahlen zur Darstellung von Periodischen Bewegungen

Der komplexe Ansatz ergibt einen komplexen dynamischen Modul:

Komplexer E-Modul

$\sigma^* = \hat{\sigma} \cdot e^{i\omega t}$	(27.19)
$\varepsilon^* = \hat{\varepsilon} \cdot e^{i(\omega t - \varphi)}$	(27.20)
$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\varepsilon}} \cdot e^{i\varphi}$	(27.21)
$E^* = \underbrace{\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\varepsilon}}}_{E'} \cdot (\cos \varphi + i \sin \varphi)$	(27.22)
$E^* = \underbrace{\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\varepsilon}}}_{E'} \cdot \cos \varphi + i \underbrace{\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\varepsilon}}}_{E''} \cdot \sin \varphi$	(27.23)
$E^* = E' + iE''$	(27.24)

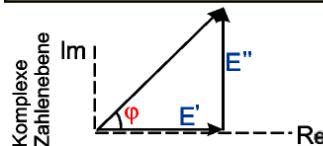


Fig. 23.12: Komplexer E-Modul

- Speicher- modul Verlust- modul** Anschaulich lässt sich der komplexe Modul wie folgt begründen:
- E' , oft auch als **Speichermodul** bezeichnet, ermöglicht eine Energierückgewinnung bei der Entlastung der Probe

- E^* , oft auch als **Verlustmodul** bezeichnet, steht für die Energie-dissipation, eine Rückgewinnung nach der Entlastung findet nicht statt, die Energie wird in Wärme umgesetzt

Das Verhältnis des Verlustmoduls zum Speichertmodul hängt mit der auftretenden Phasenverschiebung zwischen Spannung und Dehnung zusammen und wird als Verlustfaktor bezeichnet.

Voigt – Kelvin - Modell:

$$\sigma^* = \eta \dot{\varepsilon}^* + E \cdot \varepsilon^* \quad \text{Äquivalente Projektion auf Re}$$

$$\text{Vorgegebener Spannungsverlauf: } \sigma^* = \hat{\sigma} \cdot e^{i\omega t}$$

$$\text{Lösung} \quad \varepsilon^* = \hat{\varepsilon} \cdot e^{i(\omega t - \varphi)}$$

$$\text{Vorteil: } \dot{\varepsilon}^* = i\omega \cdot \varepsilon^*$$

$$\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*, \quad E^* \text{ komplexer E-Modul}$$

$$E^* = i\omega\eta + E$$

$$E^* = \hat{E} \cdot e^{i\varphi}, \quad \hat{E} = \sqrt{E^2 + \omega^2\eta^2}$$

$$E' = \text{Re}E^* = E = \text{Speichermodul}$$

$$E'' = \text{Im}E^* = \omega\eta = \text{Verlustmodul}$$

$$\tan \varphi = \frac{E''}{E'}$$

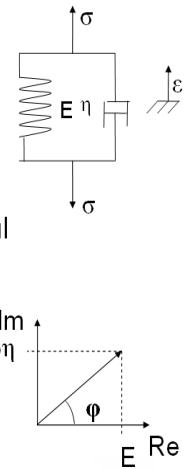


Fig. 23.13: Das Voigt-Kelvin-Modell unter periodischer Belastung mit komplexen Größen dargestellt

Stellen Sie für folgende Polymerzustände die E-Module in der Gauss'schen Zahlenebene dar.

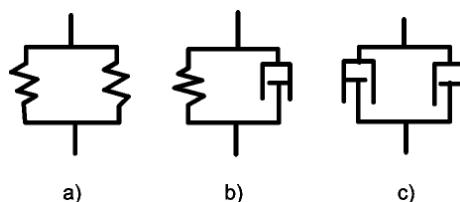


Fig. 23.14: Rheologische Modelle

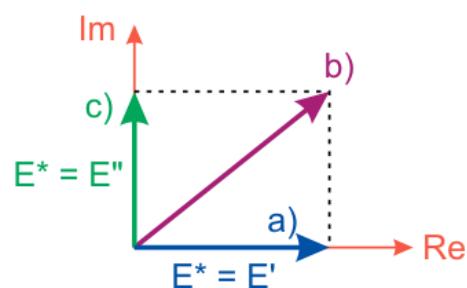


Fig. 23.15: Komplexer E-Modul

23.3 Bestimmung des Schubmoduls viskoelastischer Kunststoffe

Der Torsionsschwingungsversuch

Torsionsschwingversuch Diese genormte Prüfmethode (Fig. 23.16) gestattet, genau und präzise mit geringem Zeit- und Probenaufwand das elastische Verhalten über einen grossen Temperaturbereich zu bestimmen. Mit einer einzigen Probe kann nämlich der Schubmodul von der Temperatur der flüssigen Luft (-180°C) bis zur Fließtemperatur (ca. 50 K bis 80 K oberhalb T_g bei amorphen, bei teilkristallinen bis zur Schmelztemperatur und bis zur Zersetzung bei Duroplasten und Elastomeren) gemessen werden. Solche Kurven stellt Fig. 23.20 dar. Der besondere Wert dieser Versuche jedoch liegt in den damit möglichen Einsatz- und Strukturbewertungen.

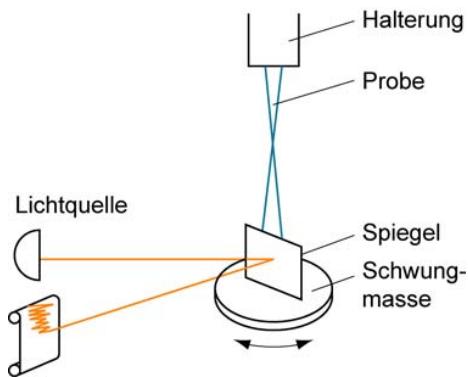


Fig. 23.16: Arbeitsprinzip des Torsionsschwingungsmessgerätes

Das Gerät besteht im Wesentlichen aus der Halterung, an der die Streifenprobe befestigt ist, einer am anderen Ende befestigten auswechselbaren Schwingplatte, der Messvorrichtung und dem um das Gerät so herumgebauten Ofen, dass die Probe von sehr tiefen Temperaturen (meist -180°C) bis zum Schmelzpunkt temperiert werden kann. Es wird dann, beginnend bei der Temperatur der flüssigen Luft, in kleinen Temperaturintervallen jeweils eine Messung durchgeführt. Dabei wird die Schwungscheibe nur um einige Grad ausgelenkt; der Ausschwingvorgang wird optisch aufgezeichnet.

ideal elastisch Das Schubverhalten eines ideal elastischen Körpers lässt sich allein durch den Schubmodul als Quotient der Amplituden τ_0/γ_0 der in Phase liegenden Schwingungen aus Schubspannung (τ_0) und Scherung (γ_0) gemäss

$$\tau(t) = \tau_0 \cos \omega t \quad (\text{ideal elastisch}) \quad (23.15)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t$$

beschreiben.

ideal viskos Bei einer ideal viskosen Flüssigkeit bleibt die Scherung gegenüber der Schubspannung um den Phasenwinkel $\varphi = \pi/2$ zurück:

$$\tau(t) = \tau_0 \cos \omega t \quad (\text{ideal viskos}) \quad (23.16)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (23.17)$$

visko-elastisch Nun nehmen die hochpolymeren Festkörper (Kunststoffe) eine Zwischenstellung zwischen dem rein elastischen Körper und der rein viskosen Flüssigkeit ein. Ihr Verhalten wird als viskoelastisch bezeichnet, und aufgrund der inneren Dämpfung liegt der Phasenwinkel zwischen Scherung und Schubspannung zwischen 0° und 90° .

$$\tau(t) = \tau_0 \cos \omega t \quad ((\text{viskoelastisch})) \quad (23.18)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (23.19)$$

oder in komplexer Schreibweise

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (23.20)$$

Komplexer Schubmodul damit ergibt sich der komplexe Schubmodul zu

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0 | \cdot e^{i\omega t}}{\gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \varphi)}} = \frac{\tau_0 e^{i\varphi}}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (23.21)$$

Die graphische Darstellung ergibt einen Vektor in der komplexen Zahlenebene (Fig. 23.17).

$$G^* = G' + iG'' \quad (23.22)$$

**Speicher-
modul**

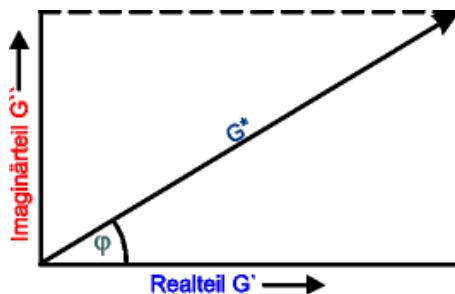


Fig. 23.17: Der komplexe Schubmodul

Mech. Der mechanische Verlustfaktor ist gegeben durch
Verlustfaktor,

**Verlust-
modul**

$$d = \tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (23.23)$$

G' Speichermodul, G'' Verlustmodul

Ein höheres ω hat den gleichen Einfluss wie eine tiefere Temperatur (Fig. 23.20).

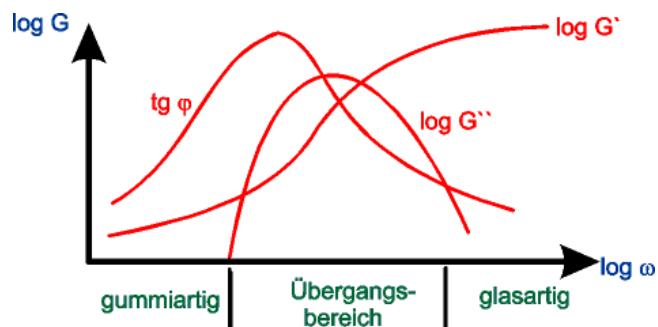
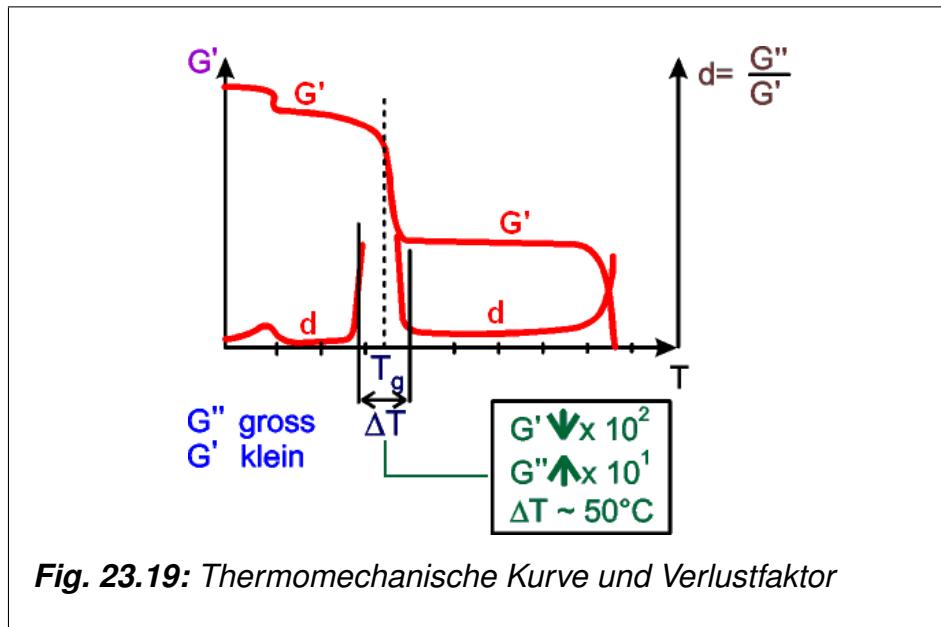


Fig. 23.18: Verlauf des Schubmoduls mit der Frequenz

Bei welcher Temperatur ist die Schwingungsdämpfung in einem Verbundsystem aus Stahlblechen mit Polymer-Zwischenschichten am besten?



Dämpfung logarithmisches Dekrement

Das Mass für die beim Torsionsschwingversuch infolge innerer Energieverluste (Reibung) auftretende mechanische Schwingungsdämpfung ist das *logarithmische Dekrement* Λ der mechanischen Dämpfung, das Verhältnis zweier aufeinander folgender Amplituden:

$$\Lambda = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad (23.24)$$

A_n Amplitude der Schwingung n, A_{n+1} Amplitude der Schwingung n+1

Die Energieverluste, welche die mechanische Dämpfung verursachen, werden als mechanischer Verlustfaktor d bezeichnet:

$$d = \frac{\Lambda/\pi}{1 + \Lambda^2/4\pi^2} \quad (23.25)$$

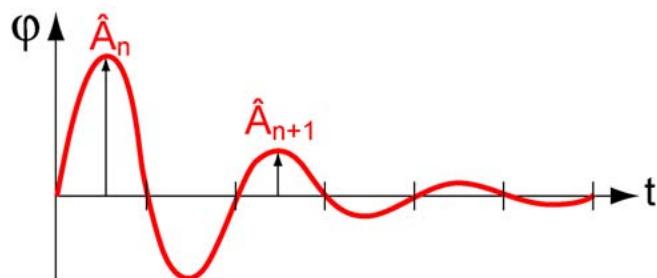


Fig. 23.20: Dämpfungsverhalten von Kunststoffen im Torsionschwingversuch

Fliesszonen Wenn im Zeit-Dehnungsdiagramm die bei den verschiedenen Spannungen erstmalig erkennbaren Fliesszonenbildungen vermerkt und diese Punkte durch eine Einhüllende miteinander verbunden werden, so resultiert eine Kurve ϵ_F unterhalb der unter den entsprechenden Bedingungen Rissbildungen ausgeschlossen sind. Diese Kurve nähert sich asymptotisch einer parallel zur Abszissenachse verlaufenden Geraden $\epsilon_{F\infty}$, die eine von Spannung, Deformationsgeschwindigkeit, Beanspruchungsdauer und Temperatur unabhängige kritische Dehnung darstellt und die der Proportionalitätsgrenze im Spannungs-Dehnungs-Diagramm entspricht. Die Fliesszonengrenzen sind jeweils für den betreffenden Kunststoff charakteristisch.

$\epsilon_{F\infty}$ -Tabelle:

amorphe Thermoplaste (mit Ausnahme von Polystyrol)	< 0.9 %
Polystyrol	< 0.2 %
teilkristalline harte Thermoplaste	< 0.5 %
teilkristalline weiche Thermoplaste	< 2.0 %
geföllte Thermoplaste	<
mattenverstärkte UP-Harze	
Blends mit grossen Partikeln > 5 μm	< 0.5 %
langfaserverstärkte Kunststoffe bei Zugspannung senkrecht zur Faser	< 0.2 %
parallel zur Faser	< 0.8 %

Wie lange erträgt ein Bauteil aus einem amorphen Thermoplast ($E = 3000 \text{ MPa}$, $\tau = 10 \text{ sec}$, $\epsilon_{F\infty} = 0.8\%$) eine einachsige Zugbeanspruchung mit $\sigma_0 = 30 \text{ N/mm}^2$, ohne dass sich Fliesszonen bilden?

$$\epsilon_{F\infty} = \frac{1}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \sigma_0 \quad (23.26)$$

$$t = -\tau \ln \left(1 - \epsilon_{F\infty} \frac{E}{\sigma_0}\right) = -10 \ln \left(1 - \frac{0.8}{100} \frac{3000}{30}\right) = 16s$$

23.4 Polymere unter mechanischer Belastung

Polymer-gerechte Dimensio-nierung

Es ist naheliegend, dass man die Beurteilung unterschiedlicher Werkstoffe hinsichtlich der Tragfähigkeit mit identischen Massstäben beurteilen möchte. Damit wird man den Kunststoffen aber nicht gerecht, man würde die besonderen Vorteile bei vielen Anwendungen nicht nutzen. Dies betrifft in erster Linie ihr Tragverhalten unter langzeitig einwirkenden Lasten. Um sinnvolle Prüfmethoden auswählen und die Belastbarkeit realistisch abschätzen zu können, soll zunächst das Verformungsverhalten unter der Einwirkung von rein mechanischen Belastungen betrachtet werden. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Dehn-Deformationen und Stauch-Deformationen, denn nur unter Dehnungen entstehen Risse, die schliesslich zum Bruch führen. Unter Stauchung versagen dünnwandige glasartige Baukörper durch Instabilität, d. h. Knicken oder Beulen. Dickwandige Bauteile fliessen plastisch.

Polymere unter Dehndeformation

Mikrorisse

Kunststoffe sind durch "Struktureinheiten" aufgebaut (gewisse Nahordnungen bei amorphen, Sphärolite bei teilkristallinen Kunststoffen). Bei einer aufgezwungenen Deformation ist es möglich, dass nicht mehr ausreichend Zeit bleibt, damit sich alle Einheiten des Kunststoffs konform zueinander verformen. Diese Gefahr ist umso grösser, je grösser die Dehngeschwindigkeit und je inhomogener (Orientierung, Spurenelemente...) solche Stoffe sind. Bei einer kritischen Dehnung brechen gewisse Grenzflächen von Strukturelementen auf, wodurch Mikrorisse entstehen. Überschreiten die Mikrorisse eine gewisse Länge, so werden Spannungen in benachbarten Gebieten so gross, dass örtliche, irreversible Fliessprozesse stattfinden.

Craze

In amorphen Kunststoffen werden diese Fliesszonen auch Craze genannt oder auch, weil sie senkrecht zur Hauptnormalspannung auftreten, als Normalspannungsfliesszonen bezeichnet (Fig. 23.21).

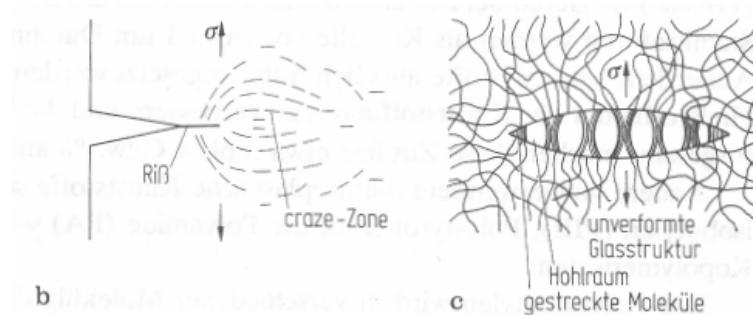


Fig. 23.21: Craze (Normalspannungsfliesszonen)

Weissbruch Mit dem blossen Auge sind die Mikrorisse als solche gut zu erkennen, wenn sie unter niedriger Belastung – geringe Dehngeschwindigkeit – gewachsen sind. Je höher die Dehngeschwindigkeit, um so kleiner sind die Mikrorisse, um so später werden sie auch visuell erkennbar (Fig. 23.23). Anders bei teilkristallinen oder gefüllten Kunststoffen: Hier entstehen, wenn gewisse Dehgrenzen überschritten werden, zwar vegleichbare Risse, die aber als solche in der Regel mit blossem Auge nicht erkennbar sind. Das Auge vermerkt eine Weissfärbung – daher „Weissbruch“ genannt.

Schädigung setzt ein, wenn der Kunststoff eine Schadenslinie ϵ_f überschreitet.

Die Schadenslinie selbst ist von der Zeit der Einwirkung abhängig, da die Kettenmoleküle sich auf die Belastung einstellen. Eine sichere Dimensionierung bezieht sich auf eine Dehnung, die nach unendlicher Einwirkzeit keine Schädigung erzeugt (Grenzdehnung $\epsilon_{f\infty}$). Anhaltswerte sind in Tabelle Tab. 23.2 gegeben.

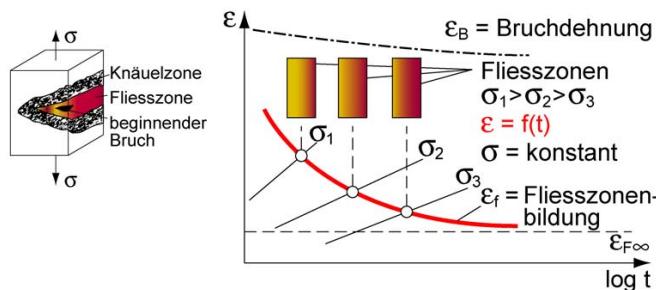


Fig. 23.22: Änderung der Dehnung, bei welcher Fliesszonen entstehen

Werkstoff	$\epsilon_{f\infty}$ [%]
amorphe Thermoplaste ohne PS	0.9
PS	0.2
teilkristalline harte Thermoplaste	0.5
teilkristalline weiche Thermoplaste	2.0
faserverstärkte Kunststoffe	0.5

Tab. 23.2: Grenzdehnung $\epsilon_{f\infty}$, welche auch nach unendlich langer Einwirkzeit nicht zum Bruch führt, für verschiedene Kunststoffe.

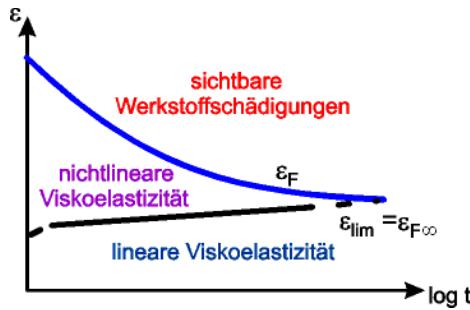


Fig. 23.23: Dehnungsgrenze und Werkstoffschädigung

Für eine sichere Dimensionierung geht man davon aus, dass alle Polymere beim Erreichen gewisser Schwellwerte der Dehnung Fließzonen bilden (Fig. 23.23).

Um von Spannungen auf die kritische Dehnung schliessen zu können, benutzt man die aus Kriechkurven oder mit anderen Verfahren ermittelten Kriechmoduli.

In Fig. 23.24 ist eine graphische Methode gezeigt, wie man aus gemessenen Kriechkurven graphisch

- Zeitstandschaubilder
- Kriechmoduli oder
- isochrone Spannungsdehnungslinien

ermitteln kann. Im Übrigen kann hierzu auch Fig. 23.25 herangezogen werden, soweit dort diese Grenzen (ϵ_{lim}) eingezeichnet sind.

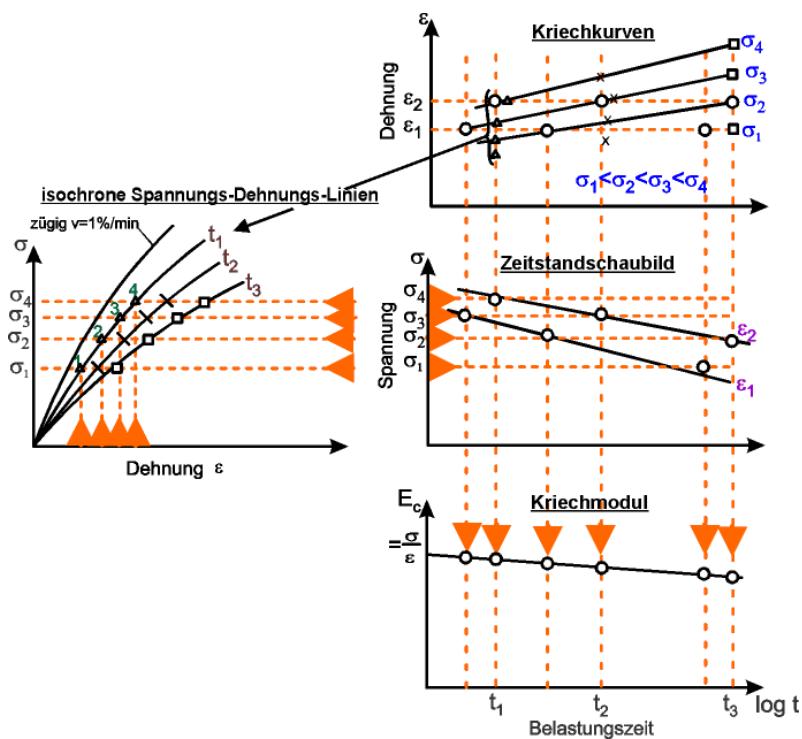
Kriechkurve,**Zeitstand-****schaubild,****isochrones** σ - ϵ -**Diagramm,**
Kriechmodul

Fig. 23.24: Darstellung des Zeitstandverhaltens durch Kriechkurven, Zeit-Spannungslinien und isochrone Spannungs-Dehnungs-Kurven

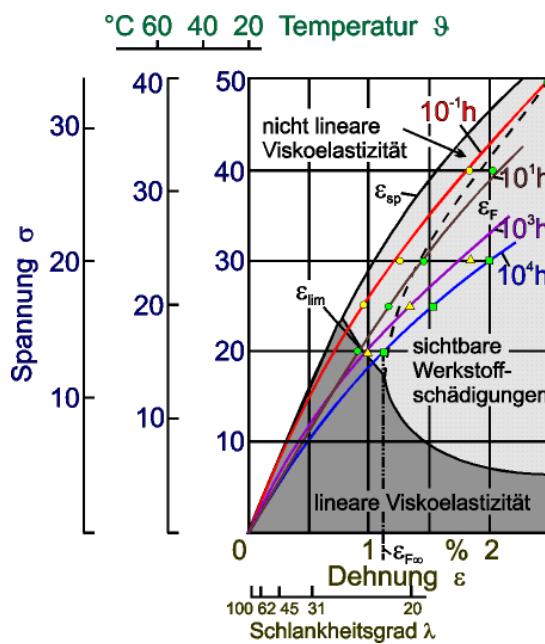


Fig. 23.25: Universelles (isochrones) Spannungsdehnungsdia-
gramm für PMMA

Von einem Kunststoff ist das isochrone Spannungs-Dehnungs-Diagramm gegeben. Bestimmen Sie die Kriechmoduli für die Spannung $\sigma_1 = 20 \text{ MPa}$ zur Zeit t_1 und t_2 .

Lösung: Kriechmodul = Steigung der Sekante; $K = \sigma/\epsilon$

$$K_1 = 2000 \text{ MPa}; K_2 = 1000 \text{ MPa}$$

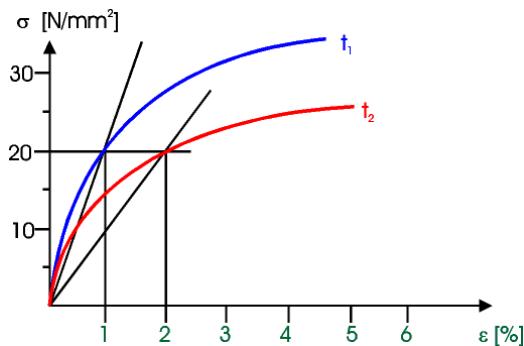


Fig. 23.26: Isochrone σ - ϵ -Diagramm

Polymere unter dynamischer Beanspruchung im Dehnbereich

Kriechen plus dynamische Beanspruchung Belastungen, die den Werkstoff schwingend beanspruchen, haben stets eine zweifache Wirkung. Zum einen wirkt die mittlere Last genau wie eine statische Belastung. Unter ihrer Einwirkung kriecht der Werkstoff. Sobald die Amplitude der erzeugten Dehnung die Grenze der linearen Viskoelastizität überschreitet, werden erste Mikrorisse erzeugt. Jede weitere Amplitude gleicher oder gröserer Stärke treibt den Mikroriss weiter und führt schliesslich zum Bruch. Zusätzlich wird jedoch der Werkstoff durch die dynamische Last amplitud erwärmt. Diese kann oft so hoch sein, dass es zum Erweichen und Ausfliessen unter dieser Last kommen kann. Die Festigkeitsrechnung muss daher stets beide Erscheinungen beachten. Besondere Werkstoffkennwerte sind nicht erforderlich, es gibt keine brauchbaren Kennlinien in Form von "Wöhlerkurven", die auf beliebige Geometrien übertragbar wären, obwohl solche in vielen Werkstoffbeschreibungen zu finden sind.

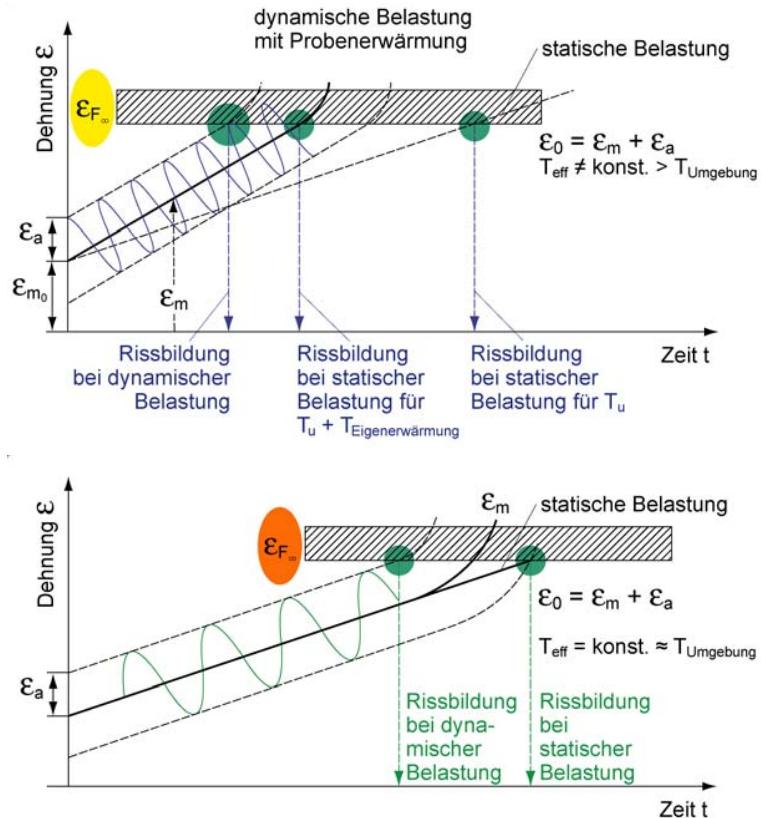
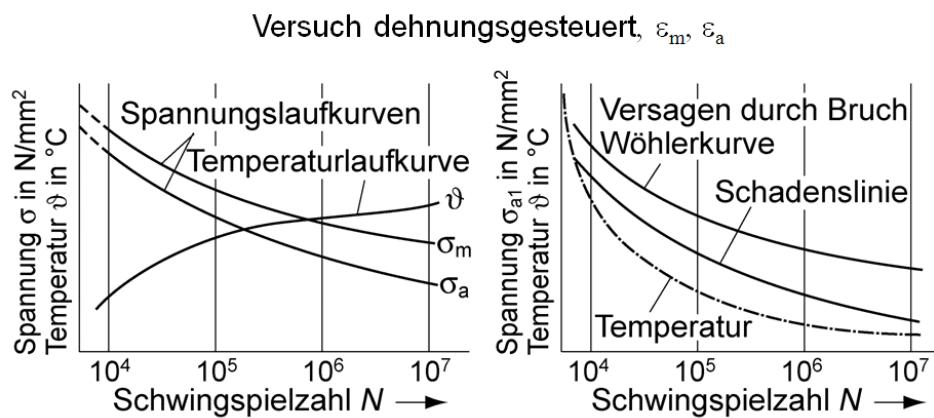


Fig. 23.27: Kriechen und dynamische Beanspruchung

Fig. 23.28: Dynamische Belastung nach DIN 53442. Links Laufkurven des einzelnen Probekörpers, rechts Wöhlerkurve mit zugehöriger Temperatur der bei N gebrochenen Probekörper (z.B. ϑ_m bei $N=0.5 N_B$) und Schadenslinie.

Kap. 24 Polymere – Physikalische Eigenschaften

24.0 Lernziel

1. Diskussion der Wärmeleitfähigkeit bei Polymeren
2. Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Wärmeausdehnungskoeffizient
3. Zusammenhang zwischen Struktur von Polymeren und Temperaturbeständigkeit
4. Diskussion des dielektrischen Verhaltens im Wechselfeld

24.1 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist ein Mass für den Energietransport in einem Werkstoff. Die Energie wird quantenweise mit Schallgeschwindigkeit transportiert. Daher folgt die Wärmeleitfähigkeit der Beziehung:

**Energie-
paketetransport mit
Schallge-
schwindig-
keit**

$$\lambda \approx c_p \cdot \rho \cdot u \cdot l \quad (24.1)$$

c_p	Wärmekapazität
ρ	Dichte
u	Schallgeschwindigkeit
l	Abstand der Moleküle

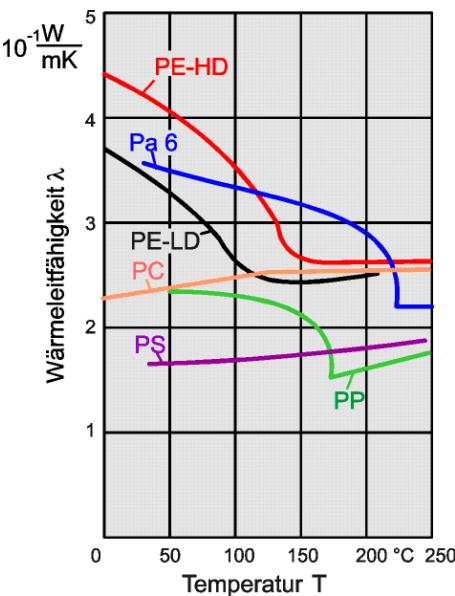


Fig. 24.1: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Thermoplaste

24.2 Wärmeausdehnung

Die Wärmeausdehnung von verschiedenen Materialien ist mit dem Schmelzpunkt gekoppelt. Fig. 24.2 zeigt den Zusammenhang, wobei zu erkennen ist, dass auch viele Kunststoffe gut auf der Kurve liegen. Füllstoffe vermindern die Wärmeausdehnung.

Wärmeausdehnung ist vom Schmelzpunkt abhängig

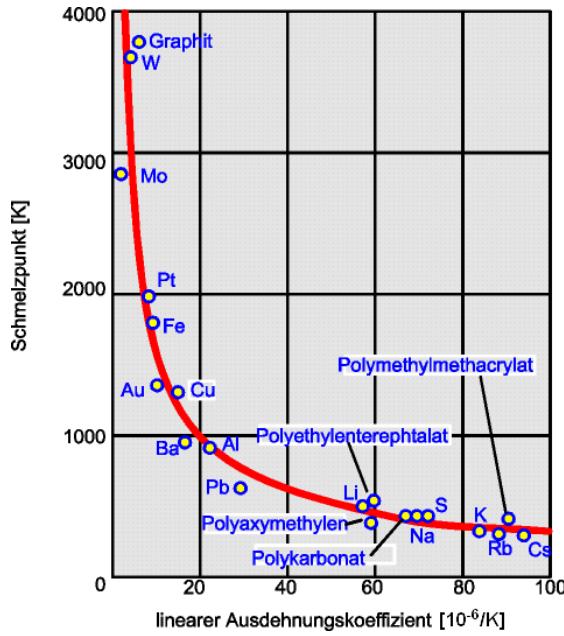


Fig. 24.2: Wärmeausdehnung verschiedener Materialien

24.3 Elektrische Eigenschaften

Die wichtigsten elektrischen Eigenschaften von Kunststoffen sind:

- hoher spezifischer Widerstand
- relativ hohe Dielektrizitätszahl
- unterschiedliche dielektrische Verlustfaktoren
- gute Durchschlagsfestigkeit
- Kriechstromfestigkeit
- Lichtbogenfestigkeit
- guter Oberflächenwiderstand

Dielektrisches Verhalten:

Durch die Wirkung eines äusseren elektrischen Feldes werden die örtlichen Verteilungen der positiven und negativen Ladungen im Innern eines Isolators gegeneinander verschoben. Die dadurch entstehende elektrische Polarisation ist gekennzeichnet durch die Bildung von elektrischen Dipolen (Fig. 24.3).

Elektrische Polarisation

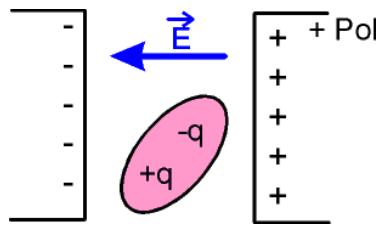


Fig. 24.3: Bildung von Dipolen

In einem Dielektrikum wird die Zahl der “gebundenen” Ladungen erhöht. Die dielektrische Verschiebungsdichte D lautet:

$$\underline{D} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \underline{E} \quad (24.2)$$

ϵ_r Dielektrizitätszahl, E elektrische Feldstärke
 ϵ_0 elektrische Feldkonstante

elektronisch Wird die Elektronenhülle aus dem Feld des Atomkerns verschoben,
ionisch bezeichnet man die Polarisation als *elektronische Polarisation*. Die Verlagerung der Ionen aus ihren Gleichgewichtspositionen im Gitter nennt man *ionische Polarisation*. In Werkstoffen, die aus Bausteinen mit festen Dipolmomenten bestehen (z. B. H₂O), kommt es zur Ausrichtung der Moleküle (*Orientierungspolarisation*). In Fig. 24.4 sind die verschiedenen Polarisationsarten dargestellt.

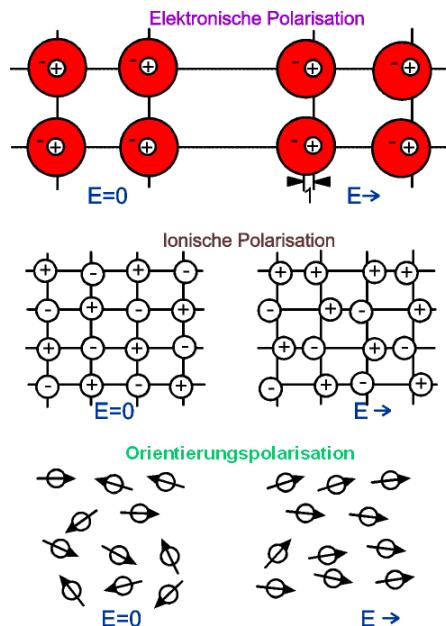


Fig. 24.4: Polarisationsarten

dielektrischer Verlustfaktor

Von grosser Bedeutung ist die Frequenzabhängigkeit der Polarisation (Fig. 24.5). Bei höheren Frequenzen können die ionische und die Orientierungspolarisation dem anregenden elektrischen Feld nicht mehr folgen, übrig bleibt daher nur der Betrag der elektronischen Polarisation, ϵ_r'' ergibt sich als eine Funktion der Frequenz ω .

Mit der dielektrischen Polarisierung sind im Wechselfeld stets auch dielektrische Verluste verbunden, die am einfachsten durch einen imaginären Beitrag zur Dielektrizitätskonstante dargestellt werden können (Imaginäranteil ϵ_r'').

Der durch

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (24.3)$$

definierte Winkel δ wird dielektrischer Verlustwinkel genannt.

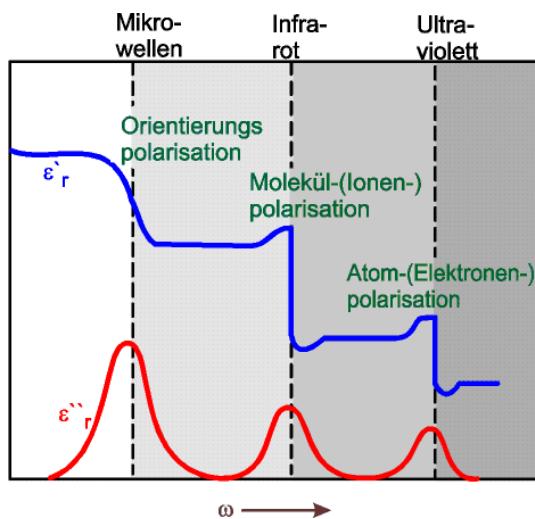


Fig. 24.5: Schematische Polarisationskurve mit verschiedenen Polarisationseffekten

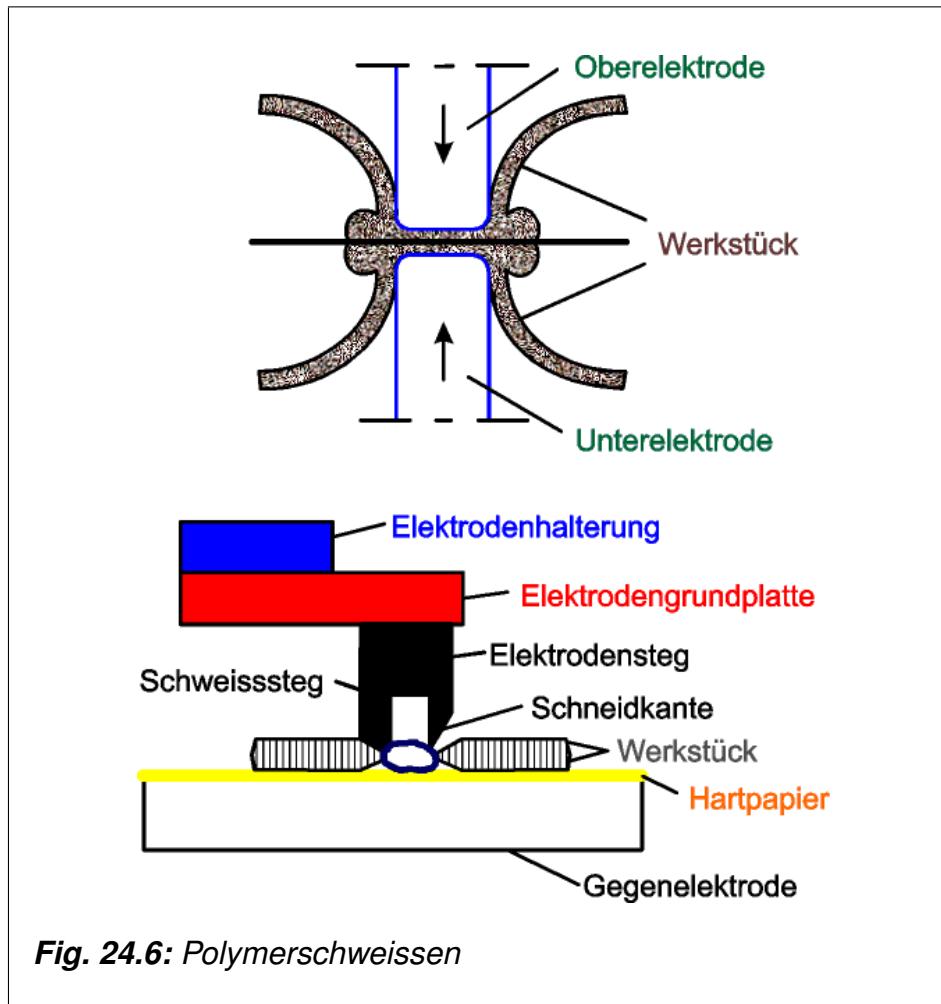
Kunststoffe können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- völlig unpolare Kunststoffe \Rightarrow keine Orientierungspolarisation Bsp.: PE, PP, PTFE ($\epsilon_r = 2.1$)
- polare Kunststoffe \Rightarrow Orientierungspolarisation möglich
 - polare Gruppe in der Hauptkette
 - polare Gruppe in der Nebenkette Bsp.: PVC, PET ($\epsilon_r = 3.2$)

Anwendungsbeispiele:

- Kondensator: damit möglichst viel Energie gespeichert werden kann, muss eine hohe Dielektrizitätszahl gefordert werden. Außerdem soll die Durchschlagsfestigkeit möglichst gut sein, damit das Dielektrikum möglichst dünn gemacht werden kann.
Bsp.: PET ($\epsilon_r = 3,2$; $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-3}$ bei 1 Hz) PP, PS ($\epsilon_r \approx 2.5$; $\tan \delta \approx 10^{-4}$ bei 1 Hz), wenn der Verlustfaktor gering und wenn der Verlauf weitgehend frequenzunabhängig sein soll.
- Kabelisolation: Es soll möglichst keine Energie gespeichert werden, die Dielektrizitätszahl soll dementsprechend klein sein. Außerdem soll die dielektrische Verlustzahl gering bleiben.
Bsp.: LDPE ($\epsilon_r = 2,3$; $\tan \delta < 10^{-4}$) geschäumtes PE ($\epsilon_r = 1.7$) für Hochfrequenzkabel
- Nachrichten-übertragung: die dielektrische Verlustzahl muss extrem gering sein, damit Verluste in tragbaren Grenzen gehalten werden können.
Bsp.: geschäumtes PE
- Schweissen: beim Hochfrequenzschweißen von Kunststoffen soll die dielektrische Verlustzahl möglichst gross sein (Aufwärmung) Bsp.: weiches PVC (Fig. 24.6)
- Isolatoren: für höchstes Isolationsvermögen ist ein hoher spez. Widerstand und ein kleiner Kriechstrom erforderlich (wenig Verunreinigungen und Weichmacher) Bsp.: PS, PE, PTFE sind die besten bekannten Isolatoren überhaupt

Durch das elektrische Wechselfeld entstehen Dipole, deren hochfrequente Bewegung zu innerer Reibung und damit zur Erwärmung führt.

*Fig. 24.6: Polymerschweissen***Leitfähigkeit:**

Für die Leitfähigkeit sind Transportvorgänge von Ladungsträgern notwendig. Bei den Ladungsträgern kann es sich um Elektronen oder Ionen handeln. Da in Kunststoffen höchstens durch Verunreinigungen freie Elektronen vorhanden sind, sind Ionen für die Leitung verantwortlich. Dabei sind insbesondere Weichmachermoleküle zu nennen, die sich zwischen die Ketten einlagern und Stromtransporte erleichtern. Ebenso wirken auch Wassermoleküle.

Der elektrische Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab, da die Moleküle beweglicher werden.

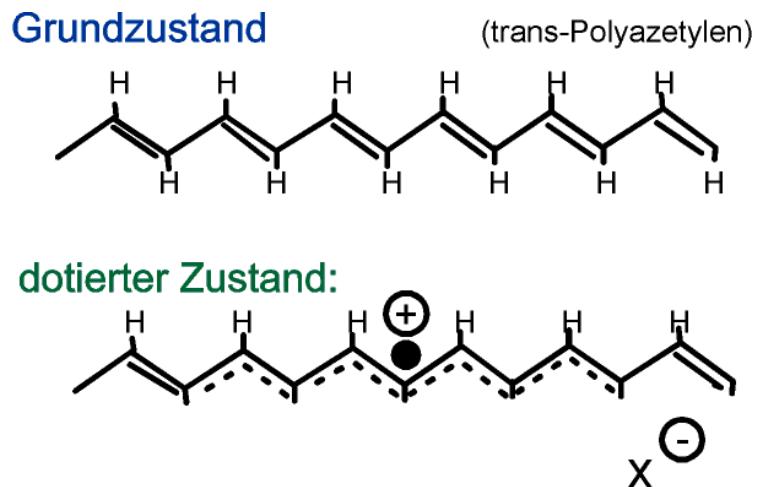


Fig. 24.7: Leitfähige Polymere durch Dotierung

- Bedingung: Abwechselnde Folge von Einfach- und Doppelbindungen
- Durch Oxidation (Dotierung) Doppelbindung delokalisiert (z.B. Iod)
- Ladungsträgerbeweglichkeit entlang der Kette

Kap. 25 Polymere – Spezielle Beispiele von Polymeren

25.0 Lernziel

1. Aufbau und Struktur von LC-Polymeren
2. Diskussion der Polymerlegierungen

25.1 Flüssigkristalline Polymere (LCP - liquid crystal polymer)

Aufbau und Struktur

Flüssig-kristalliner Zustand LCP sind hochmolekulare Stoffe, die einen flüssigen, aber geordneten, anisotropen Zustand zeigen. Der flüssigkristalline Zustand ist neben dem amorphen und kristallinen Zustand als mögliche Festkörperzustände ein „Zwischenzustand“ hin zum flüssigen Zustand (Fig. 25.1).

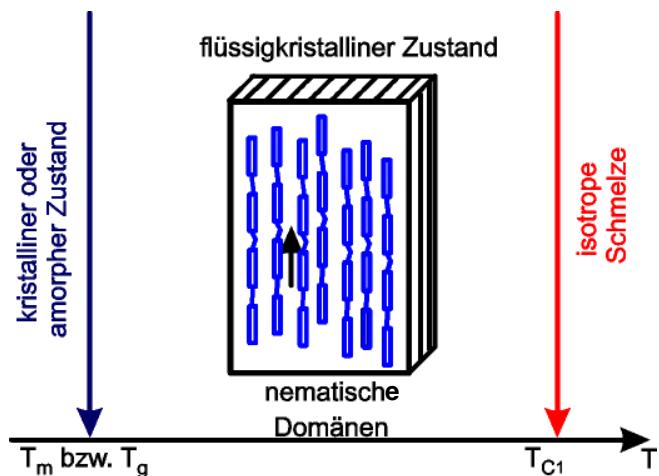
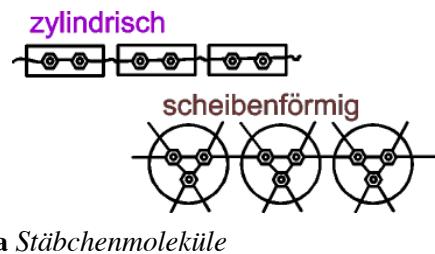
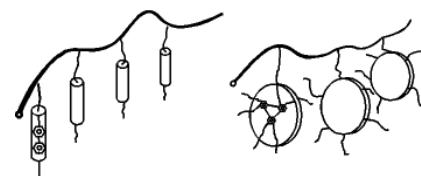
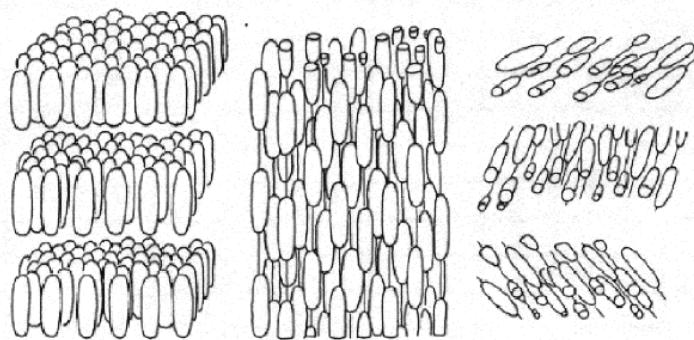


Fig. 25.1: Schematische Darstellung der Lage des LC-Zustandes

Wenn die steifen Kettensegmente (Fig. 25.2) nicht zu gross sind, dann sind die Polymere noch schmelzbar, weisen jedoch bereits in der Schmelze eine hohe Ordnung auf, sogenannte Flüssigkristalle. Man nennt sie thermotrop. Die möglichen Ordnungszustände zeigt Fig. 25.4. Die Molekülstäbchen orientieren sich beim Fliessen wie Baumstämme in einem strömenden Fluss. Da sie sich gegenseitig behindern, ist praktisch keine Relaxation möglich, so dass der Orientierungszustand ohne weitere Massnahmen eingefroren wird und hohe Moduli in Orientierungsrichtung entstehen.

**a Stäbchenmoleküle****b Seitenketten-LCPs****Fig. 25.2: Molekülformen bei Flüssigkristallen**

smektisch
nematisch
choleste-
risch

**Fig. 25.3: Flüssigkristalline Phasen (links: smektisch, Mitte: nematisch, rechts: cholesterisch)**

Verarbeitung und Eigenschaften

Fliessvorgang im Schmelzzustand Generell weisen die aus Flüssigkristall-Polymeren (Liquid Crystal Polymers) hergestellten Erzeugnisse kein mit den amorphen oder teilkristallinen Thermoplasten vergleichbares Eigenschaftsbild auf: Festigkeit und E-Modul können – auch im nicht fremdverstärkten Zustand – bis zum zehnfachen Wert ansteigen. Diese mechanischen Eigenschaften sind jedoch stark richtungsabhängig und können durch den Fliessvorgang im Schmelzzustand wesentlich beeinflusst werden (Fig. 25.4 und 25.5). In ähnlicher Weise verhält sich der thermische Ausdehnungskoeffizient. Sein im Vergleich mit den anderen Kunststoffklassen bereits extrem niedriger Wert kann richtungsbezogen sogar negativ werden. Daneben kann die Dauergebrauchstemperatur 250°C und mehr erreichen.

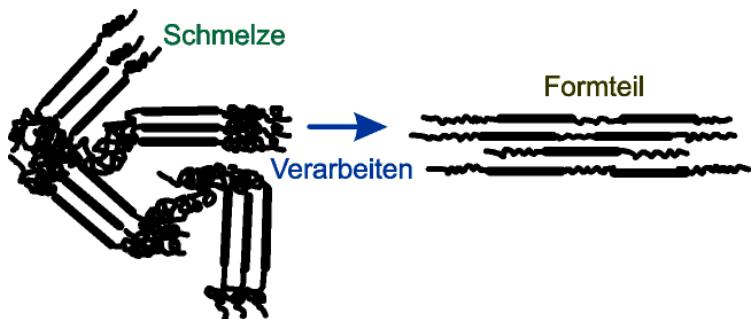


Fig. 25.4: Molekulare Struktur von LCP, vereinfacht

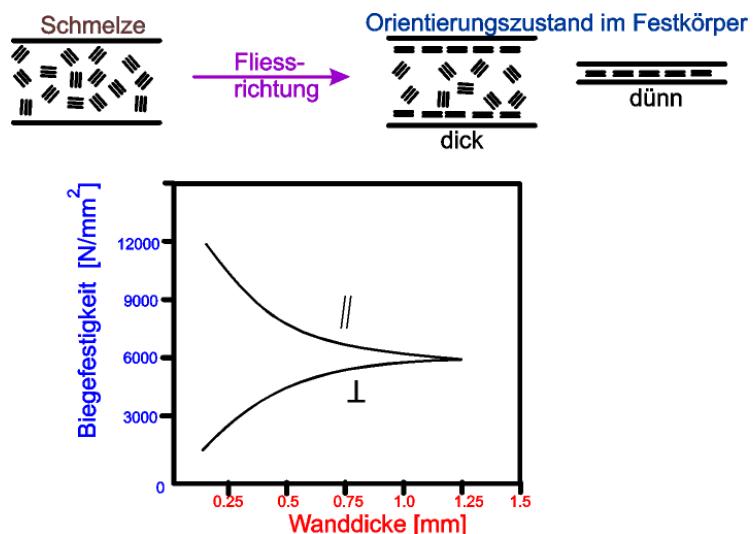


Fig. 25.5: Orientierungszustände und Eigenschaften von LCP

25.2 Polymerlegierungen

Unter Polymerlegierungen versteht man Gemische von zwei oder mehreren verschiedenen makromolekularen Materialien (Mischpolymerate). Treten intermediäre Verbindungen auf, so gehören diese Polymere zu den Copolymeren. Vollständige Mischbarkeit tritt bei Kunststoffen nicht auf. Die Makromoleküle der verschiedenen Polymere sind nur sehr beschränkt oder überhaupt nicht ineinander löslich.

Metallische Legierungen können nebst intermediären Verbindungen oder Kristallgemischen im Gegensatz zu Polymerlegierungen auch Mischkristalle bilden.

Bei den Polymerlegierungen beobachtet man im wesentlichen zwei Grundtypen:

- in die kontinuierliche Phase des Polymers A sind die mehr oder weniger regelmässig geformten Partikel des Polymers B als disperse Phase eingelagert (Matrix-Partikel-Morphologie).
- das Polymer A umschliesst das Polymer B netzwerkartig (NetzwerkMorphologie, eher selten)

In Tab 25.1 sind die Kombinationsmöglichkeiten dargestellt:

Mischungstyp	Technische Produkte
Weiche Matrix + weiche disperse Phase	Elastomer-Blends
Weiche Matrix + harte disperse Phase	polymergefüllte Elastomere (verstärkte Polymere)
Harte Matrix + weiche disperse Phase	schlagzähe Thermoplaste
Harte Matrix + harte disperse Phase	Thermoplast-Blends

Tab. 25.1: Kombinationsmöglichkeiten

Interpenetrierende Netzwerke Eine besonders interessante Klasse von Polymerlegierungen, die noch ganz am Anfang ihrer Entwicklung steht, sind die Interpenetrierenden Netzwerke (IPN). Sie bestehen aus sich gegenseitig durchdringenden Polymernetzwerken A und B, wobei die Vernetzung nur innerhalb des Polymers A und innerhalb des Polymers B, nicht aber zwischen beiden Polymeren erfolgt (Fig. 25.6). Trotz einiger sehr interessanter Eigenschaftskombinationen sind chemisch vernetzte IPN in ihrer Anwendbarkeit begrenzt, da sie sich nicht thermoplastisch verarbeiten lassen.

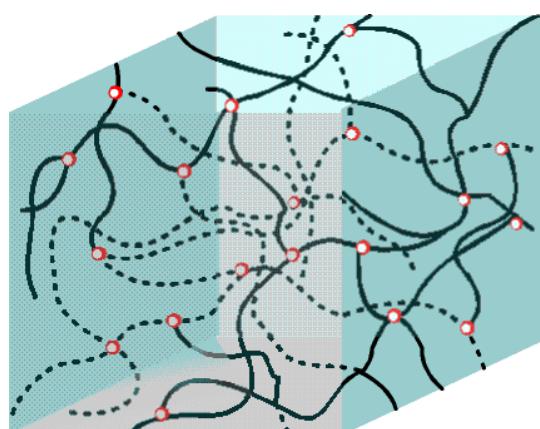


Fig. 25.6: Schematischer Aufbau eines chemisch vernetzten Interpenetrierenden Netzwerkes (IPN)

Kap. 26 Bruch und Bruchzähigkeit

26.0 Lernziel

1. Anwendung des Spannungskriteriums auf die Rissbildung und des Energiekriteriums auf die Rissausbreitung
2. Einflüsse auf das Zäh- und Sprödbruchverhalten
3. Diskussion und Anwendung der bruchmechanischen Konzepte (G-, K-, COD-, J-Konzept)
4. Dimension von CT-Proben
5. Berechnung der zulässigen Rissgrösse bei gegebenen Betriebsspannungen
6. Definition eines bruchzähen Werkstoffes
7. Diskussion der Einflüsse auf die Kerbschlagzähigkeit und auf die Bruchzähigkeit

26.1 Bruchverhalten (Gewaltbruch)

Brüche negativ In der Produkttechnologie sind Brüche unerwünscht, sie führen zum Ausfall von Werkzeugen, Maschinen und Fahrzeugen. Brüche sind Schadensfälle. In der Prozesstechnologie ist der Bruch ein notwendiger Teilschritt.

Brüche positiv So spielt der Bruch bei folgenden Prozessen eine wichtige Rolle:

- Mahlen von Getreide
- Zerkleinern von Gesteinen
- Spanabhebende Bearbeitung:
 - Drehen
 - Fräsen
 - Bohren
 - Hobeln
 - Sägen
 - Schleifen

Phasen des Bruchvorganges

Zähigkeit Unter einem Bruch wird die *Trennung* eines Werkstoffes durch *mechanische Beanspruchung* verstanden. Der Bruchvorgang lässt sich in die Teilschritte Rissbildung und *Rissausbreitung* unterteilen. Beim Gewaltbruch laufen beide während einer einmaligen Beanspruchung (monotone Beanspruchung) unmittelbar hintereinander ab. Unter *Zähigkeit* versteht man plastische Verformbarkeit unter verschärften Bedingungen.

Rissbildung

Rissbildung

Unter Rissbildung versteht man die Entstehung einer bleibenden, örtlichen Trennung an einer Stelle eines Körpers, an der zuvor eine atomare Bindung bestanden hat und in deren Umgebung keine Risse vorhanden waren.

Stabile Rissausbreitung

Während der stabilen Rissausbreitung werden die Abmessungen des Risses a (siehe Fig. 26.10) nur langsam vergrössert. Dabei wird eine stetig zunehmende Belastung gefordert:

$$\Delta a \sim \Delta \bar{\sigma} \quad (26.1)$$

Die Ausbreitung kann durch Entlasten jederzeit zum Stillstand gebracht werden.

Rissauslösung

Die Rissauslösung ist der Moment des Übergangs von der stabilen zur instabilen Rissausbreitung.

Instabile Rissausbreitung

Rissausbreitung Der ausgelöste Riss breite sich mit zunehmender Geschwindigkeit aus und trennt das beanspruchte Bauteil teilweise oder vollständig.

Rissauffangen

Beim Rissauffangen wird ein Riss, der sich zuvor instabil ausgebreitet hat, zum Stillstand gebracht. Das ist z. B. möglich, wenn die Last plötzlich abnimmt oder wenn der Riss eine Zone höherer Zähigkeit erreicht oder auf ein Hindernis trifft (Rissstop Fig. 26.1)

Rissstop

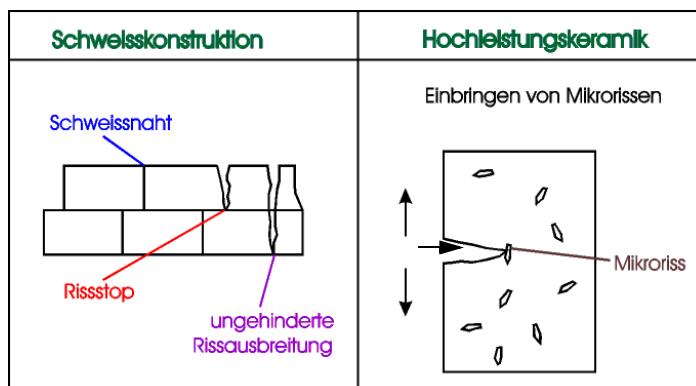


Fig. 26.1: Rissstop

Bruchsicherheit durch Strukturunterteilung

Die Bruchsicherheit kann auch durch kleine Struktureinheiten wesentlich erhöht werden. Vorbild ist auch hier die Biologie:

- Schädel (reissverschlussähnliche Nähte)

- Eier (durchgehende Schale, leichtes Aufbrechen durch Küken)

Ein Beispiel aus dem Maschinenbau:

- Stahlseile (Einzeldrähte)

Rissentstehung

Bei Belastungen eines Bauteiles werden Versetzungsquellen zur Aussendung von Versetzungen veranlasst. Die in einer Gleitebene wandernden Versetzungen mit *gleichem Vorzeichen* stauen sich an der *Grosswinkelkorngrenze* auf.

Im Kopf des Versetzungsaufstaus bildet sich eine *Spannungskonzentration*, bestehend aus Schubspannungen in der Gleitebene und Zugnormalspannungen senkrecht zu den fehlenden Halbebenen. Die Höhe der Normalspannung in Beanspruchungsrichtung

$$\sigma_c = N \cdot \bar{\sigma} \approx \sigma_{B_{th}} \quad (26.2)$$

σ_C Aufstausspannung
 $\sigma_{B_{th}}$ theor. Spaltfestigkeit

wird von der Anzahl aufgestauter Versetzungen N bestimmt (Fig. 26.2).

Versetzungsaufstau als Spannungskonzentration
Aufgrund dieser Normalspannungskonzentration kann es zum transkristallinen Anriss durch Spaltung kommen. Spröde Korngrenzausscheidungen erleichtern die Spaltung.

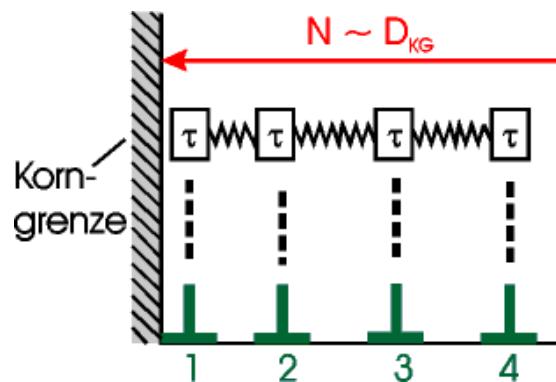


Fig. 26.2: Versetzungsaufstau

**Aufstau-
spannung
entspricht
Bruch-
spannung**

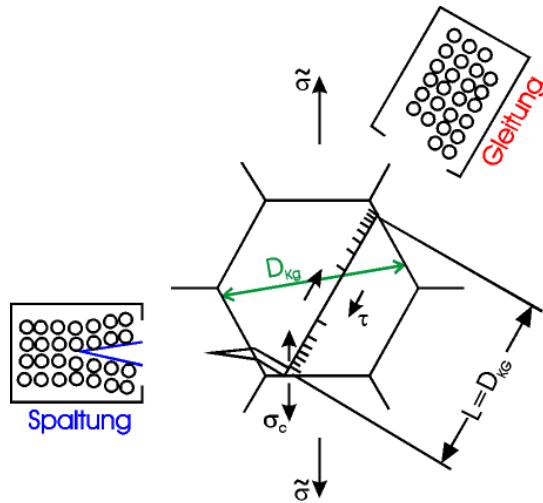


Fig. 26.3: Rissbildung durch Versetzungsaufstau

**Aufstau-
spannung
entspricht
Streck-
grenze**

Baut sich die Spannungskonzentration im Kopf des Versetzungs-aufstaus durch Abgleiten im Nachbarkorn ab, so wird die Spaltung vermieden und es entsteht kein Anriss. Plastisches Fließen setzt ein, wenn ein bestimmter Spannungswert σ_C erreicht wird.

Daraus folgt:

$$N \cdot \bar{\sigma} = \sigma_C \rightarrow \bar{\sigma} = \sigma_S \quad (\text{Streckgrenze}) \quad (26.3)$$

Mit σ_C : Aufstauspannung

Die Anzahl der Versetzungen N errechnet man mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung

$$N = \frac{L \cdot \bar{\sigma}}{2A} \quad \text{mit} \quad A = \frac{G \cdot b}{2\pi} \quad \text{und} \quad L = D_{KG} = \text{Korndurchmesser} \quad (26.4)$$

$$\sigma_C = \frac{D_{KG} \cdot \bar{\sigma}^2}{2A} \quad \text{und} \quad \sqrt{2A \cdot \sigma_C} = k_C = \text{Korngrenzenwiderstand} \quad (26.5)$$

$$\textbf{Petch-Hall-Gleichung:} \quad \sigma_S = k_C \cdot D_{KG}^{-\frac{1}{2}} \quad (26.6)$$

Die Petch-Hall-Gleichung beschreibt den Einfluss der Korngrösse auf die Streckgrenze (Fig. 26.4).

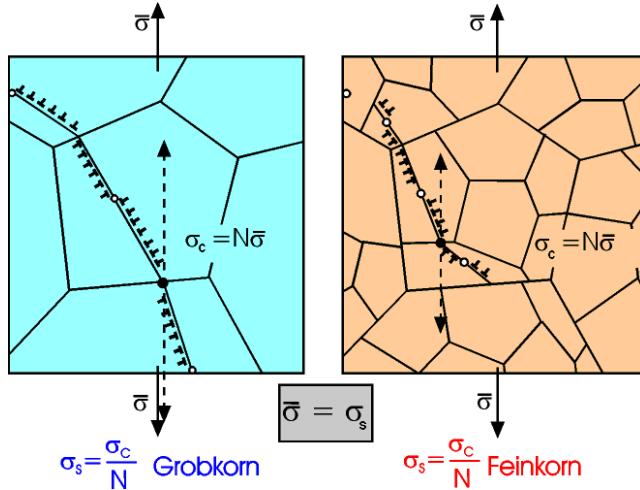
**Feinkorn,
Grobkorn**


Fig. 26.4: Einfluss der Korngröße auf den Streckgrenzenwert

Kerbe als Spannungs-konzentrator Ausserdem kann eine innere Kerbe eine Normalspannungskonzentration hervorrufen (Fig. 26.5). Eine Kerbe wird zu einem Riss, wenn der Kerbradius den Wert $\rho = 0$ annimmt. Da σ_{max} nach Gl. 26.7 für $\rho \rightarrow 0$ gegen ∞ geht, muss jeder rissbehaftete Werkstoff brechen:

$$\sigma_{max} = f(\sigma_n, a) \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho}} \quad (26.7)$$

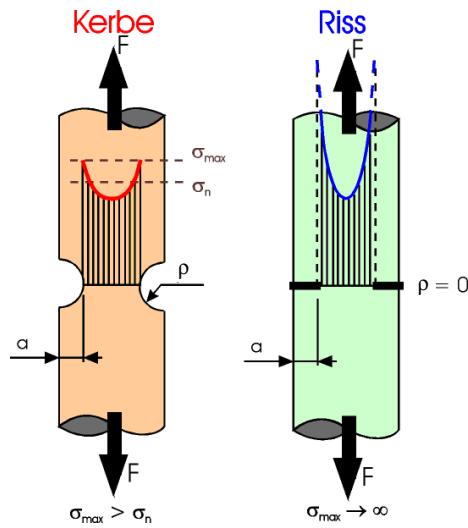
Kerbe, Riss


Fig. 26.5: Einfluss des Kerbradius auf die Spannungsverteilung

Das widerspricht der Beobachtung. Für die Rissbildung gilt ein Spannungskriterium, für die Rissausbreitung jedoch ein Energiekriterium.

Während der plastischen Verformung werden jetzt widerstandsfähige Hindernisse wie nichtmetallische Einschlüsse zum Mittelpunkt von Spannungskonzentrationen. Sie führen entweder zu deren Bruch oder zu einem Loslösen des Teilchens von der Matrix. Mit fortschreitendem Fliessen werden diese Anrisse durch austretende Versetzungen zu kleinen Hohlräumen vergrössert (Fig. 26.6).

Hindernis als Spanungskonzentrator

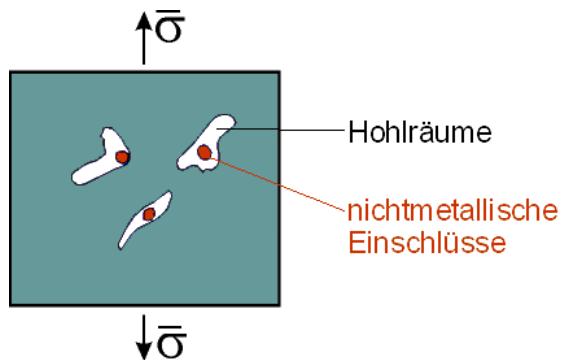


Fig. 26.6: Rissbildung durch Hohlräumumbildung

Brucharten und Bruchtopographie

Brüche können nach folgenden Gesichtspunkten gekennzeichnet werden:

Sprödbruch Zähbruch

a.) Nach dem Energieverbrauch bei Rissausbreitung:

- Zähbruch \Rightarrow grosser Energieverbrauch
 - Sprödbruch \Rightarrow kleiner Energieverbrauch
- b.) Mikrotopographie:
- Spaltbruch \Rightarrow spaltflächige Oberfläche
 - Wabenbruch \Rightarrow wabenartige Oberfläche

Spaltbruch

Spaltbruch

Wie die Rissbildung durch Spaltung verläuft auch der Spaltbruch transkristallin entlang gewisser Netzebenen. Makroskopisch verläuft der Spaltbruch als Normalspannungsbruch senkrecht zur äusseren Spannung. Mikroskopisch wird der Riss entsprechend der wechselnden Gitterorientierung an den Korngrenzen abgelenkt (siehe Fig. 26.7).

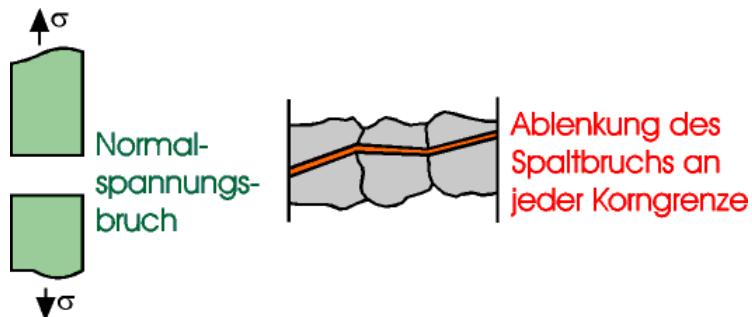


Fig. 26.7: Normalspannungsbruch, Ablenkung an Korngrenzen

Wabenbruch

Wabenbruch

Diese Bruchform entsteht durch Hohlraumbildung an Einschlüssen oder Ausscheidungen durch Vereinigung dieser Poren infolge Abscherens der verbleibenden Metallbrücken. Mikroskopisch ist eine wabenförmige Struktur sichtbar (Fig. 26.8).

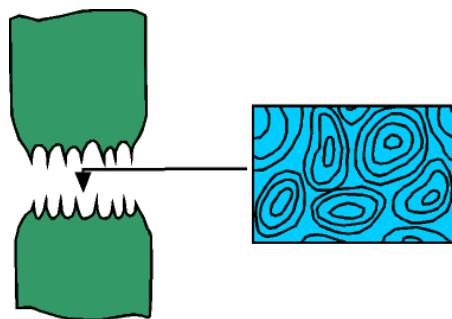


Fig. 26.8: Wabenbruch

c.) Nach Verlauf der Bruchfläche:

- transkristalliner Bruch \Rightarrow Bruchverlauf durch die Körner
- interkristalliner Bruch \Rightarrow Bruchverlauf längs den Korngrenzen

d.) Orientierung Bruchfläche:

- normalflächiger Bruch $\Rightarrow A \perp \sigma_{max}$
- scherflächiger Bruch $\Rightarrow A \parallel \tau_{max}$

Einflüsse auf das Bruchverhalten

Versetzungsblockade führt zu Sprödbruch

Alle Massnahmen, die zur Blockierung der Versetzungen (Ausnahme Korngrößel!) führen und damit höhere Normalspannungen ermöglichen, erhöhen die Sprödbruchgefahr. So begünstigt ein mehrachsiger Spannungszustand (Kerbwirkung), ein Absenken der Temperatur und eine Erhöhung der Verformungsgeschwindigkeit das Auftreten eines spröden Bruchs (siehe Kennzeichnung von Brüchen).

26.2 Bruchmechanik

Forschungsrichtung zur Entwicklung einer besseren Widerstandsfähigkeit von rissbehafteten Werkstoffen gegenüber Spannungseinwirkung. Die grundsätzliche Fragestellung in der Bruchmechanik lautet:

- Wie gross darf die Beanspruchung des Bauteils mit einem gegebenen Riss sein, damit sich dieser Riss gerade noch stabil vergrössert und damit keinen Bruch hervorruft?
- Welche Rissgrösse erträgt ein Bauteil an einer bestimmten Stelle bei einer gegebenen Beanspruchung, ohne dass es zu einem Bruch kommt?

Die beiden Fragestellungen können mit denselben rechnerischen Methoden behandelt werden.

Energiekriterium (G-Konzept)

G-Konzept Diesem Kriterium liegt die Idee zugrunde, dass die zur Schaffung neuer Bruchoberflächen erforderliche Energie mit der bei der Rissverlängerung freigesetzten elastischen Energie in Beziehung gesetzt wird.

In die Probe (Fig. 26.9 rechts) wird ein Riss der Länge $2a$ eingebracht, dessen Ebene senkrecht zu der Spannung liegt.

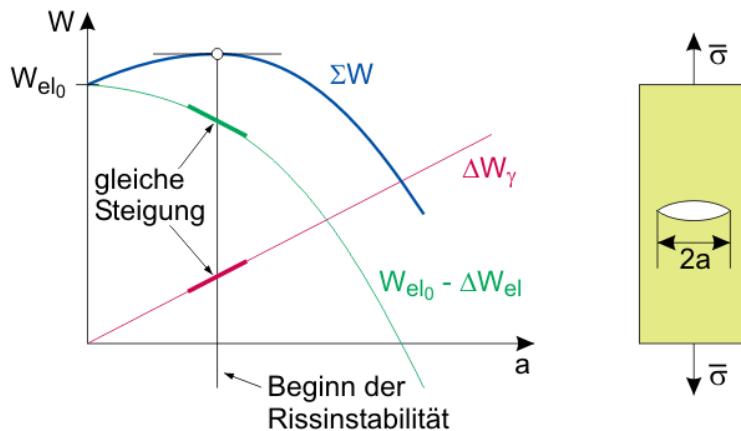


Fig. 26.9: Energiebilanz bei der Rissausbreitung

Gegenüber der rissfreien Probe nimmt die elastische Energie um den Betrag ΔW_{el} ab, während zur Erzeugung der neuen Oberfläche die Energie ΔW_γ gebraucht wird. Die potentielle Energie der Probe mit Riss ist demnach:

$$W = W_{el0} - \Delta W_{el} + \Delta W_\gamma \quad (26.8)$$

wobei W_{el_0} die elastische Energie der Probe ist (Fig. 26.9).

Der Beginn der Rissinstabilität ist durch die Bedingung

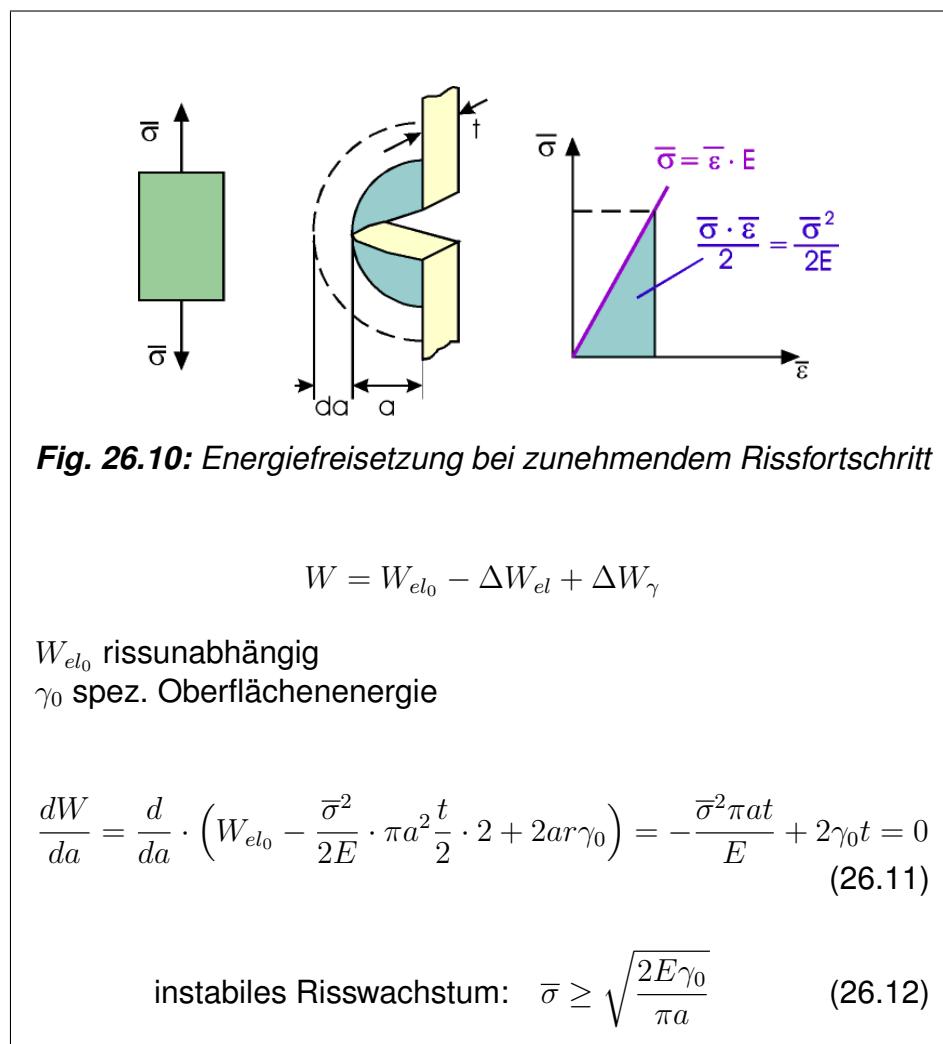
$$\frac{d(\Delta W_\gamma)}{da} \leq -\frac{d\Delta W_{el}}{da} \quad \text{oder} \quad \frac{dW}{da} \leq 0 \quad (26.9)$$

bestimmt.

Erreicht die zugeführte Energie pro Rissfortschritt $\frac{d\Delta W_{el}}{da}$, welche mit G bezeichnet wird, einen kritischen Wert G_C , so tritt Rissinstabilität auf. Das Bruchkriterium lautet:

$$G \leq G_C \quad (26.10)$$

Berechnungen im Rissbereich ergeben für $\bar{\sigma}$ folgenden Wert:



Energiefreisetzungsraten:

$$G = \frac{d(\Delta W_{el})}{da} = \frac{\pi a \bar{\sigma}^2}{E}, \quad G_C = 2\gamma_0 \quad (26.13)$$

Oberflächenenergie Oberflächen und Phasengrenzflächen besitzen eine spezifische Energie γ , die meist in mJ m^{-2} angegeben wird. In der Oberfläche sind freie Bindungen vorhanden, d.h. jede Oberfläche bedeutet einen Verlust an Bindungsenergie. Je grösser der Verlust, desto grösser ist die Oberflächenenergie (Fig. 26.11).

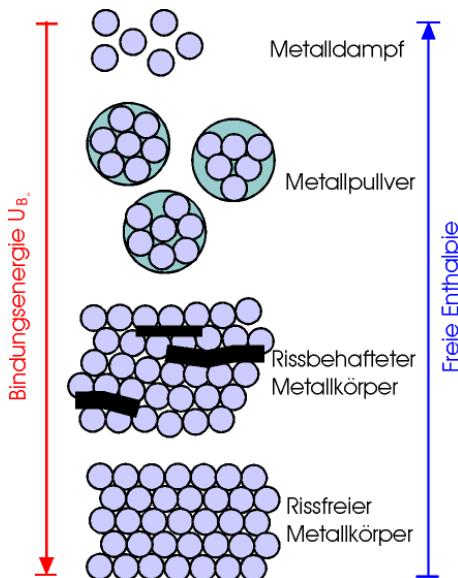


Fig. 26.11: Bindungsenergieverlust bei rissbehafteten Metallkörpern

Linear-elastische Bruchmechanik (K-Konzept)

K-Konzept Die Verknüpfung von G mit der Spannungsverteilung ist Voraussetzung für die Anwendung der Bruchmechanik im Ingenieurwesen. Dies ist möglich, weil die für den Rissfortschritt zur Verfügung stehende Energie nur von den elastischen Konstanten der Bruchprobe und der angelegten Last abhängt. Der in Fig. 26.9 angegebene Verlauf für die durch den Riss freigesetzte elastische Energie ΔW_{el} ergibt sich auch aus einer Lösung für das Spannungsfeld, die mit Mitteln der linearen Elastizitätstheorie berechnet wurde.

Man erkennt, dass diese Spannung bei Annäherung an die Riss spitze gegen unendlich hohe Werte strebt. Beschränkt man sich bei der Untersuchung der Vorgänge an der Riss spitze auf ein Gebiet in deren unmittelbaren Nähe, so lassen sich die Beziehungen

für die Spannungen bei Verwendung des in Fig. 26.12 gegebenen Polarkoordinatensystems in die Form

$$\sigma_x = \bar{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{a}{2r}} \cdot \cos \frac{\theta}{2} \cdot \left(1 - \left(\sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \frac{3\theta}{2} \right) \right) = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f_x(\theta)$$

$$\sigma_y = \bar{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{a}{2r}} \cdot \cos \frac{\theta}{2} \cdot \left(1 - \left(\sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \frac{3\theta}{2} \right) \right) = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f_y(\theta)$$

$$\tau_{xy} = \bar{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{a}{2r}} \cdot \cos \frac{\theta}{2} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \cdot \cos \frac{3\theta}{2} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f_{xy}(\theta) \quad (26.14)$$

Spannungsintensitätsfaktor

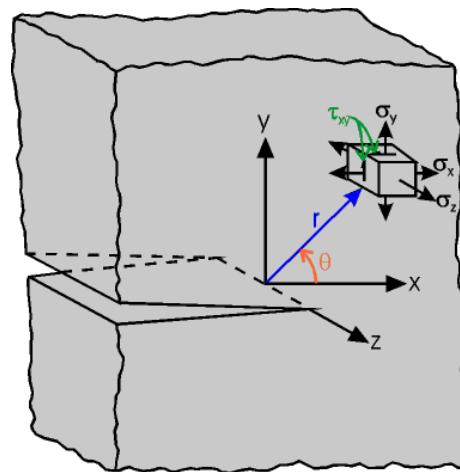


Fig. 26.12: Spannungsfeld in Rissnähe

bringen. Dabei ist K_I der sogenannte Spannungsintensitätsfaktor. Der Index beschreibt den Versuchsmodus ($I = \text{Zugbeanspruchung}$). Man sieht, dass diese Nahfeldapproximation für das Spannungsfeld aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist, nämlich dem Ausdruck

$$\frac{K_l}{\sqrt{2\pi r}} = \bar{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{a}{2r}} \quad (26.15)$$

der für alle drei Spannungskomponenten gleich ist und die Abhängigkeit der Spannung vom Abstand zur Rissspitze beschreibt und den für die einzelnen Spannungskomponenten verschiedenen Funktionen $f_i(\theta)$.

Die Spannungen nehmen in Rissnähe folgende Werte an:

r	Θ	σ_x	σ_y	τ_{xy}	
0		∞	∞	∞	$\bar{\sigma}$, a = konst.
	0	$\sigma_x(r)$	$\sigma_y(r)$	0	
	π	0	0	0	

$$K_I = \text{konst.}$$

Bruchzähigkeit

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Spannungsfeldern drückt sich in dem von der Geometrie der Riss- und Belastungsanordnung abhängigen Faktor K_I (Index I bedeutet Zugmodus, Fig. 26.13) aus. Dieser Faktor ist die für das Rissverhalten massgebende Grösse. Er ist ein *Mass* für die *Intensität der Beanspruchung* an der *Rissspitze*. Die Grösse K_I wird als *Spannungsintensitätsfaktor* bezeichnet. Er enthält die wesentliche Grössen, die für die Höhe der Last, ihre Anordnung und die Geometrie von Bauteil und Rissen kennzeichnend ist.

Für einen gegebenen Werkstoff gibt es eine nur von den Werkstoffeigenschaften abhängige kritische Grösse für den Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} . Damit lässt sich ein allgemeines Bruchkriterium der Form

$$K_l < K_{Ic} \quad \text{stabiler Riss (unterkritisch)}, \quad (26.16)$$

$$K_l \geq K_{Ic} \quad \text{instabiler Riss (kritisch)} \quad (26.17)$$

aufstellen. Der kritische Wert K_{Ic} wird als *Bruchzähigkeit* bezeichnet.

Darunter versteht man den *kritischen Spannungsintensitätsfaktor*, bei dem *Gewaltbruch* eintritt.

Im Falle einer rein elastischen Rissausbreitung ergibt sich für die Bruchzähigkeit

$$K_{Ic} = \sqrt{2E \cdot \gamma_0} \quad (26.18)$$

Bruch-mechanische Grundgleichung

Das Einsetzen der instabilen Rissausbreitung ist nur vom E-Modul und von der spezifischen Oberflächenenergie γ_0 abhängig. Der Zusammenhang zwischen den Grössen K_l , σ und a wird durch die

bruchmechanische Grundgleichung z. B. für den ebenen Dehnungs- oder Formänderungszustand

$$K_l = \bar{\sigma} \cdot \sqrt{M \cdot a} \quad (26.19)$$

beschrieben (Fig. 26.13). Der Faktor M berücksichtigt die Rissform und -anordnung sowie den Beitrag der plastischen Zone zur Risslänge. Für den Fall $\sigma_x = \sigma_y = \bar{\sigma}$ nimmt (Gl.26.18) folgende Form an:

$$K_l = \bar{\sigma} \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (26.20)$$

K_I, K_{II}, K_{III}

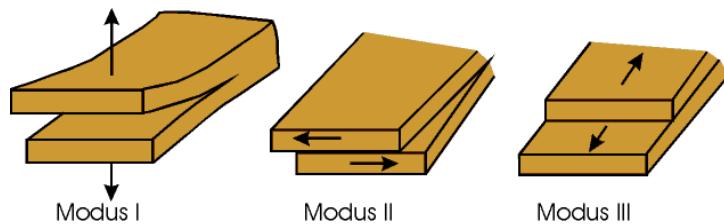
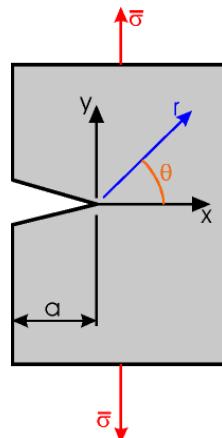


Fig. 26.13: Rissausbreitung (Zugmodus)

Bruchmechanische Grundgleichung

	r	Θ	$\bar{\sigma}$	a	E	γ_0
K_I	-	-	+	+	-	-
σ_x	+	+	+	+	-	-
σ_y	+	+	+	+	-	-
τ_x	+	+	+	+	-	-
K_{Ic}	-	-	-	-	+	+

+ Einfluss
- kein Einfluss

**Fig. 26.14:** Verwendete Größen

In Tab 26.1 sind die wichtigsten bruchmechanischen Kenngrößen zusammengestellt.

	K_{Ic} -Wert [MN/m ^{3/2}]	E-Modul [MPa]
Tafelglas	0.3	60000
AlZnMgCu 1.5 warmausgehärtet	30	72000
Ti-6Al-4V ausgehärtet	40	108000
40NiCrMo73 vergütet	80	210000

Tab. 26.1: Charakteristische bruchmechanische Kenngrößen

Die Röntgendiffraktionsuntersuchung einer Stahlplatte ($\sigma_S = 950$ MPa, $K_{Ic} = 1675$ N/mm^{3/2}) ergab bei einer Auflösungsgrenze von 1mm keine Risse.

Beurteilen Sie das Verhalten der Platte unter Belastung. Annahme:

Risse < 1mm vorhanden

Tritt ein Versagen infolge Fließen oder Gewaltbruch auf?

$$K_{Ic} = \bar{\sigma} \cdot \sqrt{a \cdot \pi}$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1675}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{mm^2} = 945 N/mm^2$$

$$\bar{\sigma} < \sigma_S \quad \text{kein Fließen} \Rightarrow \text{Gewaltbruch}$$

COD-Konzept (Crack Opening Displacement)

Bei den üblichen Werkstoffen erzeugen die hohen Spannungen an der Riss spitze in Riss spitz nähre eine plastische Zone. Für deren Aufbau und Bewegung (Durch treiben der plastischen Zone) während der Rissaus breitung sind *zusätzliche* Energie beträge notwendig, die um ein *Vielfaches* höher liegen als die spezifische Ober flächen energie γ_0 .

Hinter dem COD-Verfahren steckt die Überlegung, dass ein stabiles Riss wachstum dann eintreten wird, wenn die Rissöffnung einen bestimmten Wert erreicht; der COD-Wert kann als Werkstoffgrösse betrachtet werden.

COD-Konzept

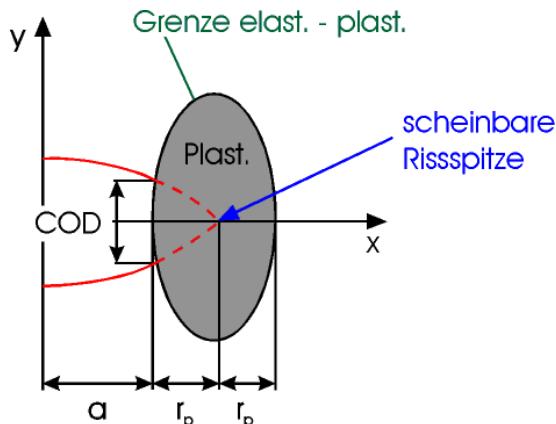


Fig. 26.15: COD-Konzept

1. Spannungskonzentration am Riss wird durch plastisches Fließen ohne Rissverlängerung abgebaut.
2. Lastzunahme bewirkt Vergrösserung der Rissflanke durch Vergrössern von r_p .
3. Rissausbreitung, wenn Riss spitze kritisch verformt.

Die in der LEBM (= linear-elastische Bruchmechanik) angewandten Verfahren verlieren ihre Gültigkeit dann, wenn die plastische Verformung an der Riss spitze so gross geworden ist, dass das elastische Fernfeld dadurch gestört wird. Wenn es sich um ein rein elastisches Material handelt, wo an der Riss spitze keine plastische Zone vorliegt, gibt es auch keine Rissöffnungsverschiebung (COD). Wenn jedoch an der Riss spitze eine plastische Zone vorliegt, können sich die Riss oberflächen auseinander bewegen, ohne dass es dabei zu einer Rissverlängerung kommt. Diese Relativbewegung der Riss oberflächen an der Riss spitze wird als Rissöffnungsverschiebung (COD) bezeichnet. Man erkennt, dass das COD-Konzept zur Erweiterung der LEBM in der plastischen Bereich hinein herangezogen werden

kann.

Die Grösse der plastischen Zone hängt von der Höhe der Fliessgrenze des Werkstoffes, zum anderen von der Art des *Spannungszustandes* ab. *Ebene Spannungszustände* (in dünnwandigen Bauteilen) führen zu grösseren plastischen Zonen als *ebene Formänderungszustände*.

Man geht bei der *LEBM*-Erweiterung so vor, wie wenn man es weiter mit einem linear-elastischen Riss zu tun hätte, nur nimmt man an, dass der effektive Riss um den Radius der plastischen Zone länger ist.

Berechnet man die Aufweitung des Risses bei gegebener äusserer Belastung, so erhält man einen Zusammenhang zwischen der Rissöffnungsverschiebung *COD* und dem Spannungsintensitätsfaktor K_I oder der Energie G in der Form

$$COD = \frac{1}{\sigma_S} \cdot \frac{K_I^2}{E} = \frac{1}{\sigma_S} \cdot G \quad (26.21)$$

Erreicht *COD* den kritischen Wert $COD_{c,c}$, dann ist K_I gleich K_{Ic} .

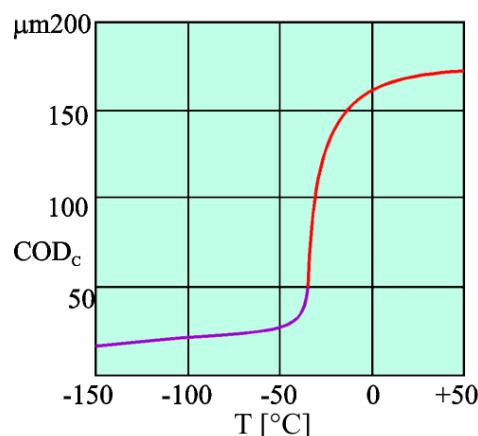


Fig. 26.16: COD-Werte

K_{Ic} für einen Werkstoff mit einer plastischen Zone an der Riss spitze kann aus folgender Beziehung abgeleitet werden:

$$K_{Ic} = \sigma_S \cdot \sqrt{r_p} \quad (26.22)$$

Der Vorteil liegt darin, dass COD sich leicht bestimmen lässt.

J-Integral-Konzept

J-Integral Der Bruchmechanikparameter J-Integral wurde von Rice definiert als Linienintegral entlang eines beliebigen Weges um die Riss spitze, welche das örtliche Spannungs-Dehnungsfeld im Bereich der Riss spitze charakterisiert.

Energie-freisetzungsr ate Das J-Integral kann anschaulich formuliert werden, als Energiefreisetzungsr ate $\frac{\delta U}{\delta a}$ zweier identischer Körper mit geringfügig unterschiedlichen Risslängen, gemäss

$$J = -\frac{1}{B} \cdot \frac{\delta U}{\delta a} \quad B \text{ Breite zweier gleicher Proben} \quad (26.23)$$

Kraft-Riss-Verlängerungsdiagramm Das J-Integral kann aus dem Kraft-Riss-Verlängerungsdiagramm ermittelt werden (Fig. 26.17).

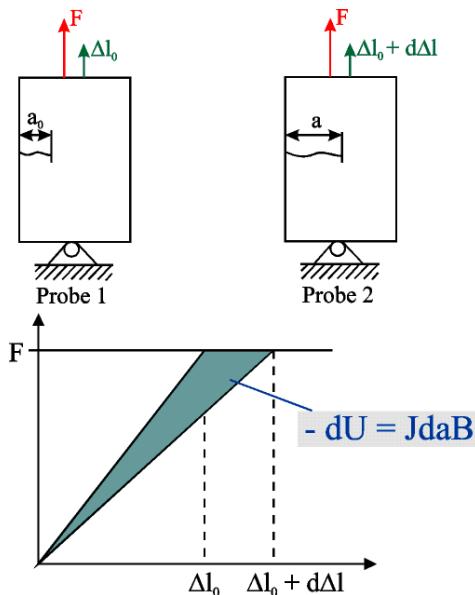


Fig. 26.17: Kraft-Riss-Verlängerungsdiagramm

J_{I_c} ergibt sich aus dem Verlauf von J in Abhängigkeit vom Rissfortschritt (Fig. 26.18).

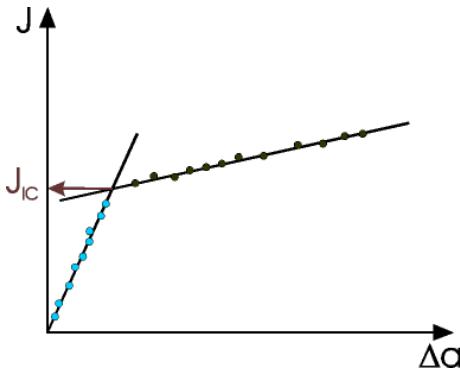


Fig. 26.18: Ermittlung von J_{I_c}

Das J -Integralverfahren überstreicht den gesamten Bereich vom linear-elastischen-Bereich bis zur vollkommen plastischen Verformung.

J_I und K_I hängen über die Beziehungen

$$J_I = \frac{1 - \nu^2}{E} \cdot K_I^2 \quad (\text{ebener Formänderungszustand}) \quad (26.24)$$

zusammen. Erreicht J_I den kritischen Wert J_{I_c} , dann ist K_I gleich K_{I_c} .

Probenabmessungen

Um den ebenen Dehnungszustand, der den Berechnungen zur Bestimmung von K_{I_c} zugrunde liegt, gewährleisten zu können, muss eine bestimmte Beziehung für die Proben- und Rissgrösse eingehalten werden (Fig. 26.19):

$$B_K \geq 2,5 \cdot \left(\frac{K_{I_c}}{\sigma_S} \right)^2 \quad (26.25)$$

Daraus ergibt sich, dass zähe Werkstoffe (K_{I_c} gross) und weiche Werkstoffe (σ_S klein) grosse und damit teure Proben erfordern.

Der Verlauf der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Probendicke ist in Fig. 26.19 zu erkennen:

Probendicke Die Proben zur J_{I_c} -Bestimmung sind wesentlich kleiner. Es gilt folgende Beziehung:

$$B_J > 15 \cdot \frac{J_{I_c}}{(\sigma_S + \sigma_B) \cdot \frac{1}{2}} \quad (26.26)$$

Aus kleinen J_{I_c} -Proben (Fig. 26.20) kann der K_{I_c} -Wert für grosse Proben bestimmt werden.

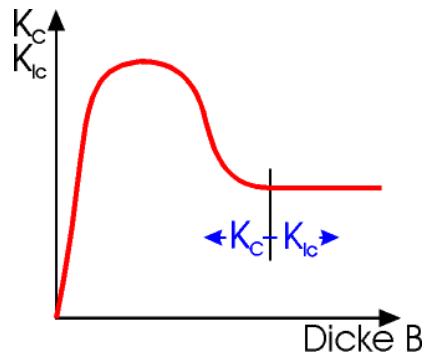


Fig. 26.19: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Probendicke

CT-Probe

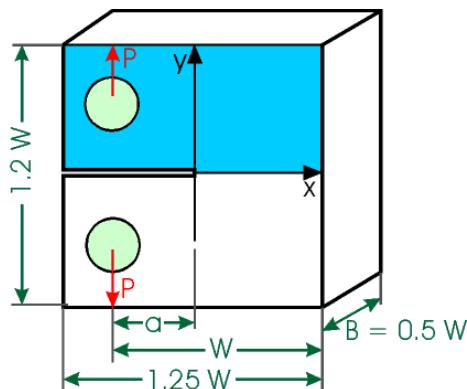
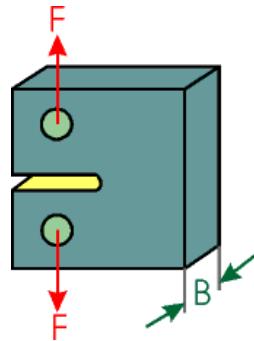


Fig. 26.20: CT-Probe zur Bestimmung bruchmechanischer Kenngrössen

CT-Probe zur Bestimmung der bruchmechanischen Kenngrössen für Armco-Fe.

$$\sigma_B = 350 \text{ MPa}, K_{I_c} = 9000 \text{ N/mm}^{-3/2}$$

$$K_{I_c} = 500 \text{ KJm}^{-2}, \sigma_S = 200 \text{ MPa}$$



$$B_K \geq 2.5 \cdot \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_S} \right)^2 \quad B_K \approx 5m! \quad (26.27)$$

$$B_J = 15 \cdot \frac{J_{Ic}}{(\sigma_S + \sigma_B) \cdot 0.5} \quad B_J \approx 0.027! \quad (26.28)$$

$$J_{Ic} = \frac{1 - \nu^2}{E} \cdot K_{Ic}^2 \quad J_{Ic} \text{ Messung} \quad K_{Ic} \text{ Berechnung} \quad (26.29)$$

Einflüsse auf K_{Ic}

Temperatur

Temperatur-einfluss Für metallische Werkstoffe mit *krz* (z. B. martensitaushärtbarer Stahl) oder *hex*-Kristallgitter (Ti-Legierungen) ist der Einfluss von grosser Bedeutung. Es tritt ein Steilabfall auf. Werkstoffe, die im *kfz*-Gitter kristallisieren, weisen keinen Steilabfall auf (z. B. Al-Legierungen, Nickellegierungen) (Fig. 26.21).

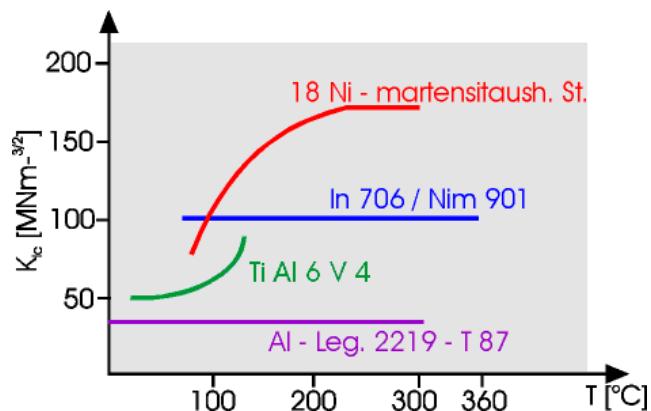


Fig. 26.21: Einfluss der Temperatur auf K_{Ic} für unterschiedliche Gittertypen

Belastungsgeschwindigkeit

In Fig. 26.22 wird schematisch gezeigt, wie K_{Ic} von der Belastungsgeschwindigkeit abhängt.

Geschwindigkeiteinfluss Man erkennt, dass bei niedrigen Belastungsgeschwindigkeiten sich K_{Ic} nur wenig ändert. Geht man hingegen zu sehr viel grösseren Belastungsgeschwindigkeiten über, so nimmt die kritische Spannungsintensität K_{Id} (d für dynamisch) ab. Die Zähigkeitsabnahme bei schneller Belastung lässt sich so verstehen, dass die Versetzungen dem Spannungsfeld nicht folgen können und sich das Material dann einfach wie ein entsprechend sprödes Material verhält, bei dem die Versetzungsbewegung durch Gitterstörungen verschiedener Art behindert wird. Der eminente Anstieg der Zähigkeit bei sehr schnellen Belastungen röhrt daher, dass Risse sich nicht schneller als mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegen können (Raleigh-Wellengeschwindigkeit).

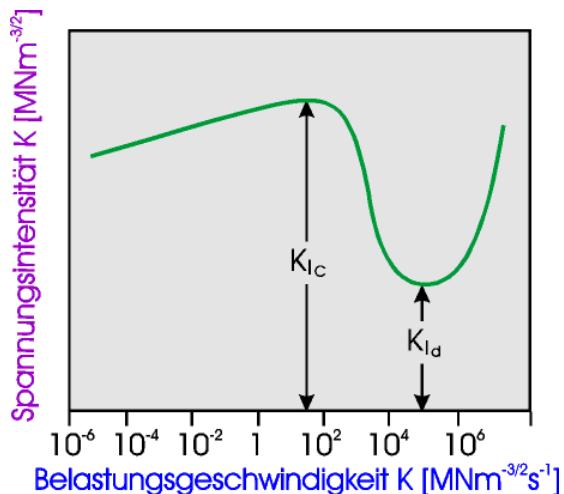


Fig. 26.22: Schematische Darstellung der Belastungsgeschwindigkeit K auf Spannungsintensität, bei der Risswachstum ausgelöst wird.

Bruchzäher Werkstoff

Bruchzähigkeit Bruchzähe Werkstoffe weisen oft folgende Merkmale auf:

1. Hoher E-Modul
2. Hohe Streckgrenze
3. Niedrige Stapelfehlerenergie \Rightarrow grosses Verfestigungsvermögen
4. Kfz-Gitter
5. Feinkorn

6. Verformungsinduzierte Phasenumwandlung mit Volumenzunahme \Rightarrow Spannungsabnahme, Umwandlungsplastizität
7. Verformungsinduzierte Zwillingsbildung
8. hohe spez. Oberflächenenergie

In Tabelle 26.2 sind die Rissbruchkriterien zusammengestellt

Rissbruchkriterien

Rissbruchkonzept	charakteristische / kritische Grösse	Bemerkungen
G-Konzept (1921)	Energiefreisetzungsrates / spez. Oberflächenenergie	Sprödbruchkriterium (extrem spröde Werkstoffe)
K-Konzept (1957)	Spannungsintensitätsfaktor / Bruchzähigkeit	Sprödbruchkriterium
COD-Konzept (1961)	Normalverschiebung der Rissufer / kritischer Wert der Rissöffnungsverschiebung	Zähbruchkriterium
J-Konzept (1968)	Komponente des Vektors des Energieflusses / kritischer Wert der Komponente	Anwendung für Sprödbruch und Zähbruch

Tab. 26.2: Rissbruchkriterien bei statischer Belastung

Kap. 27 Keramische Werkstoffe - Struktur

27.0 Lernziel

1. Diskussion der Anteile der Bindungsarten mit Hilfe der Elektronegativität
2. Bestimmung des Koordinationspolyeders
3. Vergleich der AX-Gittertypen mit dem AX₂-Gitter und dem A_mB_nO_p-Gitter
4. Verknüpfungsmöglichkeiten von Koordinationspolyedern
5. Vergleich der Anordnung von Koordinationspolyedern bei kristallinen und amorphen Festkörpern
6. Einfluss der Porosität auf Zugfestigkeit, E-Modul, Ausdehnungskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit

27.1 Definition

Keramische Werkstoffe sind anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und zu wenigstens 30% kristallin. In der Regel werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung bei meist über 800°C. Gelegentlich geschieht die Formgebung bei höherer Temperatur oder gar über dem Schmelzfluss mit anschliessender Kristallisation.

Keramische Werkstoffe sind wie in Fig. 27.1 dargestellt zumeist Verbindungen zwischen Metallen und Elementen der Hauptgruppen II bis VII.

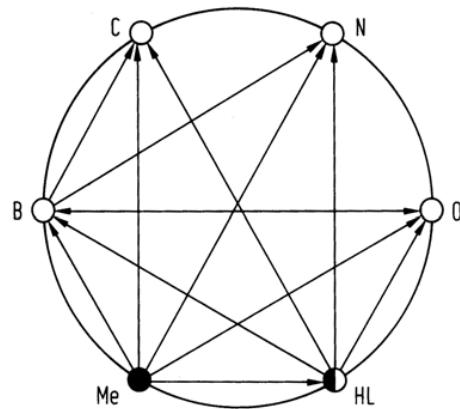


Fig. 27.1: Elemente, aus denen keramische Werkstoffe aufgebaut sind

27.2 Anwendungen

Von grösster Bedeutung für die Eigenschaften der Materie ist der Bindungscharakter ihrer strukturbildenden Konstituenten. Keramiken sind Werkstoffe, deren Struktur über eine kovalente, ionische oder Mischbindung entsteht. Aufgrund der typischerweise sehr hohen Bindungsenergie und der Gerichtetheit der Bindung sind keramische Werkstoffe hart und spröde und haben eine sehr gute Temperaturbeständigkeit, was ihren Einsatz definiert.

Fig. 27.2 zeigt die Limitierung der Werkstoffeigenschaften hinsichtlich Zähigkeit und Verschleissbeständigkeit. Typischerweise ist also eine hohe Härte und Verschleissbeständigkeit der Werkstoffe mit geringer Zähigkeit verbunden. Es ist ersichtlich, dass die keramischen Werkstoffe - und dazu gehört auch der Diamant (PKD) - das Feld der Werkstoffe hinsichtlich der Verschleissbeständigkeit anführen.

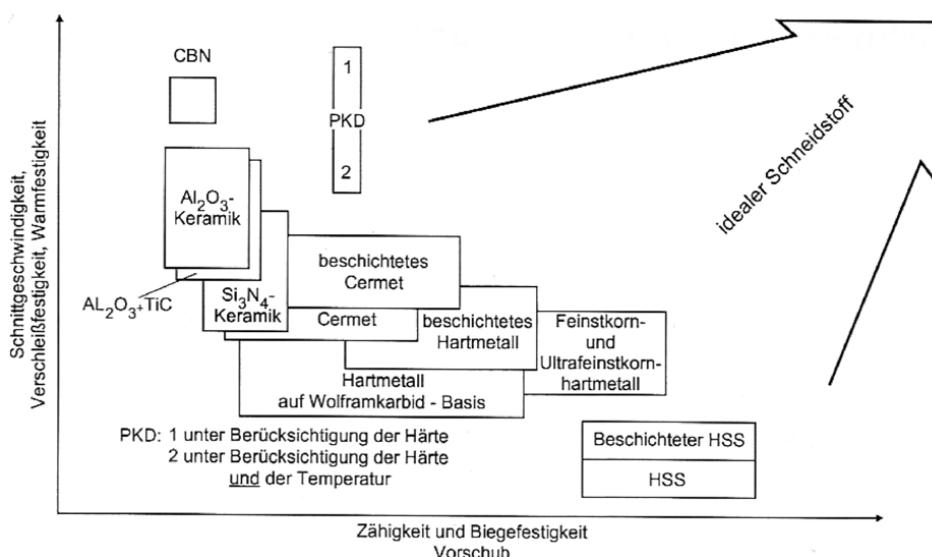


Fig. 27.2: Portfolioanalyse der Schneidstoffe hinsichtlich Verschleissbeständigkeit und Zähigkeit. Keramiken führen die Reihe hinsichtlich Verschleissbeständigkeit an.

Fig. 27.3 zeigt die Entwicklung der Zerspanung anhand der Schnittgeschwindigkeit bei der Bearbeitung eines C45 - ähnlichen Materials von 1870 bis heute. Die Grundlage für die Entwicklung der Schnittgeschwindigkeiten ist die Existenz von Schneidstoffen, die in der Lage sind, diesen extremen Bedingungen standzuhalten. Die Schnittgeschwindigkeit hat sich durch die Verwendung kovalent gebundenen Materials - wozu die Hartmetalle zumindest teilweise zählen, verfünfzigfacht. Hinzu kommt, dass die Entwicklung höherfester Werkstoffe wiederum die Entwicklung noch härterer Schneidstoffe vorantreibt.

Fig. 27.4 zeigt Werkzeuge mit Schneidstoffen aus Keramik (Al_2O_3)

mit ZrO_2 verstärkt) und solche mit polykristallinen Diamantschichten. Fig. 27.5 zeigt Hochtemperaturanwendungen keramischer Werkstoffe als Auskleidung des Verbrennungsraums von Hochleistungsmotoren. Bauteile wie Kolbenmulde, Laufbuchse und Zylinderkopfdeckel werden als Teile aus ZrO_2 oder Aluminiumtitanat Al_2TiO_5 gesintert und eingebaut. Der Portliner (Auskleidung des Abgaskanals) als ein aus Freiformflächen bestehendes Teil wird in die Form eingelegt und mit vergossen. Für diesen Vorgang werden Keramikwerkstoffe benötigt, die ähnliche Wärmedehnungen haben wie der Grundwerkstoff. Für Aluminium ist dies Aluminiumtitanat.

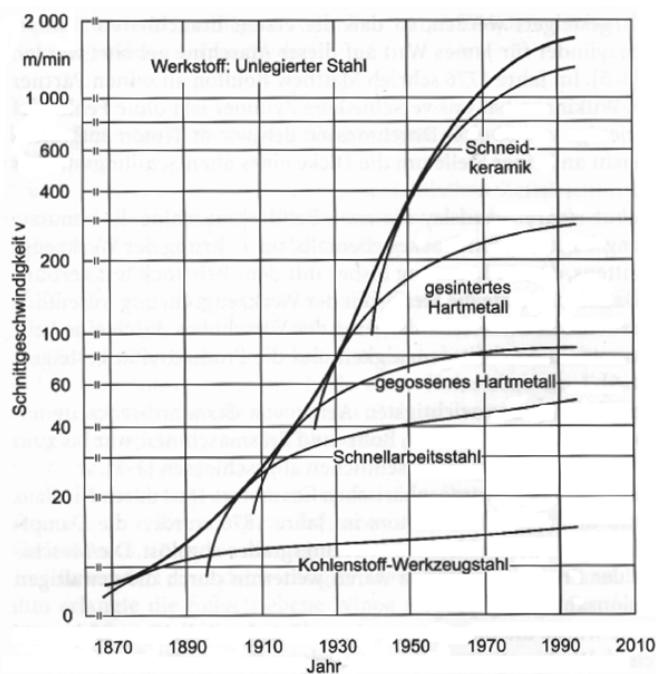


Fig. 27.3: Entwicklung der Schnittgeschwindigkeit beim Drehen von C45 - ähnlichem Material sowie der Schneidstoffe

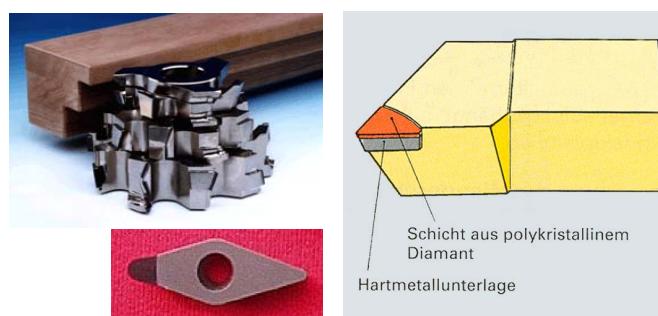


Fig. 27.4: Zerspanwerkzeug aus Oxidkeramik und mit PKD - Beschichtung (polykristalliner Diamant)

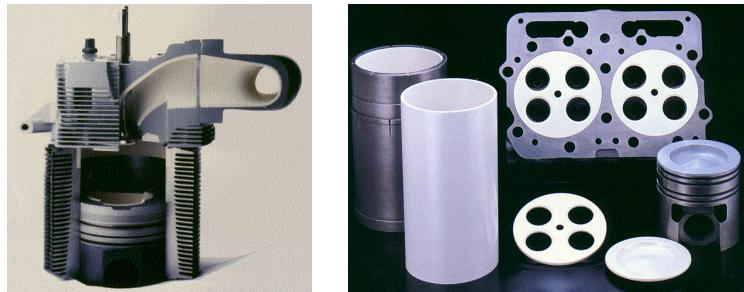


Fig. 27.5: Hochtemperaturanwendungen keramischer Werkstoffe für die Auskleidung von Heissbereichen bei Hochleistungsmotoren

Atomistische Grundlagen

Ionisch-kovalente Mischbindungen Von allen atomistischen Gesichtspunkten hat wohl der Bindungscharakter in Aufbauverbindungen der anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffe die grösste Bedeutung für die Eigenschaften und das Verhalten dieser Stoffe. Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe enthalten nur ionische und kovalente Bindungsanteile. In der Regel treten Mischbindungen auf.

Der ionische Anteil der Bindungen lässt sich mit der von Pauling abgeleiteten **Elektronegativität** abschätzen, welche ein Mass dafür ist, wie stark ein Atom Elektronen an sich zu ziehen vermag. Mit zunehmender Differenz der Elektronegativität ΔEN zweier Atome nimmt der Ionencharakter der Bindung dieser Atome zu. Bei der wichtigen SiO-Bindung sind z. B. kovalenter und ionischer Anteil gleich gross (Tab. 27.1, Tab. 27.2).

Elektronegativitäten der Hauptgruppen-Elemente	H						
	2.1						
	Li	Be	B	C	N	O	F
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
	0.8	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	0.8	1.0	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
	0.7	0.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2

Tab. 27.1: Elektronegativität EN

ΔEN	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	3.0
% Ionencharakter	4	15	30	46	63	89

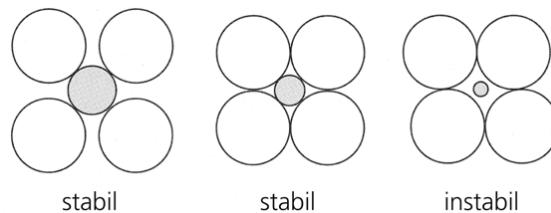
Tab. 27.2: Ionencharakter

Aus den Elektronegativitäten der Elemente lässt sich z. B. für die geläufigen Karbide ein Ionenbindungsanteil von **5 bis 25%**, für die Nitride von **20 bis 40%** und für die Boride von **5 bis 10%** berechnen.

Als Folge ihrer ionischen und kovalenten Bindung sind keramische Stoffe überwiegend hart und spröde. Weitere Merkmale sind hoher Schmelzpunkt, geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit, gute chemische und thermische Resistenz und hohe Druckfestigkeit.

27.3 Kristalline Festkörper

Ionengitter Koordinationspolyeder Die Gitter der meisten kristallinen Aufbauverbindungen anorganisch-nichtmetallischer Werkstoffe sind in erster Näherung als Ionengitter aufzufassen, in denen Kationen und Anionen die Gitterplätze besetzen. Ideale Ionenkristalle werden allerdings in den seltensten Fällen angetroffen. In der Regel sammeln die Kationen zur Compensation ihres positiven elektrischen Kraftfeldes um sich herum Anionen. Die geometrische Figur, deren Eckpunkte durch die Mitten der nächsten Nachbar-Anionen gebildet werden, nennt man den Koordinationspolyeder, dessen Eckpunktzahl mit der Koordinationszahl (KZ) übereinstimmt. Dabei ist die Erfüllung elektrischer Neutralität das erste der Bauprinzipien von Keramiken. Das zweite Bauprinzip ist die Bildung einer geometrisch stabilen Konfiguration, welche von den Radienverhältnissen abhängt.

**Fig. 27.6: Instabile Konfiguration bei zu kleinem Kation**

Den Unterschied zwischen einer stabilen und einer instabilen Konfiguration zeigt Fig. 27.6. Typischerweise sind die Kationen kleiner als die Anionen, weshalb man sie sich in der Mitte eines Koordinationspolyeders sitzend vorstellen kann. Da die Anionen vom Kation angezogen werden, ist eine stabile Lage erst erreicht, wenn die Abstossungskräfte der Bindung wirksam werden, die Anionen auf

Tuchfühlung mit dem Kation gehen. Berühren sich bei dieser engsten Annäherung die Anionen untereinander, bevor sie das Kation berühren, ist eine stabile Gleichgewichtslage nicht möglich. Diese Bedingung begrenzt die zulässige Anzahl Anionen einer bestimmten Grösse und definiert darüber die Gestalt des Polyeders nach Tab. 27.3 und somit die Kristallform. Das ideale Radienverhältnis für jeden dieser Polyeder ist dabei der untere Grenzwert. Tab. 27.4 zeigt für die gebräuchlichsten Ionen die Ionenradien, woraus man erkennt, dass die Kationen kleinere Radien haben.

Koordinationszahl

Koordinationszahl	Radienverhältnis	Geometrie	Koordinationspolyeder
2	<0.155		
3	0.155-0.225		
4	0.225-0.414		
6	0.414-0.732		
8	0.732-0.904		
12	0.904->1.0	Ikosaeder	

Tab. 27.3: Koordinationszahl, Ionenradienverhältnisse r_i/r_a (r_i inneres Ion, r_a äusseres Ion), Koordinationspolyeder. Gestrichelt: eingelagerte Kugel mit minimalem Radienverhältnis $r_i : r_a$)

Prinzipiell sind hohe Koordinationen stabiler.

Bei Keramiken mit grossem kovalenten Bindungsanteil kann z. T. eine Abweichung der Koordination zu jener des idealen Ionenkristalls gemäss Tab. 27.3 festgestellt werden.

Elektrische Neutralität

Elektrische Neutralität. Bei gleichem Ladungsbetrag der Anionen und Kationen liegt eine Verbindung vom Typ AX vor. Die Koordinationszahl aller Ionen ist aus Gründen der Ladungsbilanz gleich. Wenn zum Beispiel jedes Kation von sechs Anionen umgeben ist, muss auch jedes Anion von sechs Kationen umgeben sein. Beträgt dagegen die Ladung des Kations +2 und die des Anions -1, sind für die Erfüllung der Neutralitätsbedingung doppelt so viele Anionen wie Kationen erforderlich. In diesem Fall besteht eine Verbindung vom Typ AX_2 . Die Koordinationszahl der Kationen muss in der zu-

Ionenradien

Cation	Ionic Radius (nm)	Anion	Ionic Radius (nm)
Al^{3+}	0.053	Br^-	0.196
Ba^{2+}	0.136	Cl^-	0.181
Ca^{2+}	0.100	F^-	0.133
Cs^+	0.170	I^-	0.220
Fe^{2+}	0.077	O^{2-}	0.140
Fe^{3+}	0.069	S^{2-}	0.184
K^+	0.138		
Mg^{2+}	0.072		
Mn^{2+}	0.067		
Na^+	0.102		
Ni^{2+}	0.069		
Si^{4+}	0.040		
Ti^{4+}	0.061		

Tab. 27.4: Ionenradien

gehörigen Struktur zweimal grösser sein als die der Anionen. Wenn zum Beispiel zu jedem Kation acht Anionen als nächste Nachbarn gehören, sind es im Falle des Anions nur vier Kationen.

Ionenradien **Ionenradien.** In ionisch gebundenen Kristallstrukturen befinden sich die Kationen meist auf normalen Gitterplätzen, während die Anionen einen oder mehrere Zwischengitterplätze einnehmen. Das Verhältnis ihrer Ionenradien beeinflusst sowohl die Art ihrer Packung als auch die Koordinationszahl. Im folgenden werden häufig vorkommende Strukturen dieser Bindungsart beschrieben.

AX , AX_2 , $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ Es sind dies die Typen AX , A_mX_n und $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ (A und B = Kationen, X = Anion oder Sauerstoff).

AX-Gitter:

AX-Gitter Zwei Elemente A und X können gemäss Fig. 27.7 je nach ihren Radienverhältnissen zu einer Gitterstruktur zusammengefügt werden. Sie werden nach einem wichtigen Vertreter der Gruppe benannt.

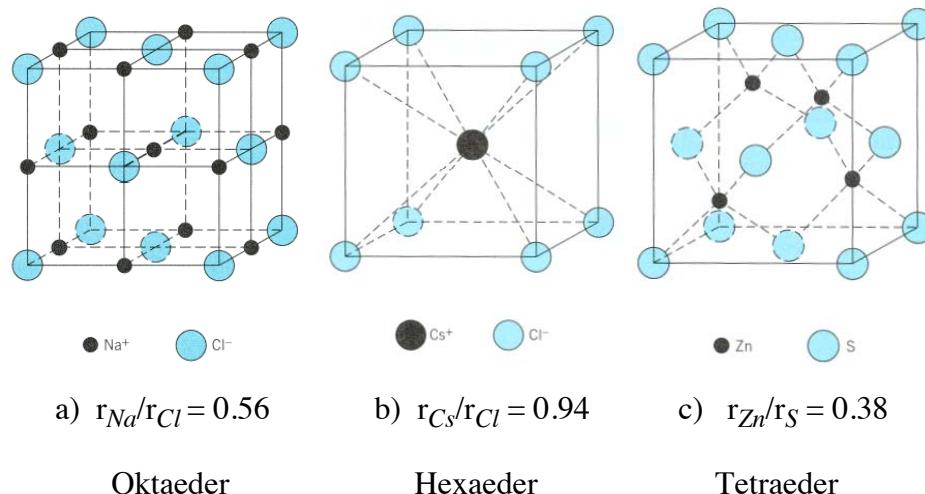


Fig. 27.7: Elementarzellen von AX-Gittern und Radianverhältnisse.
a) NaCl - Struktur b) CsCl - Struktur c) ZnS - Struktur

Aus Fig. 27.7 ist zu erkennen, dass die Gitter als eine periodische Verknüpfung der Koordinationspolyeder (vgl. Tab. 27.3) aufgebaut werden können.

Beim CsCl -Gitter bilden die Cl^- -Ionen Hexaeder, in deren Innerem jeweils ein Cs^+ -Ion sitzt. Durch die periodische Verknüpfung dieser Hexaeder über jeweils eine Fläche entsteht die Gitterstruktur von Fig. 27.7b. Das Steinsalzgitter (vgl. Fig. 27.8a) kann als Verknüpfung von Cl^- -Oktaeder über jeweils eine Kante aufgefasst werden.

Diese Betrachtungsweise des Gitteraufbaus kann für alle Ionengitter dienen, auch für Gitter, bei denen die stöchiometrische Zusammensetzung aufgrund unterschiedlicher Ladungen der Ionen unterschiedlich ist, z.B. AX_2 (siehe Fig. 27.8). Dabei erfolgt der Ladungsausgleich dadurch, dass nur jeder zweite Koordinationspolyeder ein Kation enthält, die anderen leer sind.

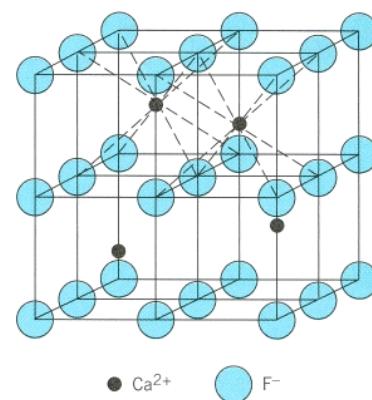


Fig. 27.8: Elementarzelle von CaF_2

$A_m B_n X_p$ -Gitter:

Perowskit Die Anzahl der möglichen Strukturen mit drei verschiedenen Elementen ist sehr gross. Enthält die Verbindung zwei Kationen, ein Anion in der Form ABX_3 spricht man von einer *Perowskit - Struktur*, die in Fig. 27.9 abgebildet ist. Einige der Perowskite, in denen Sauerstoff als Anion auftritt, bilden Supraleiter. Beispiele sind CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrSnO_3 , YAlO_3 .

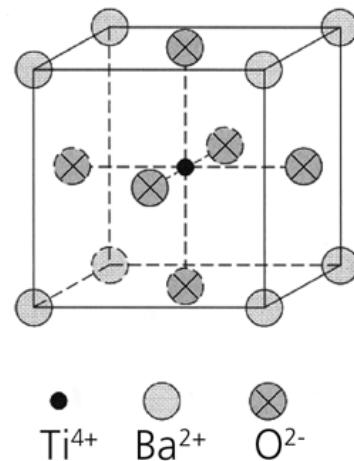
 ABO_3 -Gitter

Fig. 27.9: Elementarzelle des Perowskitgitters ABX_3 , Beispiel BaTiO_3 . Koordinationen: $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-}$: KZ12; $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$: KZ6

Ein weiterer wichtiger Kristalltyp aus drei verschiedenen Elementen ist die *Spinellstruktur*, die als $AB_2\text{X}_4$ entsteht, wobei X zumeist Sauerstoff ist. Die Form des Kristallgitters erschliesst man sich durch eine andere Art der Betrachtung, ähnlich der bei metallischen Kristallgittern. Diese Gitter sind dichteste Packungen von Anionen, wobei hexagonale und kubisch flächenzentrierte Stapelungen möglich sind. Die Kationen sitzen dann in den Zwischengitterplätzen. Fig. 27.10 zeigt die Spinellstruktur als eine kubisch dichteste Packung von Sauerstoffatomen. Diese Packung weist Tetraeder- und Oktaederlücken auf, wobei die kleineren Tetraederlücken, wie man erkennt, doppelt so häufig sind wie die grösseren Oktaederlücken (nämlich einmal mit der Spitze nach vorne wie gezeigt, einmal mit der Spitze nach hinten). Damit entstehen Spinelle, wenn A das grössere der beiden Kationen ist. Der Strukturaufbau der Materie entsteht durch Anlagerung weiterer Sauerstoffatome mit zugehörigen Kationen. Beispiele für die Spinellstruktur sind die Verbindungen MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 .

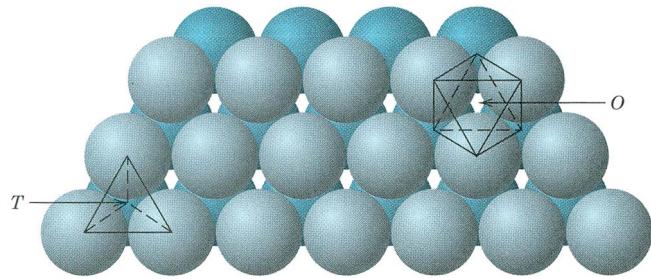


Fig. 27.10: Spinellkristall AB_2X_4 als Gitter aus Sauerstoffionen, in deren Tetraeder- und Oktaederlücken die Kationen sitzen.

Die Nahordnung der Atome von keramischen Werkstoffen wird mit dem Koordinationspolyeder beschrieben. Die Art der Koordination lässt sich vorausberechnen, sie wird bestimmt durch:

- die Bindungsart (ionisch, kovalent)
- die Größenverhältnisse und die Anzahl der verschiedenen Ionen
- das Bestreben, möglichst dichte Packungen zu erreichen

Die Kristallgitter der kristallinen Keramiken ergeben sich durch periodisches Zusammenfügen der Koordinationspolyeder, was zu einer Fernordnung führt.

Prinzipiell sind Verknüpfungen der Koordinationspolyeder über Ecken, Kanten oder Flächen möglich (Fig. 27.11). Es bilden sich dadurch ein-, zwei- oder dreidimensionale Gebilde (Netzwerke).

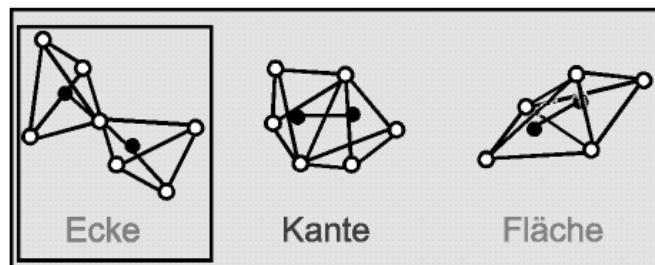


Fig. 27.11: Verknüpfung von Koordinationspolyedern am Beispiel eines Tetraeders

27.4 Silikate

Silikate sind Verbindungen aus Sauerstoff und Silizium. Dabei ist aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz etwa hälftig mit ionischem und kovalentem Charakter zu rechnen. Bild 27.7 zeigt die gerichtete Struktur der kovalenten Bindung, wie sie die Verbindungen des vierwertigen hybridisierten Siliziums hat. Die Verbindung mit Sauerstoff

ist deshalb so stabil, weil hier aufgrund der Größenverhältnisse der gleichen Koordinationspolyeder entsteht wie er aufgrund der Orbitalstruktur vorliegen müsste. Als Koordinationspolyeder entsteht also ein vierfach negativ geladenes Komplexion SiO_4^{4-} nach Fig. 27.13.

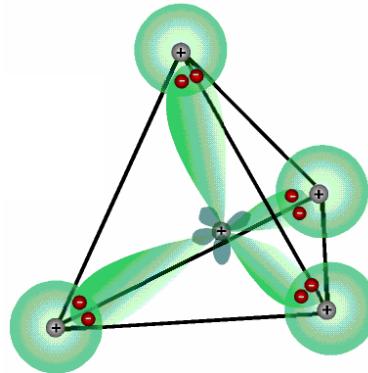


Fig. 27.12: Gerichtete Struktur der kovalenten Bindungen des vierwertigen hybridisierten Siliziums

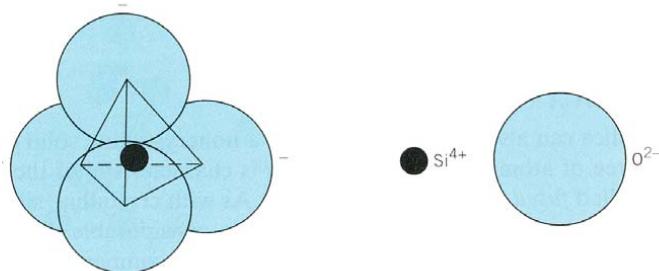


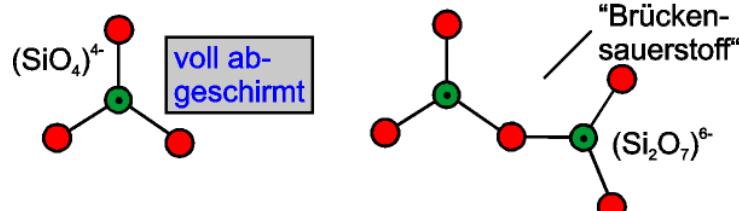
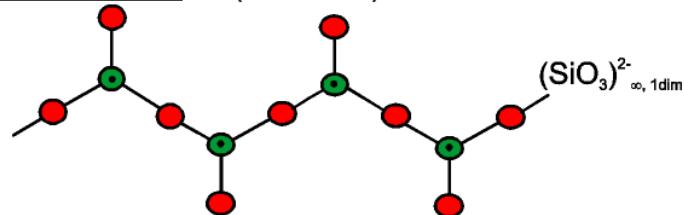
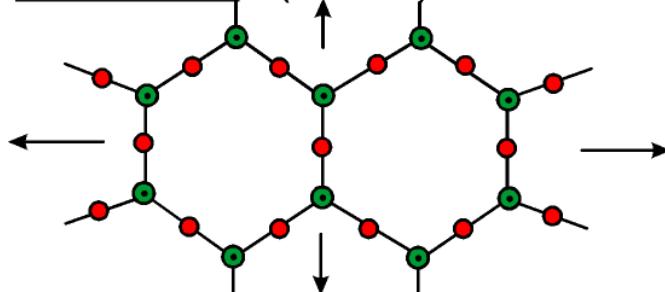
Fig. 27.13: Komplexion SiO_4^{4-} als Grundbaustein der Silikate

Zur Erreichung der Edelgaskonfiguration (vollbesetztes Orbital) braucht jedes der Sauerstoffionen ein weiteres Elektron (eines stammt vom Si im Zentrum), welches es von einem angrenzenden Kation bezieht. Somit ist die Bildung von Strukturen möglich, indem das die Elektronen abgebende Kation wiederum Silizium ist und dann jedes Sauerstoffatom von zwei Siliziumatomen umgeben ist. Tab. 27.5 und Fig. 27.14 geben die möglichen Strukturen wieder, die durch Verkettungen über eine, zwei oder drei Ecken erfolgen. Die jeweils verbleibenden Valenzen werden durch andere Kationen abgesättigt.

nicht verknüpfte (SiO_4)-Tetraeder	$[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow$ "nulldimensionales" Molekül wie $\text{Mg}_2 [\text{SiO}_4]$
über zwei Ecken verknüpfte (SiO_4)-Tetraeder	$[\text{SiO}_3]^{2-} \rightarrow$ eindimensionales Kettenmolekül wie $\text{Mg} [\text{SiO}_3]$
über drei Ecken verknüpfte (SiO_4)-Tetraeder	$[\text{SiO}_2]^{4-} \rightarrow$ zweidimensionales Schichtsilikat wie $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
über alle Ecken verknüpfte (SiO_4)-Tetraeder	$[\text{SiO}_2] \rightarrow$ dreidimensionales Netzwerk wie Quarz

Tab. 27.5: Strukturbespiele von Silikatkerniken (vgl. Fig. 27.14)

● = Sauerstoff-Atom ● = Si-Atom mit darüberliegendem O-Atom

Komplexion (1 Ecke)Kettensilikate (2 Ecken)Schichtsilikate (3 Ecken)Gerüstsilikate (4 Ecken)**Fig. 27.14:** Eckenverknüpfungen Si-O-Bindungen bei Silikaten

Ketten-silikate, Schicht-silikate, Gerüst-silikate Demnach sind Ketten-, Schicht- und Gerüstsilikate möglich. Ketten-silikate sind z.B. Asbestfasern. Schichtsilikate und Gerüstsilikate zeigt Fig. 27.16. Dabei ist Cristobalit ein Gerüstsilikat (Struktursilikat), bei dem jedes der Sauerstoffatome von zwei Silizium - Kationen umgeben ist, Es ist eine von drei möglichen *Polymorphien* (Quartz, Tridymite, Cristobalit). Somit entsteht die gezeigte Elementarzelle, deren unendliche Aneinanderreihung in allen Raumrichtungen eine Struktur ergibt. Die Oberfläche eines keramischen Bauteils wird dann durch Absättigen der dort freien Valenzen durch andere Kationen erzeugt. Rechts ist ein Schichtsilikat dargestellt, bei dem die SiO_4 - Tetraeder in einer Fläche über alle Kanten miteinander verbunden sind. Die Absättigung der negativen Ladung dieser Schicht erfolgt durch eine Schicht aus positiv geladenen Aluminiumhydroxid - Komplexionen. Diese Struktur nennt man Kaolin oder Kaolinit.

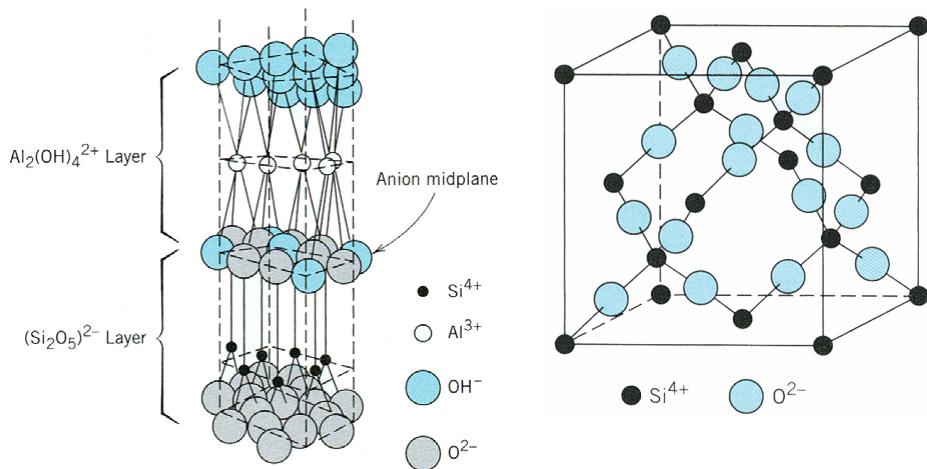


Fig. 27.15: Schichtsilikat Kaolin(-it) (links) und Gerüstsilikat Cristobalit

27.5 Kohlenstoff

Diamantstruktur Mit den Möglichkeiten der sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung ist Kohlenstoff fähig, 100% kovalent gebundene keramische Strukturen zu bilden, die in Fig. 27.16 dargestellt sind. Aufgrund der Valenzrichtungen entstehen dabei ähnliche Kristallformen wie bei den Silikaten, weshalb die Struktur der Silikatmodifikation Cristobalit auch *Diamantstruktur* genannt wird. Bei *Graphit* lassen sich aufgrund der schwächeren Bindung über das nicht hybridisierte p-Orbital die Schichten gegeneinander verschieben, woher die guten Schmierereigenschaften von Graphit stammen, die den Kohlenstoff in dieser Modifikation zum *Trockenschmierstoff* qualifizieren. Graphit ist elektrisch leitend. Durch die Diamantstruktur und die starke Bindung mittels den sp^3 - hybridisierten

siernten Orbitalen wird Diamant zum härtesten aller Werkstoffe und damit geeignet als *Schneidstoff* eingesetzt zu werden. Er ist zudem der beste Wärmeleiter, so dass man versucht diamanthaltige Platten für Wärmetauscher zu entwickeln. *Fullerene* sind seit 1985 bekannt. Sie bestehen aus 60 C-Atomen, die wie die Struktur eines Fussballs aus Sechsecken und Fünfecken besteht, wobei die Fünfecke keine gemeinsame Kante haben. Solche Fullerene ordnen sich in Form kubisch flächenzentrierter Strukturen. Sie sind elektrische Isolatoren, können aber durch Dotierung und Verunreinigungen zu Halbleitern und Vollleitern werden. Eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs sind die in Fig. 27.17 gezeigten Nanotubes, Einzelmoleküle aus Millionen von Atomen, die in Form einer Rohrwandung angeordnet sind, wobei der Durchmesser deutlich kleiner ist als die Länge. Nanotubes haben interessante Eigenschaften, die sie als Strukturwerkstoff qualifizieren, wenn es gelingen würde diese einfacher und in grösseren Mengen herzustellen. Ihr E-Modul liegt in der Größenordnung von 10^6 MPa und somit bei dem von Diamant. Sie erreichen Zugfestigkeiten in Achsrichtung von 50000 bis 200000 MPa und haben dennoch ca. 5 bis 20% Bruchdehnung. In der Rohrwand ist das Nanotube elektrisch leitend, quer dazu isolierend.

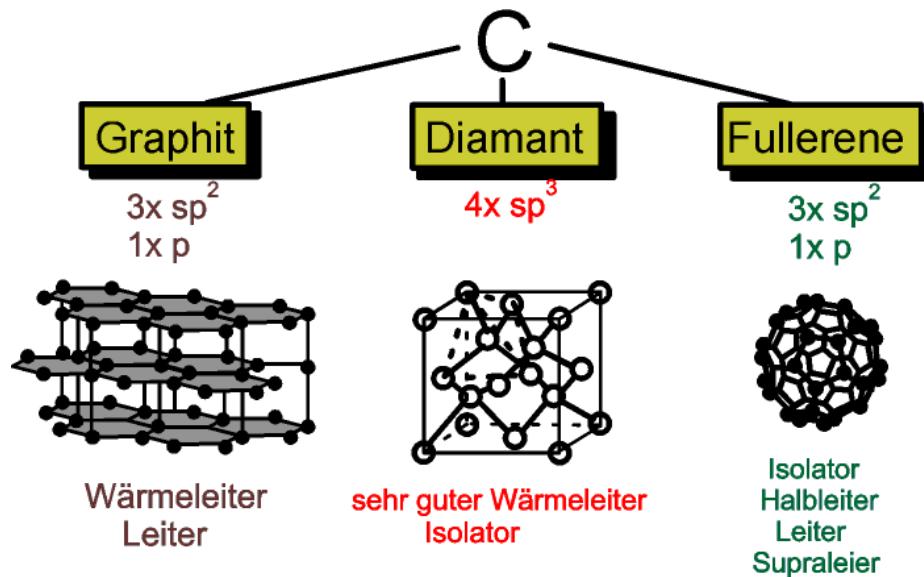
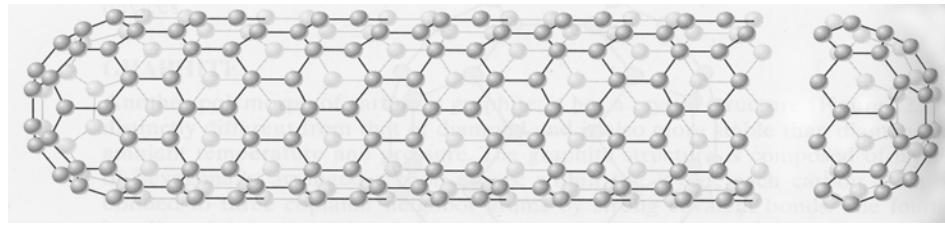


Fig. 27.16: C-Modifikationen

**Fig. 27.17: Carbon Nanotube**

Beispiel: Bestimmung der Packungsdichte des Diamantgitters.

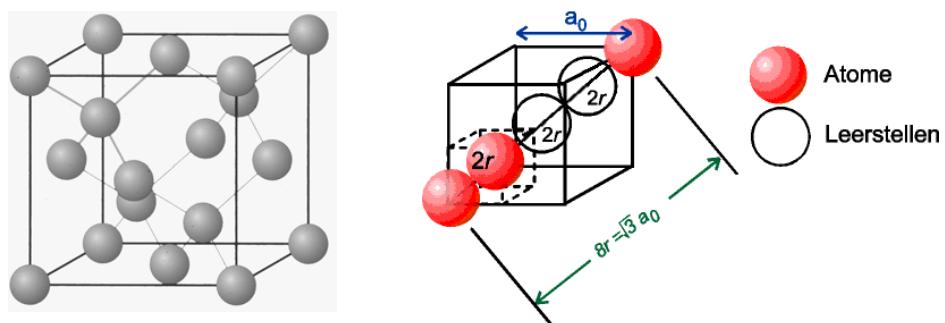
Die Atome berühren sich entlang der Raumdiagonale (Fig. 27.18). Allerdings sind nicht alle Plätze der Raumdiagonalen mit Atomen besetzt, sondern auch freie Plätze vorhanden. Deshalb ergibt sich:

$$\sqrt{3}a_0 = 8r \quad (27.1)$$

$$\text{Packungsdichte} = \frac{(8 \text{ Atome/Zelle}) \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{a_0^3} \quad (27.2)$$

$$= \frac{(8) \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{(8r/\sqrt{3})^3} \quad (27.3)$$

Packungsdichte des Diamantgitters = 0.34

**Fig. 27.18: Diamantkubuszelle**

27.6 Fehler in Kristallen

Wie in Kristallen von metallischen Werkstoffen treten auch bei kristallinen Keramiken Kristallbaufehler auf. Bedingt durch die ionischen Anteile der Bindungen ergeben sich einige zusätzliche Fehlermöglichkeiten.

1) Punktfehler

- Frenkel, Schottky
- nichtstöchiometrische Fehler (Fig. 27.19 und Fig. 27.20)
 - Überschüssige resp. fehlende e^- sind nicht an ein bestimmtes Ion gebunden, sie haben eine gewisse Beweglichkeit.
 - Solche Fehler spielen bei elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit) eine entscheidende Rolle!

Kationenleerstellen

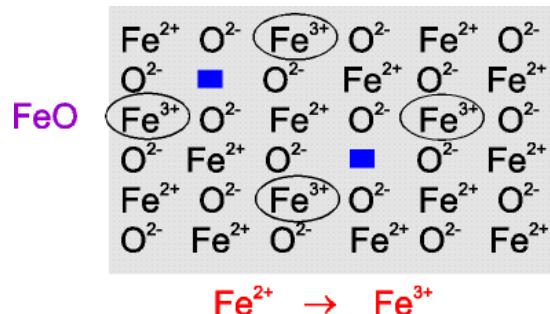


Fig. 27.19: Ladungsausgleich durch freie Kationenplätze

Anionenleerstellen

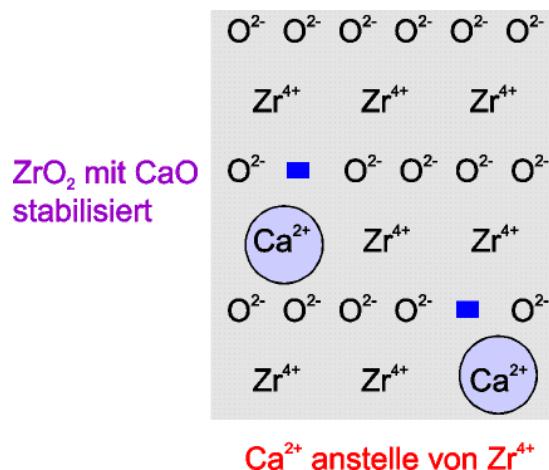


Fig. 27.20: Ladungsausgleich durch freie Anionenplätze

2) Versetzungen

- 3) Stapelfehler, Zwillingsbildung, Korngrenzen
- 4) Oberflächen

Oberflächen weisen andere Koordinationen der Ionen auf, sie sind nicht abgesättigt und haben deshalb das Bestreben, ihren "höheren" Energiezustand abzubauen (z. B. durch Oxidation).

5) Fremdbausteine

- Substitution:

Fremdbausteine können unter gewissen Umständen einzelne Bausteine ersetzen, ohne dass der Gittertyp ändert (die Atomradien dürfen nicht zu unterschiedlich und die Konzentration nicht zu gross sein). Hierüber geben die Zwei- resp. Mehrstoffsysteme Auskunft (siehe Werkstoffe I). Die Wertigkeit der auszutauschenden Ionen braucht nicht gleich zu sein, es muss jedoch immer für einen Ladungsausgleich gesorgt werden, indem z. B. ein zusätzliches Kation auf einen Zwischengitterplatz mit eingebaut wird.



(27.4)

- Addition:

Kleine Fremdbausteine werden in Gitterlücken eingelagert

27.7 Mischungen verschiedener keramischer Werkstoffe

Phasen-diagramm

Für Mischungen von keramischen Bestandteilen gelten die gleichen Regeln wie für Metalle. Hier sind die Konstituenten keramische Grundmoleküle. Fig. 27.21 zeigt die Mischung zwischen Al_2O_3 und Cr_2O_3 . Diese beiden Bestandteile sind unbegrenzt ineinander löslich und bilden ein Zweistoffschaubild wie man es bei Metallen für unbegrenzte Löslichkeit kennt. Solche Phasendiagramme entstehen idR. dann, wenn beide Substanzen die gleiche Kristallstruktur haben. Andere Komponenten bilden Eutektika und Peritektika, wie das Zweistoffschaubild für SiO_2 und Al_2O_3 zeigt (Fig. 27.22). Damit sind aber auch alle Regeln, die in Kapitel 2 abgeleitet wurden, übernehmbar:

- Gesetz der wechselnden Phasenzahl,
- Phasenregel,
- Hebelgesetz

Auch Drei- und Mehrstoffschaubilder sind genauso übernehmbar. Die Mischung führt wie bei Metallen zu einer Verringerung der Schmelztemperatur.

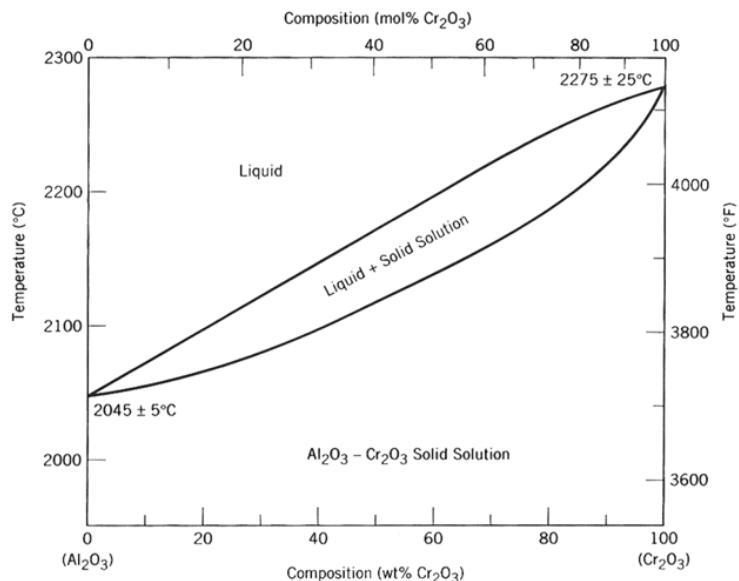


Fig. 27.21: Zweistoffschaubild für keramische Bestandteile mit unbegrenzter Löslichkeit im festen und flüssigen Zustand

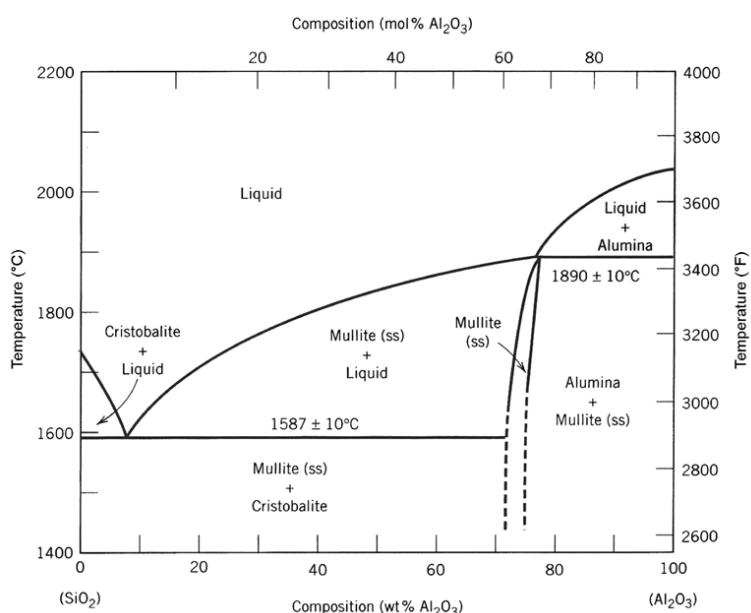


Fig. 27.22: Zweistoffschaubild SiO_2 und Al_2O_3 mit Peritektikum und Eutektikum

27.8 Nichtkristalline Festkörper

Amorph Festkörper, bei denen zwar eine gewisse Nahordnung vorhanden ist, die jedoch keine Fernordnung aufweisen, sind *nicht kristallin (amorph)*. Oft ist es nicht einfach, eine Trennlinie zwischen kristallin und amorph zu ziehen. Amorphe Strukturen sind Übergangsstruktu-

ren zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern (eingefrorene Flüssigkeiten).

Die Strukturbeschreibung kann hier ebenfalls mittels Koordinationspolyeder erfolgen, welche hier jedoch nicht periodisch, sondern ohne eine Fernordnung verknüpft sind (vgl. Fig. 27.23).

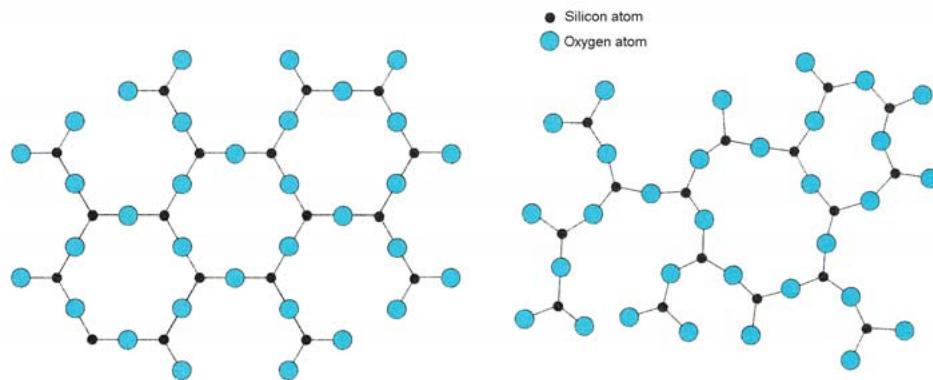


Fig. 27.23: Kristalline (a) und amorphe Struktur (b)

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, solche Strukturen herzustellen, sie können z. B. durch Abkühlung aus der Schmelze entstehen, aber auch durch Verdampfen und anschliessender Kondensation, durch Strahlung, etc.

Die amorphe Abschreckung aus der Schmelze kann im V-T-Diagramm verfolgt werden (Fig. 27.24).

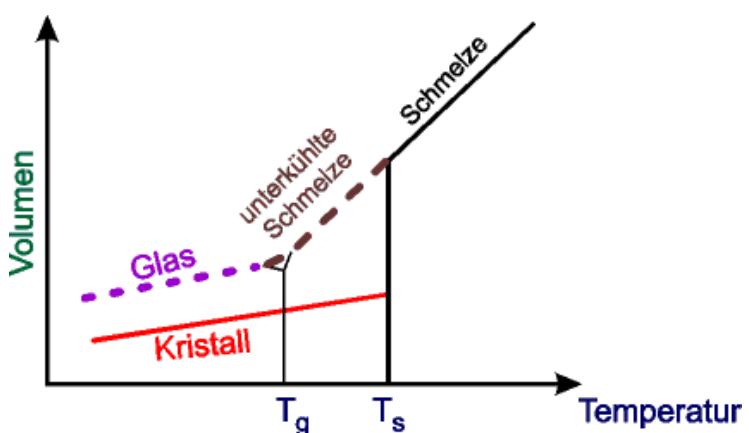


Fig. 27.24: Temperaturabhängigkeit des Volumens bei glasiger und kristalliner Erstarrung

Kristallisati- on und Viskosität

Eine Kristallisation ist generell umso schwieriger, je grösser die Viskosität in der Schmelze ist. Keramische Schmelzen und hier insbesondere jene der Silikate besitzen eine viel grössere Schmelzviskosität als metallische Schmelzen (Fig. 27.25). Die zur amorphen

Erstarrung notwendige Unterkühlung kann so mit geringer Abkühlgeschwindigkeit erreicht werden (bei Metallen ist $v_{krit} \approx 10^8 \text{ }^\circ\text{C/s}$, bei keramischen Werkstoffen beträgt $v_{krit} \approx 10 \text{ }^\circ\text{C/s}$).

Glastemperatur Als Glastemperatur wird jene Temperatur bezeichnet, unterhalb welcher eine strukturelle Umordnung nicht mehr stattfinden kann. Ab hier ist die Struktur der Schmelze "eingefroren".

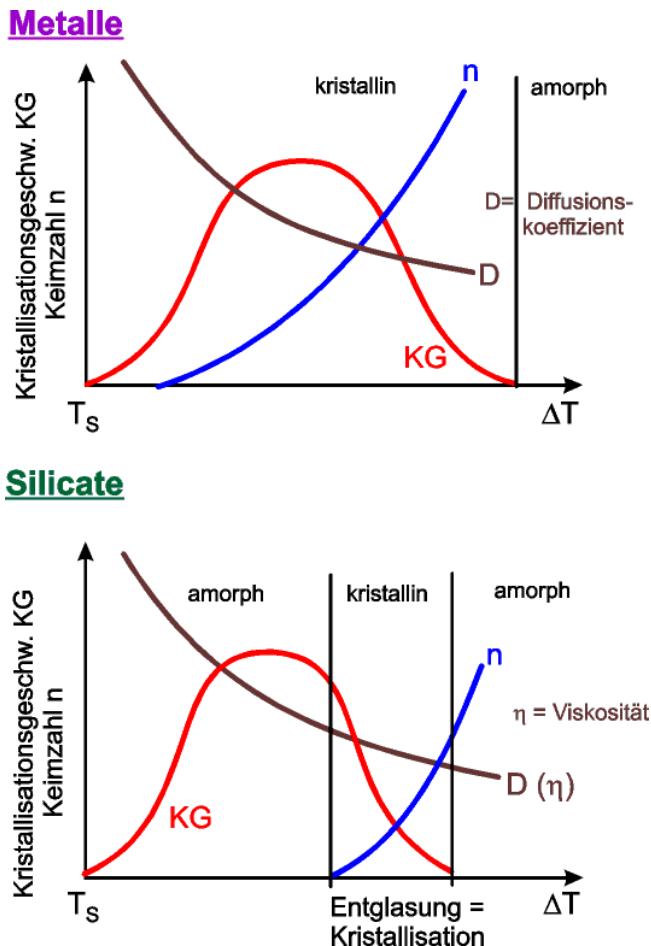


Fig. 27.25: Erstarrungsgesetze

Auch durch die Zugabe anderer Metalloxide kann erreicht werden, dass die Fernordnung gestört wird und amorph erstarrt, wie in Fig. 27.26 gezeigt. Dabei dienen die zugehörigen Kationen als Elektronenspender, die damit noch freie Valenzen der Koordinationspolyeder absättigen und so den Netzwerksaufbau stören. Technische Gläser entstehen zumeist aus Oxidgemischen, wobei eines Netzwerkbildner (SiO_2) das andere Netzwerkwandler (Na_2O) ist.

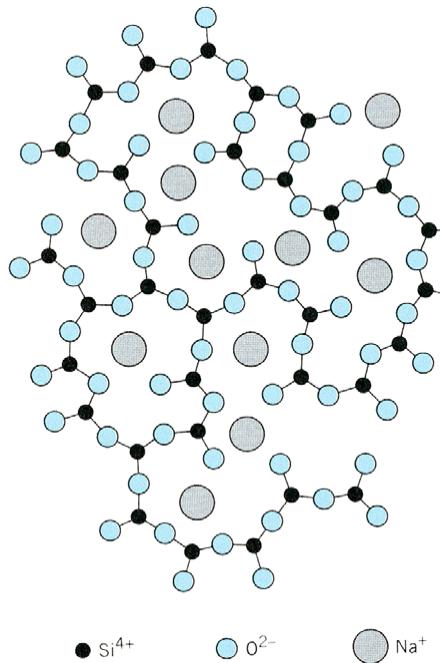


Fig. 27.26: Natrium-Silikatglas (SiO_2 , Na_2O)

27.9 Der porige Festkörper

Sieht man von reinen Glas- und glaskeramischen Materialien ab, so weisen alle anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffe, bedingt durch den Herstellungsprozess, ein mehr oder weniger grosses Porenvolumen auf. Diese Porositäten schwanken in sehr grosser Breite von < 1% bei dichter Silicat- und Oxidkeramik bis > 90% bei speziellen Dämmstoffen. Ihr Einfluss auf verschiedene Materialeigenschaften kann – selbst bei geringen Porositäten – sehr erheblich sein.

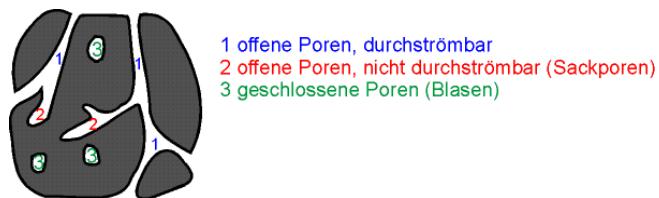


Fig. 27.27: Poren in keramischen Gefügen

Man unterscheidet offene (von aussen zugängliche) und geschlossene Poren (Fig. 27.27); ihre Summe ist der *Gesamtporenraum*. Geschlossene Poren treten vorzugsweise in Verbindung mit Glasphase auf; sie sind von der erstarrten Schmelze umschlossen und bilden völlig abgeschlossene Gashohlräume (bei Glas und Email spricht man von Blasen). Offene Poren können von Gasen und Flüssigkeiten durchströmt, im Falle von Sackporen zwar gefüllt, aber nicht

durchströmt werden. Die Durchströmbarkeit ist wichtig im Hinblick auf Gasdurchlässigkeit und Permeabilität anorganisch-nichtmetallischer Werkstoffe, während die Zugänglichkeit überhaupt für die Kapillarität und Tränkung von Bedeutung ist.

Die Porengröße und ihre Verteilung sind von Werkstoff zu Werkstoff unterschiedlich und hängen in starkem Maße von technischen und technologischen Faktoren ab. Im allgemeinen kann man mit Poredurchmessern von 10 nm bis zu einigen μm , bei grobporigen Dämmstoffen bis zu Millimetergröße, rechnen. In technischen Materialien liegen in der Regel Poren unterschiedlicher Größe und Form heterogen verteilt vor.

Poren sind entweder gewollte Bestandteile in bestimmten Materialien, wie in Dämmstoffen oder Emails, oder notwendige Nebenerscheinungen im Ergebnis keramischer Prozesse. Während beim Glas völlige Blasenfreiheit zu erzielen ist, gelingt dies bei keramischen Werkstoffen in der Regel nicht; selbst hochverdichtete Materialien (Oxidkeramik) enthalten immer noch einige Hundertstel Prozent Porenraum. Bei einer Wasseraufnahme < 0.1% gilt ein keramischer Werkstoff als absolut dicht.

Allgemein bekannt ist die Tatsache, dass durch Poren der E-Modul und damit die Festigkeit deutlich herabgesetzt werden.

Poren als Rissstop

Allerdings lassen sich durch gezielten Einbau von Mikroporen in geringer Konzentration gewisse Festigkeitssteigerungen erreichen, die auf einen Abbau von Spannungsspitzen am Kerbgrund und eine Reduzierung der elastischen Spannung an der Rissausbreitungsfront zurückzuführen sind.

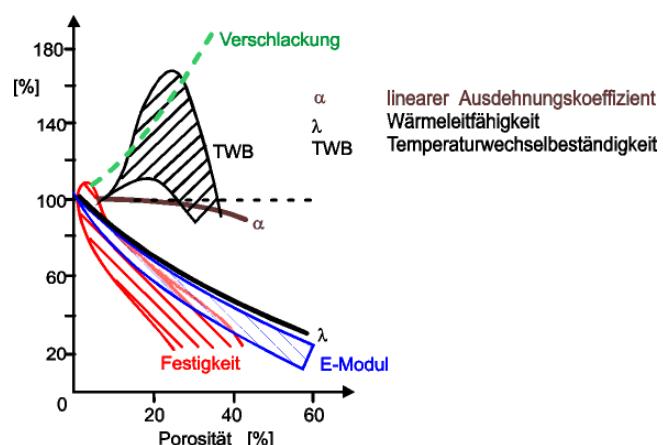


Fig. 27.28: Einfluss der Porosität auf einige Eigenschaften feuerfester keramischer Werkstoffe (schematisiert)

Die Eigenschaften eines porigen Materials unterscheiden sich insgesamt deutlich von denen eines porenenfreien Körpers. Die Auswirkungen von Poren können positiv oder negativ sein.

Dabei spielen Grösse, Anzahl und Verteilung der Poren eine Rolle. Eine schematische Grobübersicht über einige Einflüsse der Porosität auf keramische Werkstoffe vermittelt Fig. 27.28.

Kap. 28 Keramische Werkstoffe – Herstellung

28.0 Lernziel

1. Diskussion der Sinterverfahren
2. Berechnung von Sintervorgängen mit Hilfe der Sintergleichungen beim Festphasensintern

28.1 Herstellung

Bindemittel, Glas und Keramik lassen sich gemäss Tabelle 28.1 gut aufgrund der Herstellungsschritte unterscheiden:

	Erhitzen (Sintern der Gesteinsmischung)	Pulver (Mahlung)	Formgebung (mit Zuschlagstoffen giessen, stampfen, ...)
Bindemittel (Zementit)		→	
Glas	Pulver (Gemenge von Quarzsand, Kalkstein, ...)	Erhitzen (Schmelzen)	Formgebung (Giessen, Blasen, ...)
Keramik	Pulver (Mischung der Rohstoffe)	Formgebung (z.B. Trockenpressen))	Erhitzen (Sintern, Brennen)

Tab. 28.1: Unterscheidung Bindemittel, Glas, Keramik nach dem Herstellverfahren

Klassische Keramiken werden traditionell meistens aus folgenden natürlichen Rohstoffen hergestellt:

- Sand und Tone
- Kalkstein, Dolomit und Sandstein
- Feldspat, Glimmer und Quarz

Die drei wichtigsten Komponenten der klassischen Keramiken sind Ton, Feldspat und Quarz (siehe Fig. 28.1).

Porzellan

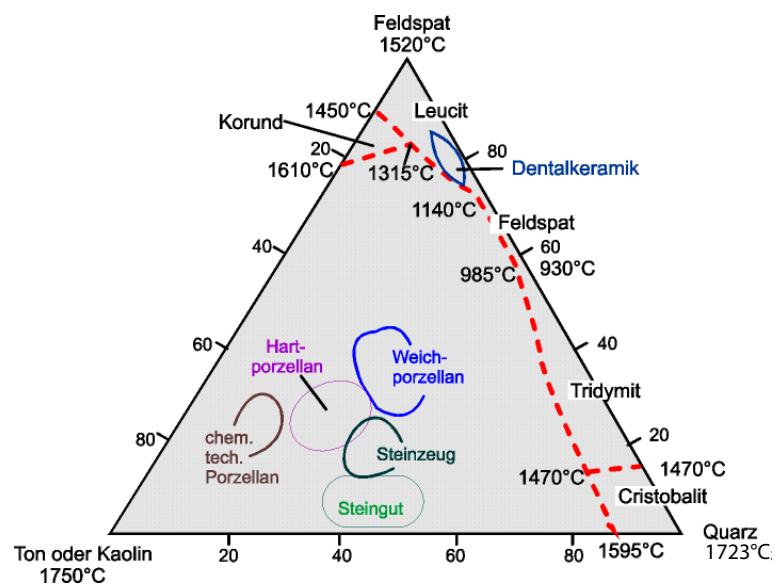


Fig. 28.1: Lage einiger Werkstoffe im Dreistoffsystem Kaolin-Feldspat-Quarz

Die Komponente Ton gibt die für viele Formgebungsprozesse nötige Plastizität.

Der Einsatzbereich wird festgelegt durch:

- Ausgangspulver
(Form, Grösse und Verteilung, Reinheit, Oberfläche, ...)
- Pulveraufbereitung
(chem. Reaktionen, Benetzung, Grenzfläche, ...)
- Formgebung
(Fließeigenschaften, Reibung, Packung, Festigkeit, ...)
- Verdichtung
(Temperatur, Druck, Zeit, ...)

Ein generelles Schema für mögliche und gebräuchliche Herstellverfahren keramischer Werkstoffe ist in Fig. 28.2 dargestellt.

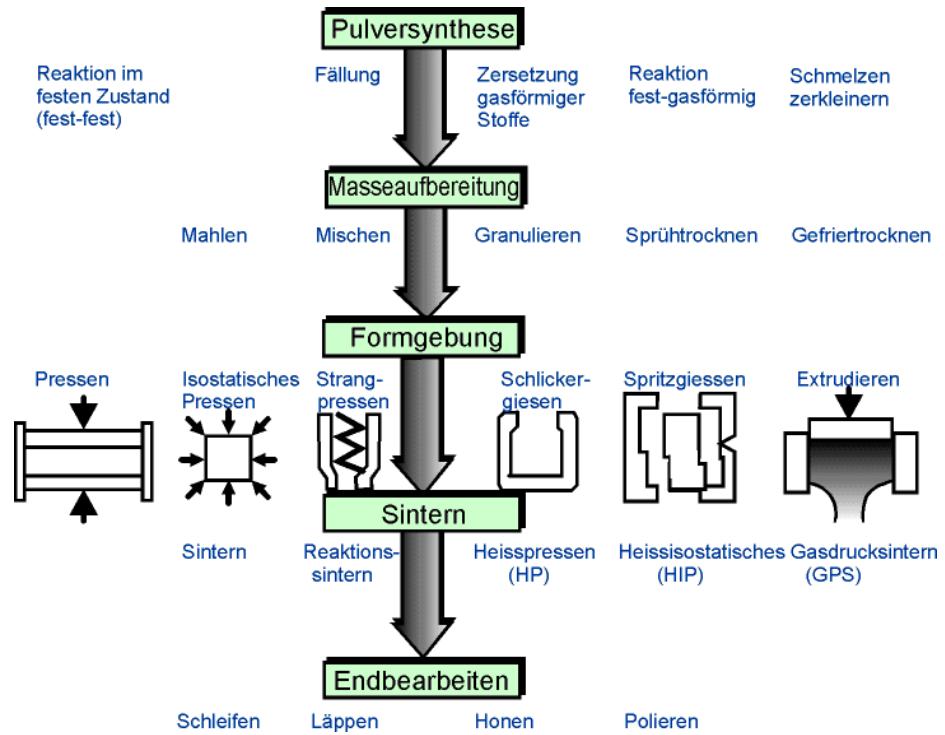


Fig. 28.2: Herstellungsverfahren für keramische Werkstoffe

Fig. 28.3 zeigt verschiedene Verfahren der Formgebung vor dem Sinterverfahren.

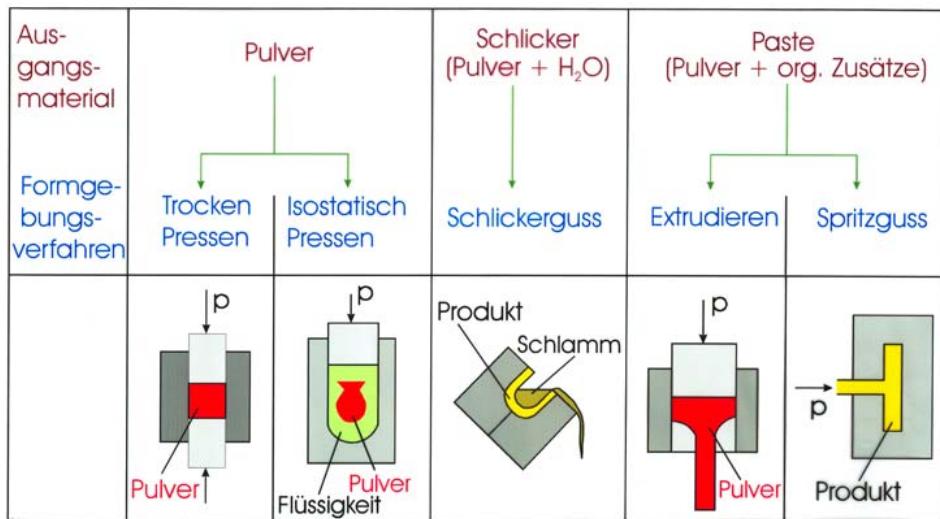


Fig. 28.3: Formgebungsverfahren für Pulvermassen

Pulvermetallurgie Keramische Produkte werden fast ausschliesslich pulvermetallurgisch hergestellt. Pulver werden zu einer Form verdichtet und anschliessend gebrannt.

28.2 Gründe / Zwänge, die den Einsatz pulvermetallurgischer Verfahren notwendig machen

Der hohe Schmelzpunkt der keramischen Werkstoffe ist der Hauptgrund, weshalb zur Herstellung oft nur ein Sinterverfahren in Frage kommt (Bsp. SiO_2 1723°C, Al_2O_3 2020°C, MgO 2800°C).

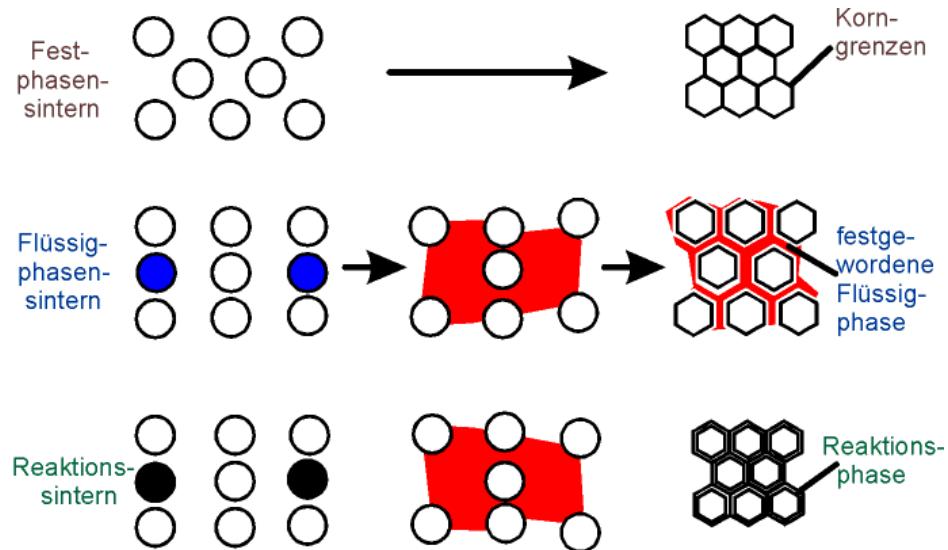
Die treibende Kraft für das Sintern ist das Bestreben des Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) einzunehmen. Pulver zeichnen sich durch eine grosse Oberfläche und damit durch eine grosse Oberflächenenergie aus. Durch den Sinterprozess wird nun die Oberflächenenergie (und in späteren Stadien auch die Grenzflächenenergie) verringert. Dabei wird der Anteil an chemischen Bindungen erhöht, was eine Verfestigung des Körpers bewirkt.

Sinterverfahren

- Festphasensintern** Im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen sintern Keramiken erst bei sehr hohen Temperaturen, was auf die stärkeren Atom- resp. Ionenbindungen zurückgeführt werden kann (Festphasensintern).
- Flüssigphasensintern** Ist der Anteil an Atombindungen sehr gross, so können solche Keramiken z. T. nicht trocken gesintert werden, bei ihnen ist eine Verfestigung nur durch Schmelz-Sintern (Flüssigphasensintern) möglich (Tab. 28.2).
- Reaktionssintern** Wird dem Sintervorgang eine chem. Reaktion überlagert, so spricht man vom Reaktionssintern (Fig. 28.4).

Festphasensintern		herkömmliches Verfahren
Flüssigphasensintern		Sintern mit flüssiger Phase
Drucksintern	Heiss Pressen HIP (Heissisostatisch Pressen) Ultrahochdruck Pressen	Sintern mit Druck und hohen Temperaturen Sintern mit Gasdruck Sintern mit hohen Drücken
Reaktionssintern		Sintern mit chem. Reaktion

Tab. 28.2: Sinterverfahren

**Fig. 28.4: Sinterverfahren**

Daneben sprechen weitere Fakten für die Anwendung der Pulvermetallurgie:

Technische Gründe

- Unmögliche Phasenkombinationen
- Porosität (z. B. für Filter)
- Isotrope Gefüge (Seigerungen können weitgehend vermieden werden)
- Manipulation des Gefüges (Fein-, Grob-, Mischphasenkorn) möglich
- Reaktion mit Kokillenmaterial wird vermieden

Wirtschaftliche Gründe

- Niedriger Energiebedarf
- Materialeinsparung

28.3 Pulverherstellung und Formgebung

Bei der Pulversynthese werden die Ausgangsstoffe nach Reinheit, Feinheit und Reaktivität charakterisiert und portioniert. In Kugelmühlen werden die Rohstoffe trocken und / oder nass (meist in Wasser) gemischt und gemahlen. In der sogenannten Kalzination reagiert die Mischung zur endgültigen Zusammensetzung, die anschliessend erneut gemahlen und charakterisiert wird.

Weitere Prozesse wie Fällungsreaktion in wässriger Lösung, Gasphasenprozesse oder Gas-Festkörperprozesse werden alternativ zur Erzeugung der Keramikmischung eingesetzt.

In der Massenaufbereitung müssen den Ausgangsmischungen von Ingenieurkeramiken gewisse Additive in Form von Bindern, Gleit- und Netzmittel, sowie Thermoplasten zur Erleichterung der Formgebung zugemischt werden.

Die genaue Zusammensetzung der Additive ist durch den Formgebungsprozess bestimmt.

28.4 Formgebungsmethoden

Der Formgebungsprozess bezweckt die Verdichtung des Pulvers in eine äussere Form mit definierten Konturen. Damit sollen handhabungsfeste Formkörper für den Brennprozess gewonnen werden.

Die Auswahl der Formgebungsmethode gemäss Fig. 28.2 geschieht aufgrund verschiedener Kriterien:

- physische Aspekte
(Grösse & Geometrie des Bauteils, sowie Toleranzen)
- physikalische Aspekte (Eigenschaften)
- wirtschaftliche Aspekte
(Formkosten und Stückzahl, Weiterverarbeitungsschritte)

Spritzgiessen ermöglicht z. B. die Herstellung kplexer Produktgeometrien, wobei die Formkosten hoch sind. Demgegenüber fallen die Kosten beim isostatischen Pressen geringer aus, allerdings sind auch nur einfache Produktgeometrien herstellbar.

28.5 Der Brand keramischer Werkstoffe (Sinterung)

Während des Brandes erfolgt die eigentliche Versinterung der einzelnen Körner zu einem porösen Gerüst. Bei höheren Temperaturen verschwinden die Poren, begleitet allerdings von einem unerwünschten Kornwachstum. Der Begriff Sintern wird oft im Sinne des Dichtbrennens gebraucht.

Ganz allgemein wird unter Sintern die Verfestigung und Verdichtung eines Pulvers oder porösen Körpers durch eine Temperatur- und Druckbehandlung verstanden, ohne dass dabei - ausser der meist zu beobachtenden Schwindung - eine Formänderung eintritt.

Festphasensintern

Den Sintervorgang ohne flüssige Phase kann man in drei Stadien unterteilen: (1) Anfangs-, (2) Zwischen- und (3) Endstadium.

Sinterstadien

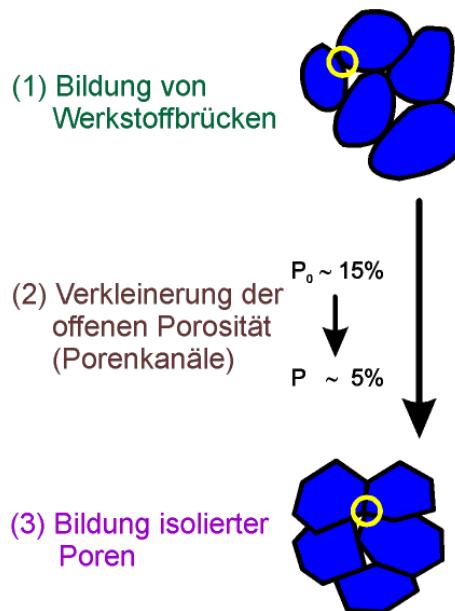


Fig. 28.5: Festphasensintern

(1) Bildung von Werkstoffbrücken:

Das Anfangsstadium ist gekennzeichnet durch ein Halswachstum zwischen den Pulverteilchen und durch Abrundung der Teilchen und Poren (Werkstoffbrückenbildung).

Die Vorgänge beim Sintern lassen sich am besten an einfachen Modellen ableiten, z. B. mit zwei oder drei sich berührenden Kugelteilchen mit dem Radius r (2-Teilchen- resp. 3-Teilchenmodell). Durch Umlagerung von Material kann die freie Enthalpie herabgesetzt werden.

Brückebildung

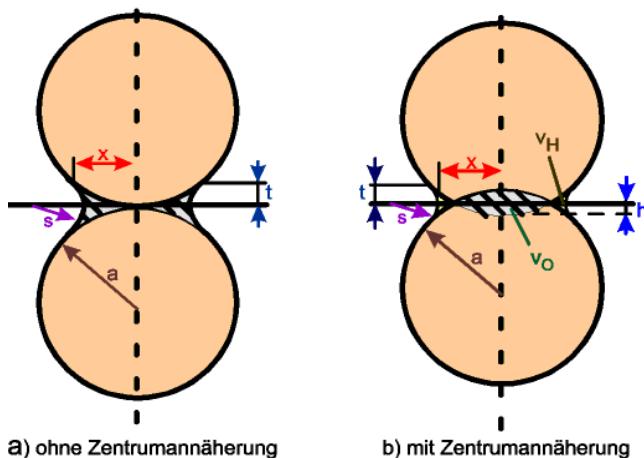


Fig. 28.6: Idealisiertes Zweiteilchenmodell

Das Sintern zweier Teilchen mit Berücksichtigung der Schwindung (vgl. Fig. 28.6b) kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$\left(\frac{x}{n}\right)^n = \frac{c}{a^m} \cdot t \quad \text{Halswachstum} \quad (28.1)$$

$$\left(\frac{h}{a}\right)^{\frac{n}{2}} = \frac{c}{2^n \cdot a^m} \cdot t \quad \text{Zentrumsannäherung} \quad (28.2)$$

Aus der Zentrumsannäherung kann die Veränderung der Dichte berechnet werden.

$$-\frac{h}{a} = \epsilon \quad \frac{V}{V_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = 1 + 3\epsilon \quad (28.3)$$

Einsetzen von Gleichung (28.2) liefert:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - 3 \left[\frac{Ct}{2^n a^m} \right]^{\frac{2}{n}} \quad (28.4)$$

Die Konstanten c und die Exponenten n und m sind für den jeweiligen Transportmechanismus typisch. ($n = 2-7$, $m = 1-4$). Diese sind in Fig. 28.7 zusammengetragen und bestehen aus Diffusion über das Volumen, Korngrenzen, Oberflächen, Transport über die Gasphase, sowie plastische Verformung.

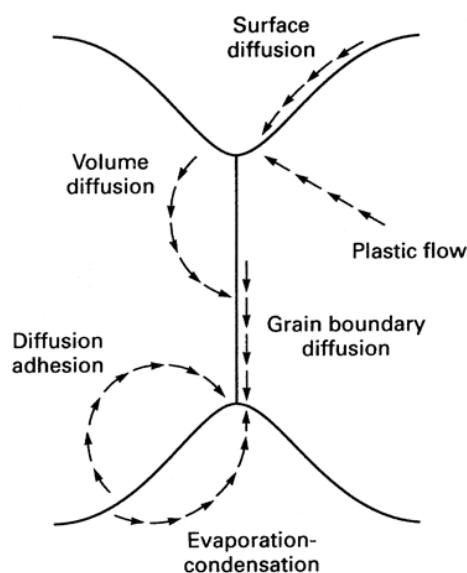


Fig. 28.7: Transportmechanismen zur Halsbildung

(2) Verkleinerung der offenen Porosität:

In diesem Stadium schnüren die Poren ein, es entsteht ein zusammenhängendes Netz kanalförmiger Poren, wobei die offene Porosität von ca. 15% auf 5% abnimmt. Die einzelnen Teilchen können dabei zusehends nicht mehr unterscheiden werden.

Dieser Vorgang ist in Fig. 28.8 dargestellt.

Der Porenvolumenanteil wird definiert als

$$P = \frac{V_{Pore}}{V_{ges}} = \frac{\rho_{th} - \rho}{\rho_{th}} \quad (28.5)$$

$$\rho = \rho_{th}(1 - P) \quad (28.6)$$

Dabei ist ρ_{th} die theoretische Dichte bei Porenvolumen $P=0$.

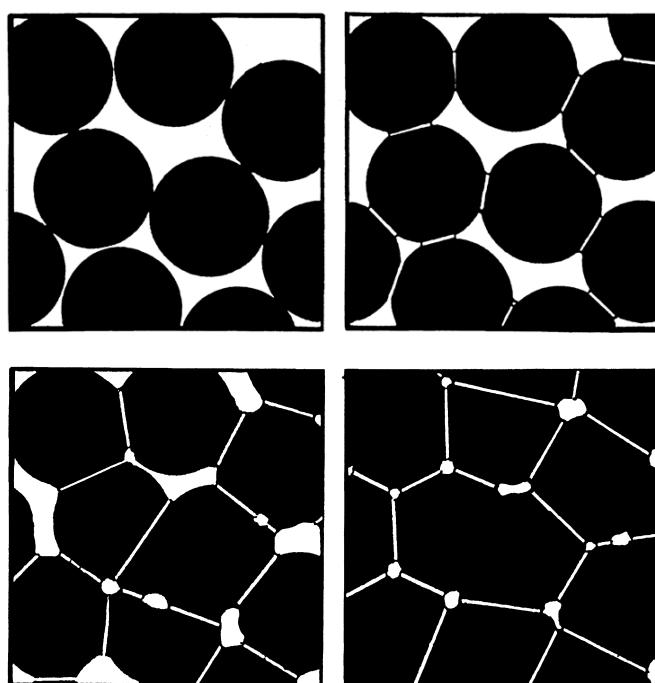


Fig. 28.8: Abnahme der Porosität

Nach Abschluss der Halsbildung, d.h. wenn

$$\frac{h(t_0)}{a(t_0)} = 0.03 \quad (28.7)$$

wird folgende Sintergleichung angesetzt:

$$\left(\frac{P_0}{P}\right)^n = 1 + Kt \quad (28.8)$$

wobei P_0 die Porosität zur Zeit $t=0$ ist. Mit fortschreitender Zeit t nimmt $P(t)$ von P_0 auf 0 ab. Der Sinterprozess ist abgeschlossen, wenn $P(t)=0$, was in der Näherung nach Gleichung (28.8) nach unendlich langer Zeit der Fall ist.

Die Konstante K hängt vom Elementarprozess ab, d.h. der Diffusion. Sie berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit demnach entsprechend der Arrheniusbeziehung:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (28.9)$$

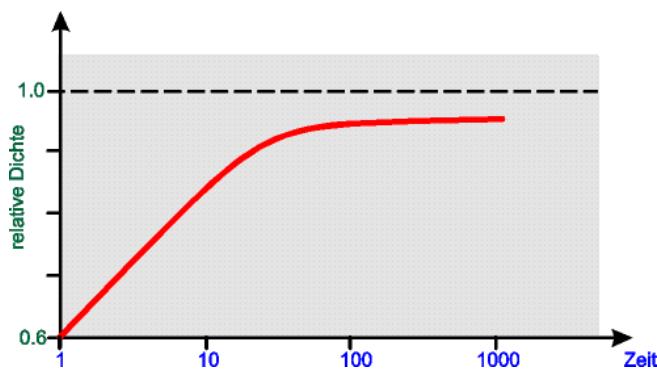


Fig. 28.9: relative Dichte in Abhängigkeit von der Sinterzeit gemäss (Gl. 28.6)

(3) Bildung isolierter Poren:

Durch kontrolliertes Kornwachstum nach Fig. 28.10 können die Poren zum Verschwinden gebracht werden (120° -Regel); wächst das Korn schnell, bleiben die Poren hinter der wandernden Korngrenze zurück.

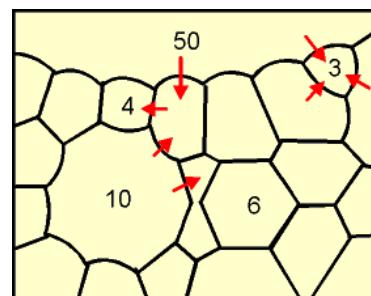


Fig. 28.10: Schematische zweidimensionale Darstellung des kontinuierlichen Kornwachstums in einem Polykristall nach Coble und Burke

Für verschiedene Keramiken sind Sinteradditive bekannt, die zu einer Erhöhung der Sintergeschwindigkeit führen. Dies geschieht durch

Schaffung von Defektstellen oder durch die Bildung sinteraktiver Phasen an Korngrenzen. Ebenso ermöglichen andere Sinterzusätze die gezielte Steuerung der Gefügeentwicklung, indem die sich dadurch bildenden Korngrenzenphasen die Kornwachstumsgeschwindigkeit proportional zur Korngrösse herabsetzen.

Flüssigphasensintern

Kovalente Stoffe und solche mit hohem kovalenten Bindungsanteil sind reaktionsträge und weisen eine geringe Sinteraktivität auf. Beim Sintern von Nichtoxidkeramiken (Si_3C , Si_3N_4) können Legierungselemente (Y_2O_3 , Al_2O_3 ...) zugegeben werden, wodurch eine eutektische Zusammensetzung und damit eine flüssige Phase erreicht wird. Beim Sintervorgang handelt es sich dann um ein Flüssigphasensintern. Auch hier werden drei Stadien unterschieden:

- Teilchenumlagerung
- Lösung und Wiederausscheidung (durch abnehmende Löslichkeit der Legierungselemente mit sinkender Temperatur)
- Skelettsintern (Brückenbildung zwischen den einzelnen Teilchen)

Kap. 29 Keramische Werkstoffe – Mechanische Eigenschaften

29.0 Lernziel

1. Diskussion der Weibull-Statistik für die Auswertung von Festigkeitsmessungen
2. Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit für verschiedene Probenvolumina
3. Anwendung der bruchmechanischen Konzepte (G , K , R) auf keramische Werkstoffe
4. Berechnung der Restlebensdauer bei gegebenen Rissausbreitungsparametern

29.1 Einleitung

Vorerst werden einige wichtige Eigenschaften von Keramiken und Metallen gegenübergestellt.

- Metall-eigenschaften**
- thermische Ausdehnung α
 - Duktilität
 - Wärmeleitfähigkeit λ
 - elektrische Leitfähigkeit σ
 - Dichte ρ

sind generell geringer als bei metallischen Werkstoffen. Hingegen sind

- Keramik-eigenschaften**
- Härte
 - Verschleissfestigkeit
 - Korrosionsbeständigkeit
 - Hochtemperaturbeständigkeit

bei Keramiken tendenziell besser.

Keramische Werkstoffe haben i. a. sehr gute mechanische Eigenschaften, die wegen ihres spröden Verhaltens jedoch oft nicht ausgenutzt werden können. Es ist charakteristisch für keramische Werkstoffe, dass eine rein konventionelle Festigkeitsbetrachtung nicht ausreicht. Erst die Kombination von konventioneller Festigkeitsrechnung, Statistik und Bruchmechanik erlaubt (zumindest bei Raumtemperatur) eine einigermaßen zuverlässige materialspezifische Beschreibung.

29.2 Elastisches Verhalten

E-Modul Die elastischen Konstanten sind stark von der Bindungsstärke abhängig. Werkstoffe mit kovalenter Bindungsart besitzen die höchsten Elastizitätsmodule (z. B. Diamant ca. 900 GPa). Auch ionische Bindungen führen zu recht hohen Elastizitätskonstanten (vgl. Tab. 29.1).

Werkstoff	E [GPa]	ν
Al_2O_3	410	0.23
MgO	310	0.17
ZrO_2	190	0.27
Porzellan	76	0.17
Quarz	90	0.14
Schamottestein	32	0.25
SiC	410	0.17
Si_3N_4	295	0.29
Al_2TiO_5	25	0.22

Tab. 29.1: Elastische Konstanten einiger keramischer Werkstoffe

Die Bindungsstärke und damit der E-Modul von keramischen Werkstoffen hängt von der kristallorraphischen Richtung ab. Anisotrope E-Module müssen i. a. jedoch nicht berücksichtigt werden, da meist ziemlich isotrope Vielkristalle eingesetzt werden, bei denen sich ein Mittelwert ergibt.

Mischregel Oft bestehen keramische Werkstoffe aus mehreren Phasen. Beispiele sind Hartmetalle (WC-Co, siehe Verbundwerkstoffe) und glasgebundene Keramiken. In diesen Fällen kann der E-Modul mit der sogenannten Mischregel abgeschätzt werden:

$$E = E_a \cdot V_a + E_b \cdot V_b \quad (29.1)$$

wo E_i = E-Modul der Phase i, V_i = Volumenanteil der Phase i

Der E-Modul wird stark durch die Porosität beeinflusst, er nimmt mit steigender Porosität stark ab. Keramik, deren Einsatz Steifigkeit und Festigkeitsanforderungen stellt, wird daher dichtgebrannt. Poren, vor allem durchgängige können zur Aufnahme und Zufuhr von Schmierstoffen dienen. Es gilt als Taylorreihenentwicklung mit A und B Materialkonstanten:

$$E(P) = E_0(1 - AP + BP^2) \quad (29.2)$$

Z.B. für Al_2O_3 gilt: A=1.9, B=0.9, was einen sehr starken Einfluss aufzeigt.

Nur wenig wird das elastische Verhalten durch steigende Temperaturen beeinflusst, weshalb sich keramische Werkstoffe i.a. gut als Hochtemperaturwerkstoffe eignen.

29.3 Verformungsverhalten bei Raumtemperatur

Versetzungsgleiten Voraussetzung für plastisches Fließen ist das Vorhandensein von günstigen Gleitsystemen, da die Verformung speziell bei tiefen Temperaturen hauptsächlich durch Versetzungsgleiten erfolgt. Bei Vulkankristallen sind für die plastische Verformung 5 unabhängige Gleitsysteme notwendig (s. Werkstoffe I). Keramiken brechen bei Raumtemperatur spröde, was seine Ursachen in der Kristallstruktur der Werkstoffe hat.

1. Die komplizierten Kristallsysteme der Keramiken nicht genügend günstige Gleitsysteme
2. In faktisch allen kristallografischen Richtungen treffen bei einer Verschiebung gleichartig geladene Ionen aufeinander, die sich gegenseitig abstoßen

Weitere Prozesse wie Korngrenzengleiten, Erweichen gläserner Bestandteile oder Diffusionsprozesse können ebenfalls zu plastischem Fließen führen. Hierfür sind jedoch erhöhte Temperaturen Voraussetzung.

29.4 Festigkeit von keramischen Werkstoffen

Die Festigkeit von keramischen Werkstoffen ist stark von der Porosität und der mittleren Korngröße abhängig. Für hohe Festigkeitswerte sollte feines Korn und geringe Porosität angestrebt werden. Für den Einfluss der Porosität gilt mit Materialkonstanten σ_{bB0} und n und der Porosität P:

$$\sigma_{bB} = \sigma_{bB0} \cdot \exp(-nP) \quad (29.3)$$

Die Bestimmung der Festigkeit geschieht im Zugversuch, Biegeversuch und/oder im Druckversuch.

Mit dem Zugversuch steht die wohl einfachste Messmethode zur Verfügung, die jedoch bei keramischen Werkstoffen wegen der teuren Probenherstellung und wegen der notwendigen momentfreien Probeneinspannung sehr aufwendig und unwirtschaftlich ist.

Druckversuche mit Rohren sind einfach, können jedoch keine Aussage über die Zugbeanspruchung machen, da bei keramischen

Werkstoffen die Druckfestigkeit 5–30 mal höher ist.

3-Punkt- und 4-Punkt-Biegeversuch Als hauptsächliche Testarten haben sich der 3-Punkt und der 4-Punkt-Biegeversuch etabliert (Fig. 29.1). Die gemessenen Biegefestsigkeitswerte sind dabei abhängig von:

- der Probengeometrie
- der Oberflächenbeschaffenheit der Prüfkörper
- der Versuchsführung (Krafteinleitungspunkte)

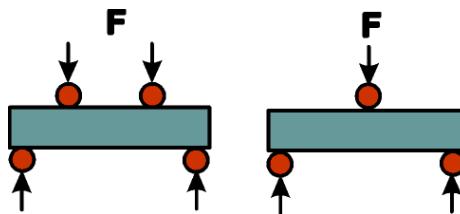


Fig. 29.1: Schematische Darstellung von Biegeversuchen

Es gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$\sigma_{Zug} < \sigma_{4B} < \sigma_{3B} \quad (29.4)$$

Die Festigkeitswerte keramischer Werkstoffe streuen vor allem wegen der nichts vverzeihenden Sprödigkeit erheblich stärker als jene der Metalle. Kleinste Fehlstellen, deren spannungskonzentrierende Wirkung einer statistischen Verteilung folgt, können bei Erreichen der für diese Fehlstelle kritischen Last zum Totalversagen führen.

Weakest-link-concept Für die Auswertung der Festigkeitsmessung hat sich das Weakest-link-concept als ein hilfreiches Modell erwiesen. Dabei stellt man sich den materiellen Zusammenhang hergestellt durch durch spannungstragende Elemente, von denen jedes einzelne beim Versagen das gesamte Bauteil zur Zerstörung bringt. Dies Konzept beruht also elementar auf der Sprödigkeit der Keramik, da nur dann ein lokales Versagen zur Gesamtzerstörung führt. Jedem der Link-Elemente lässt sich eine spannungsabhängige Bruchwahrscheinlichkeit zuordnen. Für die Bruchwahrscheinlichkeit wird die Weibull-Verteilung angenommen, für die eine gute Übereinstimmung mit Messergebnissen gefunden wurde.

Es wird weiterhin angenommen, dass das Material isotrop und homogen ist.

Wenn nun F_i die Bruchwahrscheinlichkeit des i-ten Elements und F die Bruchwahrscheinlichkeit der Gesamtstruktur ist, dann ist die Überlebenswahrscheinlichkeit der Gesamtstruktur

$$1 - F = (1 - F_1)(1 - F_2)(1 - F_3) \dots (1 - F_n) \quad (29.5)$$

oder

$$\begin{aligned} \ln(1 - F) &= \ln(1 - F_1) + \ln(1 - F_2) + \ln(1 - F_3) + \dots + \ln(1 - F_n) \\ &= \sum_{i=1}^n \ln(1 - F_i) \end{aligned} \quad (29.6)$$

Das Bruchrisiko eines Elements wird definiert als:

$$B_i = \ln(1 - F_i) \quad (29.7)$$

Dabei gilt:

$$0 \leq F_i \leq 1 \Rightarrow -\infty < B_i \leq 0 \quad (29.8)$$

Weibull nimmt für B_i eine einfache Materialgleichung an:

$$B_i = -\frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_n}{\sigma_0}\right)^m \Delta V_i \quad (29.9)$$

Dabei bedeuten

- σ gemessene Festigkeit
- σ_n Spannung bei verschwindendem Bruchrisiko.
(Bei Keramiken meistens $\sigma_n = 0$)
- σ_0 normierte Festigkeit bezogen auf das Standard-Volumen V_0
- m Weibullmodul

Nach Einsetzen von Gl. 29.7 in Gl. 29.6

$$\ln(1 - F) = \sum_{i=1}^n -\left(\left(\frac{\sigma - \sigma_n}{\sigma_0}\right)^m \cdot \frac{\Delta V_i}{V_0}\right) \quad (29.10)$$

$$\ln(1 - F) = \int -\left(\frac{\sigma - \sigma_n}{\sigma_0}\right)^m \cdot \frac{dV}{V_0} \quad (29.11)$$

$$F = 1 - \exp \int -\left(\frac{\sigma - \sigma_n}{\sigma_0}\right)^m \cdot \frac{dV}{V_0} \quad (29.12)$$

$$F = 1 - \exp \left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_n}{\sigma_0}\right)^m \right] \quad (29.13)$$

mit $\sigma_n = 0$ lautet Gl. 29.11

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (29.14)$$

Weibull-Modul Die Gleichung zeigt deutlich den Einfluss des *Weibullmoduls m*. m ist umso grösser, je geringer die Streubreite der Messwerte ist (Fig. 29.2).

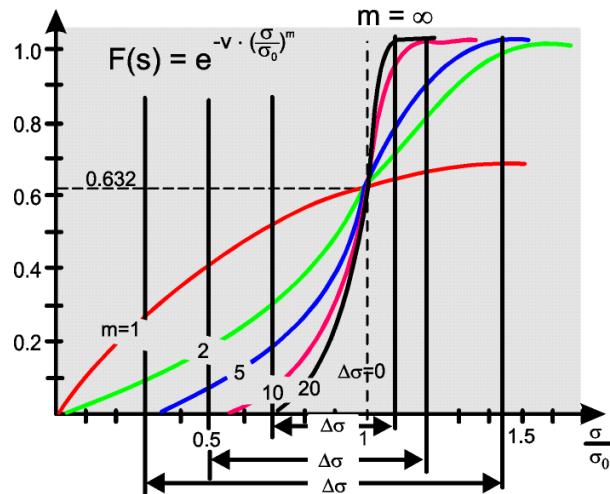


Fig. 29.2: $F(\sigma)$ -Diagramm. Einfluss des Weibull-Moduls m

Die Streubreite $\Delta\sigma$ wird durch die Bruchwahrscheinlichkeit $F(\sigma) = 0.01$ und $F(\sigma) = 0.99$ festgelegt (Fig. 29.3).

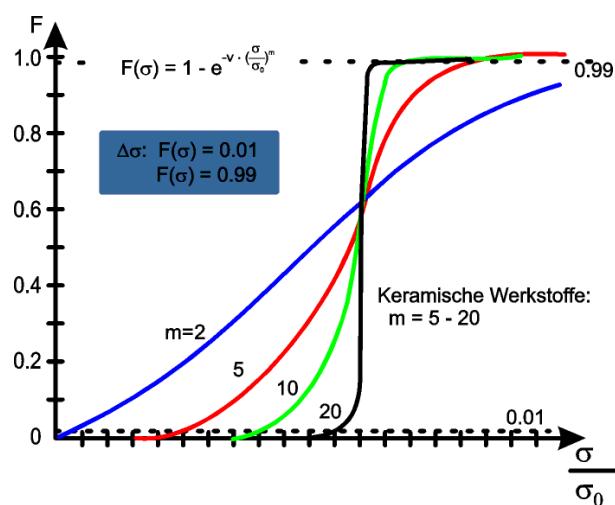


Fig. 29.3: $F(\sigma)$ -Diagramm mit $F(\sigma) = 0.01$ und $F(\sigma) = 0.99$ Mit $\sigma_n = 0$ und σ_0 als normierte Festigkeit (σ/V_0)

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (29.15)$$

Einfluss des Volumens

Die Gleichung zeigt deutlich den Einfluss des Volumens eines Werkstückes. Bei gleicher Versagenswahrscheinlichkeit und $\sigma = 0$ sind die Festigkeitswerte bei grösserem Volumen kleiner:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{1}{m}} \quad (29.16)$$

Die Materialkonstanten σ_0 und m werden aus dem Experiment bestimmt, indem die Versagenswahrscheinlichkeiten logarithmisch dargestellt werden:

$$\ln \ln\left(\frac{1}{1 - F}\right) = \ln \frac{V}{V_0} + m \cdot \ln\left(\frac{\sigma - \sigma_n}{\sigma_0}\right) \quad (29.17)$$

Weibull-statistik

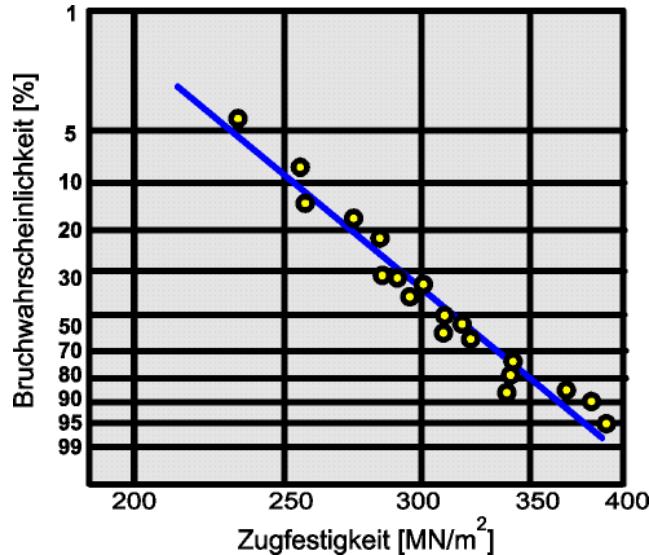


Fig. 29.4: Zugfestigkeit am Beispiel von SiC nach der Weibull-Statistik

Der Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Beanspruchungsarten und deren Festigkeitswerten ist wie folgt gegeben:

$$\frac{\sigma_{3B}}{\sigma_{Zug}} = \left\{2(m+1)^2\right\}^{\frac{1}{m}} \quad \text{und} \quad \frac{\sigma_{4B}}{\sigma_{Zug}} = \left\{\frac{4(m+1)^2}{(m+2)}\right\}^{\frac{1}{m}} \quad (29.18)$$

Bei einem Probenkörper mit dem Volumen $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ wurde bei der Spannung $\sigma_1 = 300 \text{ MPa}$ eine Bruchwahrscheinlichkeit $F(\sigma) = 1 - \exp\left\{-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\}$ von 50% gemessen ($m = 10$).

a) Berechnen Sie die Spannungen für ein Volumen $V_2 = 100 \text{ cm}^3$ unter der Voraussetzung der gleichen Bruchwahrscheinlichkeit. Leiten Sie vorerst die dazu notwendigen Beziehungen her.

$$F(\sigma) = 1 - e^{-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (29.19)$$

$$e^{-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} = e^{-\frac{V_2}{V_0}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_0}\right)^m} \quad (29.20)$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_0}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right)^m = \frac{V_2}{V_0}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_0}\right)^m \quad (29.21)$$

$$\frac{V_1}{V_0}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right)^m = \frac{V_2}{V_0}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_0}\right)^m \quad \Rightarrow \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{1}{m}} \quad (29.22)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{1}{m}}} = \frac{300}{10^{1/10}} = 238.3 \text{ MPa} \quad (29.23)$$

b) Berechnen Sie die Bruchwahrscheinlichkeit für das Volumen V_2 , wenn es mit der Spannung $\sigma_2 = 150 \text{ MPa}$ belastet wird!

$$F(\sigma) = 1 - e^{-\frac{V_2}{V_0}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_0}\right)^m} \quad (29.24)$$

Noch unbekannt ist die Materialkonstante σ_0 ! Mit $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ und dem Einheitsvolumen $V_0 = 1$ erhält man σ_0 .

$$\frac{V_1}{V_0}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right)^m = -\ln 0.5 \quad \Rightarrow \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_0} = -\frac{V_0}{V_1} \cdot \ln 0.5 \quad \Rightarrow \quad V_0 = 1 \quad (29.25)$$

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_1}{\sqrt[m]{-\frac{V_0}{V_1} \ln 0.5}} = 391.8 \text{ MPa} \quad (29.26)$$

$$\Rightarrow F(\sigma_2) = 1 - \exp\left\{-100\left(\frac{150}{391.8}\right)^{10}\right\} = 0.67\% \quad (29.27)$$

c) Wie hoch liegt die Bruchwahrscheinlichkeit falls bei V_2 mit $\sigma_3 = 300 \text{ MPa}$ belastet wird?

$$F(\sigma_3) = 1 - \exp\left\{-100\left(\frac{300}{391.8}\right)^{10}\right\} = 99.9\% \quad (29.28)$$

29.5 Bruchverhalten

Fehler wie Poren, Risse, Einschlüsse oder grosse Körner, die bei der Herstellung entstehen, sind Ausgangspunkt für den Bruch keramischer Werkstoffe.

Schon im linearelastischen Bereich breiten sich Risse aus, ausgehend von den Fehlstellen im Werkstück.

Zur Beschreibung der Rissausbreitung werden zwei Konzepte der Bruchmechanik verwendet.

1) Energiekonzept (G-Konzept)

Energetische Betrachtungen an einem Riss führen zu einer max. zulässigen Spannung

G-Konzept

$$\text{Rissinstabilität bei } \sigma_B = \sqrt{\frac{2E\gamma_{eff}}{\pi a_0}} \quad (29.29)$$

σ_B	Bruchspannung
E	Elastizitäts-Modul
γ_{eff}	Brucharbeit
a_0	Ausgangsrisslänge
π	Geometriefaktor

Die Bruchspannung verhält sich also umgekehrt proportional zur Ausgangsrisslänge. Entsprechend der auftretenden Defektverteilung führt dies zu Materialversagen innerhalb eines oft breiten Spannungsintervalls.

2) Spannungskonzept (K- und R-Konzept)

An der Riss spitze tritt eine Spannungsüberhöhung auf, die sich oft linearelastisch berechnen lässt. Bei einer kritischen Grösse K_{I_c} erfolgt ein Rissfortschritt. K_{I_c} ist eine bruchmechanische Kenngrösse (kritischer Spannungsintensitätsfaktor).

K-Konzept

$$K_{I_c} = Y\sigma_B\sqrt{a_c} \quad (29.30)$$

Der Index beschreibt die Art der Belastung:

- I Normalbeanspruchung
- II Scherbeanspruchung
- III Torsionsbeanspruchung

c steht für kritisch

Y ist ein Geometriefaktor ($= \sqrt{\pi}$ in (Gl. 29.21))

In der Fig. 29.5 wird verdeutlicht, wie Risslänge und Spannung die Instabilität eines Risses beeinflussen.

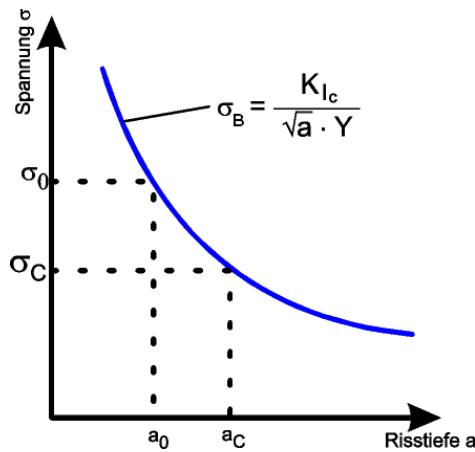


Fig. 29.5: Zusammenhang zwischen Bruchbeanspruchung σ_B und Defektgrösse a

Die Brucharbeit aus Gleichung (Gl. 29.21) wird als Risswiderstand definiert:

R-Konzept

$$R = 2\gamma_{eff} \quad (29.31)$$

Für den ebenen Spannungszustand ergibt sich aus (Gl. 29.21), (Gl. 29.22) und (Gl. 29.23)

$$K_{Ic} = E \cdot R \quad (29.32)$$

Das Risswachstum gemäss dieser Gleichung kann ab dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} nur noch durch eine starke Entlastung verhindert werden (vgl. Fig. 29.6).

Zähe Werkstoffe, aber auch Keramiken wie Al_2O_3 oder umwandlungsverstärkte ZrO_2 zeigen jedoch einen z. T. beachtlichen Anstieg des R-Wertes bei zunehmender Risslänge. Der K_{Ic} -Wert ist damit keine Konstante mehr (vgl. Fig. 29.6). Eine schlagartige Lastreduktion ist hier nicht nötig. In Analogie zur plastischen Verformung von Metallen kann formal von einer "Verfestigung" des Materials im Verlauf der Rissausbreitung gesprochen werden.

Die Erhöhung des Risswiderstandes bei den Ausgangsdefekten ist

z. T. so gross, dass bei höherer Belastung neu entstehende und wachsende Risse letztlich den katastrophalen Bruch verursachen!

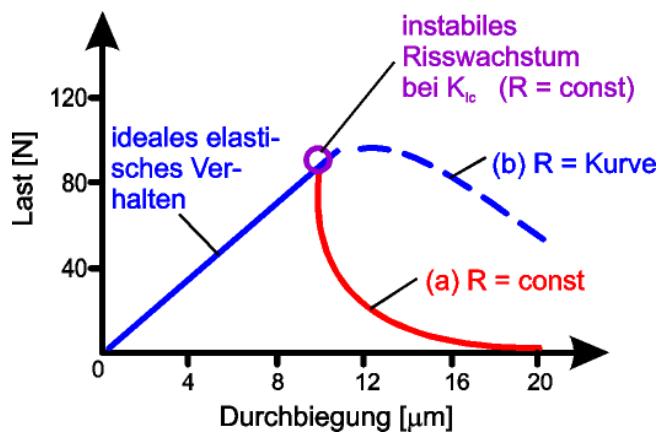


Fig. 29.6: Last-Durchbiegungskurven (3P-B) am Beispiel von: a) ideal spröden Werkstoffen, b) zären Werkstoffen oder bestimmten Keramiken wie Al_2O_3

Umwandlungsverstärktes Zirkonoxid zeigt einen beachtlichen Anstieg des R-Wertes. Entscheidend dafür ist die martensitische Phasenumwandlung von ZrO_2 .

ZrO_2 tetragonal $\Rightarrow 1170^\circ \Rightarrow \text{ZrO}_2$ monoklin

- V- Durch Zugabe von wenig Oxiden der seltenen Erden (MgO , CaO , Y_2O_3 , ClO_2) entsteht das sogenannte teilweise stabilisierte ZrO_2 mit kubischer und monokliner Struktur.
- Vergrösserung durch martensitische Umwandlung** Durch Anlassen bei Temperaturen, bei der die tetragonale Struktur stabil ist, entsteht die Konfiguration einer kubischen Matrix mit einer tetragonalen Ausscheidung, deren anschliessende Umwandlung (in die monokline Modifikation) unterdrückt wird.

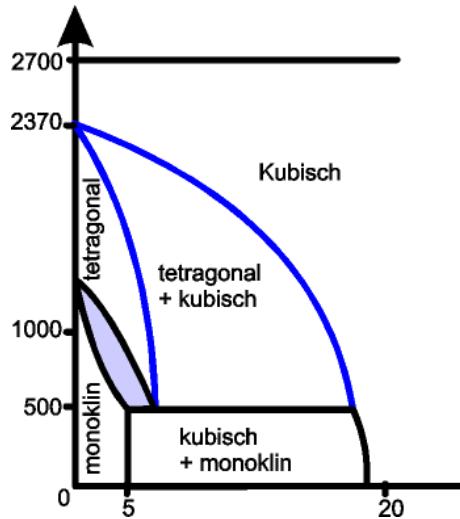


Fig. 29.7: Phasendiagramm des ZrO₂-Y₂O₃ System

Eine martensitische Umwandlung der tetragonalen in die monokline Modifikation ist allerdings möglich, wobei jedoch Energie absorbiert wird. Dies ist der Grund für die hohe Bruchenergie von teilweise stabilisiertem ZrO₂. Unter Belastung entsteht eine **spannungsinduzierte** martensitische Umwandlung. Der K_{Ic}-Wert steigt dadurch von ca. 1.1 (stabiles ZrO₂) auf 10–15 MNm^{-3/2} an, da dem Risswachstum ein grösserer Widerstand entgegengesetzt wird!!

29.6 Langzeitfestigkeit (Lebensdauer unter statischer Last)

Die gemessenen Biegefestigkeiten von keramischen Werkstoffen werden in Kurzzeitversuchen ermittelt. Für den Einsatz als Konstruktionswerkstoff sind jedoch Langzeitwerte nötig.

Keramische Werkstoffe (und Glas) zeigen im Langzeiteinsatz das Phänomen des unterkritischen Risswachstums. Mikroskopische Risse im Gefüge oder an der Oberfläche keramischer Bauteile können sich unter Last vergrössern, bis eine kritische Länge erreicht ist (bei K_{Ic}) und Bruch eintritt! Die Geschwindigkeit der Rissausbreitung ist lastabhängig. Der Bruch kann also auch bei Belastung unterhalb der Kurzzeitfestigkeit σ_B auftreten. Für Glas und viele Keramiken wurden experimentell drei Bereiche der Rissausbreitung gefunden (vgl. Fig. 29.8).

Die unterkritische Risswachstums geschwindigkeit v beträgt (vgl. Fig. 29.8, Bereich I)

**Riss-
ausbreitungs-
parameter**

$$\frac{da}{dt} = \nu = AK_1^n(a, \sigma) \quad (29.33)$$

A, n Rissausbreitungsparameter

Der n-Wert charakterisiert die Neigung zur Ermüdung. Bei grossen Werten (>200) findet praktisch kein unterkritisches Risswachstum statt.

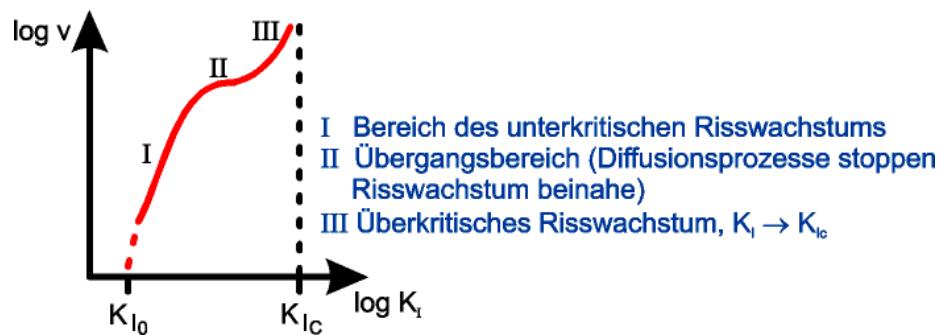


Fig. 29.8: Risswachstum

Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit v steigt mit:

- der Temperatur
- der Belastung
- der Anfangsrisslänge

In der Praxis ist die Kenntnis der Rissausbreitungsgeschwindigkeit v wichtig, damit man abschätzen kann, wann ein Bauteil bei einer bestimmten Belastung σ versagt (Lebensdauer- und Restlebensdauerberechnung). Aus (Gl. 29.25) lässt sich die sogenannte Restlebensdauer berechnen. K_I ist dabei durch die gegebene Belastung σ und die bekannte Anrisslänge a gegeben.

$$K_I = Y\sigma\sqrt{a} < K_{Ic} \quad (29.34)$$

Aus Gl. 29.24 und Gl. 29.25 ergibt sich die Restlebensdauer bei der statischen Belastung σ .

Restlebensdauer

$$\frac{da}{dt} = A(\sigma\sqrt{ay})^n \quad (29.35)$$

$$\frac{da}{dt} = A\sigma^n a^{\frac{n}{2}} y^n \quad (29.36)$$

$$\int_{a_i}^{a_c} A^{-1} a^{\frac{-n}{2}} y^{-n} da = \int_0^t \sigma^n dt \quad (29.37)$$

$$A^{-1}y^{-n} \frac{a^{-\frac{n}{2}+1}}{-\frac{n}{2}+1} \Big|_{a_i}^{a_c} = \sigma^n dt \quad (29.38)$$

$$A^{-1}y^{-n} \frac{2}{n-2} a^{\frac{-n-2}{2}} \Big|_{a_i}^{a_c} = \sigma^n dt \quad (29.39)$$

$$- A^{-1}y^{-n} \frac{2}{n-2} \left(\frac{1}{a_c^{\frac{n-2}{2}}} - \frac{1}{a_i^{\frac{n-2}{2}}} \right) = \sigma^n dt \quad (29.40)$$

$$A^{-1}y^{-n} \frac{2}{n-2} \left(\frac{1}{a_i^{\frac{n-2}{2}}} - \frac{1}{a_c^{\frac{n-2}{2}}} \right) = \sigma^n dt \quad (29.41)$$

$$t_{Rest} = \frac{2}{A \cdot \sigma^n Y^n (n-2)} \cdot \left[a_i^{\frac{2-n}{2}} - a_c^{\frac{2-n}{2}} \right] \quad (29.42)$$

$$\text{mit } a_i = \left[\frac{K_{I_c}}{\sigma_i \cdot Y} \right]^2 \quad \text{Ausgangsrisslänge} \quad (29.43)$$

$$a_c = \left[\frac{K_{I_c}}{\sigma_B \cdot Y} \right]^2 \quad \text{krit. Risslänge} \quad (29.44)$$

Auch hier spielt die Statistik eine wichtige Rolle, womit sich sogenannte Überlebenswahrscheinlichkeits-Belastungs-Diagramme ergeben (Auch SPT-Diagramm genannt für strength-probability-time, vgl. Fig. 29.9).

Steigung = f(m), Die Steigung der Geraden der SPT-Diagramme hängt vom Weibull-Modul m ab, die Spreizung jedoch von n. Für $m \rightarrow \infty$ verlaufen die Geraden senkrecht. Für $n \rightarrow \infty$ geht die Spreizung gegen Null.

Spreizung = f(n) Die Diagramme gelten für statische Belastungsfälle, oft aber auch für dynamische, also zeitlich wechselnde Belastungen, sofern hier keine kurzfristigen Spannungsspitzen auftreten, die über der kritischen Kurzzeitbruchspannung liegen.

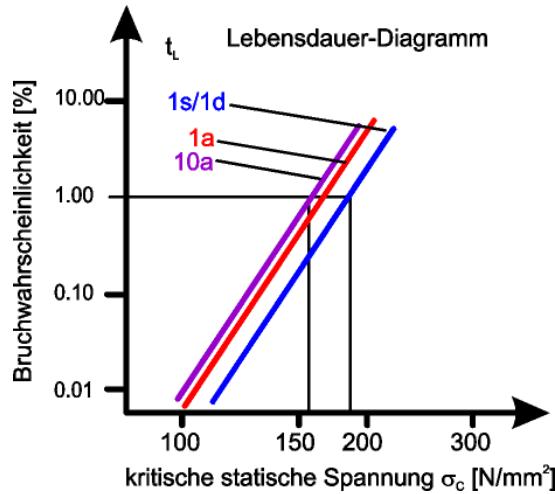


Fig. 29.9: Lebensdauerdiagramm von SiC bei 23°C

29.7 Lebensdauer unter dynamischer Last

Betrachtet man eine dynamische Belastung als Überlagerung einer statischen (σ_m) und einer periodischen Spannung $\sigma_a = \sigma_0 \cdot f(t)$ (Fig. 29.10), so ergibt sich die Zeit bis zum Bruch eines Bauteils aus der Anzahl der Bruchlastwechselspiele N_B und der Periodendauer T zu $t_{BZ} = N_B \cdot T$.

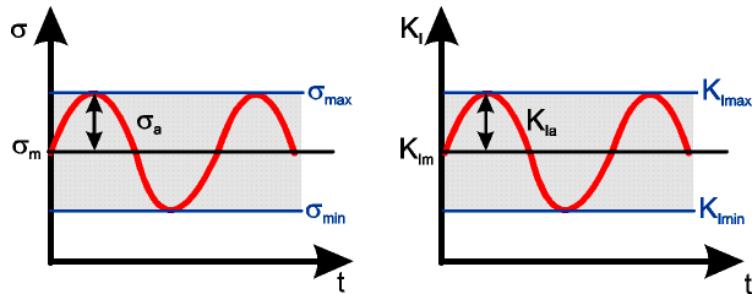


Fig. 29.10: Verlauf der Spannung und der Spannungsintensität bei dynamischer Belastung

Ersetzt man in der statischen Gleichung (Gl.29.34) auf der rechten Seite die konstante Spannung σ durch eine zeitvariable Grösse $\sigma(t)$, so erhält man:

$$\int_0^{t_B} \sigma_{(t)}^n dt = \frac{2}{A \cdot Y^n \cdot (n-2)} \cdot \left[a_i^{\frac{2-n}{2}} - a_c^{\frac{2-n}{2}} \right] \quad (29.45)$$

Formt man diese Gleichung um, indem man die Risslänge a_i durch die Bruchzähigkeit K_{Ic} und die Riesspannung beim schnellen Bruch σ_c , d.h.

$$a_i = \left(\frac{K_{I_c}}{\sigma_C \cdot Y} \right)^2 \quad (29.46)$$

ersetzt, so erhält man aus (Gl. 29.35)

$$\int_0^{t_B} \sigma_{(t)}^n dt = \frac{2}{A \cdot Y^2 \cdot (n-2)} \cdot K_{I_c}^{(2-n)} \cdot \sigma_C^{(n-2)} \cdot \left[1 - \left(\frac{a_i}{a_c} \right)^{\frac{n-2}{n}} \right] \quad (29.47)$$

Da aber bei keramischen Werkstoffen a_i nur geringfügig kleiner als a_c ist, ist der Ausdruck

$$\left(\frac{a_i}{a_c} \right)^{\frac{n-2}{n}} \quad (29.48)$$

vernachlässigbar klein gegenüber dem Wert 1, und das Integral von (Gl. 29.36) reduziert sich zu:

$$\int_0^{t_B} \sigma_{(t)}^n dt = \frac{2}{A \cdot Y^2 \cdot (n-2)} \cdot K_{I_c}^{(2-n)} \cdot \sigma_C^{(n-2)} \quad (29.49)$$

Da bei einer statischen Belastung $\sigma(t) = \sigma_B$ ist, ergibt (Gl. 29.37) für die statische Lebensdauer analog zu (Gl. 29.34)

$$t_B = \frac{2}{A \cdot Y^2 \cdot (n-2)} \cdot K_{I_c}^{(2-n)} \cdot \sigma_C^{(n-2)} \cdot \sigma_B^{-n} \quad (29.50)$$

Für die Berechnung der Lebensdauer bei einer zyklischen Belastung wird in (Gl. 29.38) die zeitabhängige Spannung durch

$$\sigma(t) = \sigma_m + \sigma_a(t) \quad (29.51)$$

ersetzt und nach der Zeit aufgelöst. Dies ergibt für die zyklische Lebensdauer

$$t_B = \frac{2}{A \cdot Y^2 \cdot (n-2)} \cdot K_{I_c}^{(2-n)} \cdot \sigma_C^{(n-2)} \cdot \sigma_B^{-n} \left[\frac{1}{T} \int_0^T \left[1 + \frac{\sigma_a \cdot f(T)}{\sigma_m} \right] dt \right]^{-1}$$

wobei der Integraleausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (Gl. 29.39), der sich über eine Periodendauer T erstreckt, für beliebige Verläufe numerisch berechnet werden kann.

29.8 Kriechen

Metallische Werkstoffe und Kunststoffe beginnen sich unter konstanter Last bei Langzeitbeanspruchung plastisch zu verformen, man sagt, sie beginnen zu kriechen.

Kriechvorgänge erfolgen verstärkt bei erhöhten Temperaturen. Konstruktionskeramiken zeigen i. A. erst ab ca. 1000 °C eine beachtenswerte Kriechneigung (Fehlen einer plastischen Verformung). Polycristalline Keramiken mit einem Anteil an Glasphase kriechen früher. Ähnlich wie beim unterkritischen Risswachstum kann man beim Kriechen 3 Stadien unterscheiden (Fig. 29.11).

Versetzungsgleiten

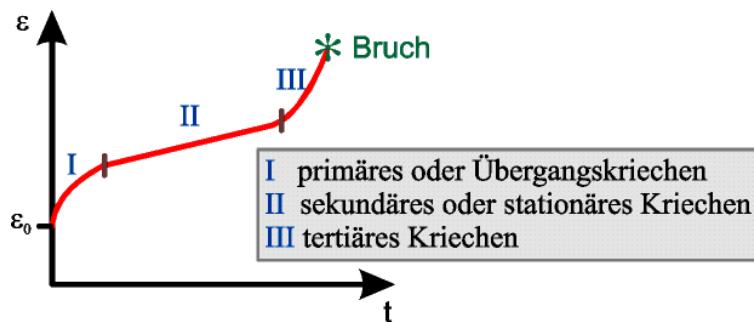


Fig. 29.11: Schematische Darstellung der Kriechkurve (ϵ_0 : elastische Dehnung)

Der Kriechprozess wird durch verschiedene Mechanismen ermöglicht:

**Korngrenzen-
gleiten**

- plastisches Fließen durch Versetzungsbewegungen. 5 unabhängige Gleitsysteme sind notwendig, was bei hohen Temperaturen z. T. gegeben ist (vgl. Tab. 29.2)
- Diffusion durch das Gitter. An Orten mit Zugspannungen entstehen Leerstellen, wohin Teilchen von Orten mit Druckspannungen diffundieren.
- Diffusion entlang von Korngrenzen
- Korngrenzengleiten, wird durch Diffusion und gelegentlich durch viskoses Fließen ermöglicht.

Kristallsystem (Gittertyp)	Verbindung	Anz. unabhängige Gleitsysteme mehre	
		niedrige Temp.	hohe Temp.
kubisch (NaCl)	MgO, LiF	2	5
kubisch (CaF ₂)	ThO ₂ , UO ₂	3	5
kubisch (metallisch)	Ag, Au, Cu	5	5
tetragonal (TiO ₂)	TiO ₂	-	4
hexagonal	Al ₂ O ₃ , BeO, SiO ₂	-	2

Tab. 29.2: Anzahl unabhängiger Gleitsysteme in einigen Werkstoffen

Für kleine F_i -Werte kann man schreiben

$$\ln(1 - F_i) \approx -F_i \quad (29.52)$$

$$\ln(1 - F_i) = \sum_{i=1}^n -F_i \quad (29.53)$$

Kap. 30 Keramische Werkstoffe – Physikalische Eigenschaften

In der Elektrotechnik werden heute viele keramische Werkstoffe eingesetzt. Sie können dabei verschiedenste hervorragende elektrische Eigenschaften aufweisen. So werden Keramiken z. B. als Halb- oder Supraleiter, als Isolator, als ferroelektrische oder -magnetische, oder als dielektrische Materialien eingesetzt.

30.0 Lernziel

1. Vergleich von Ionen- und Elektronenleitung
2. Zusammenhang zwischen hoher Sprungtemperatur und Keramikstruktur
3. Diskussion der Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität
4. Berechnung des Temperaturschockverhaltens

30.1 Leitfähigkeit

Keramische Werkstoffe: Die elektrische Leitfähigkeit von keramischen Werkstoffen ist i. a. viel geringer als bei Metallen.

Halbleiter oder Isolatoren Die keramischen Werkstoffe gehören in die Gruppen der Isolatoren oder Halbleiter (Fig. 30.1).

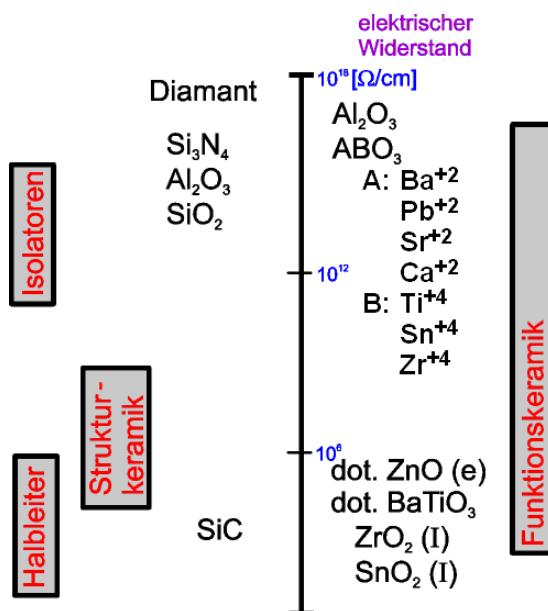
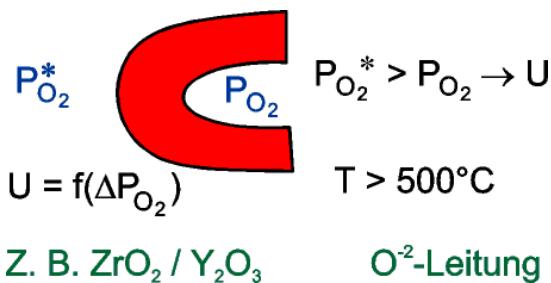
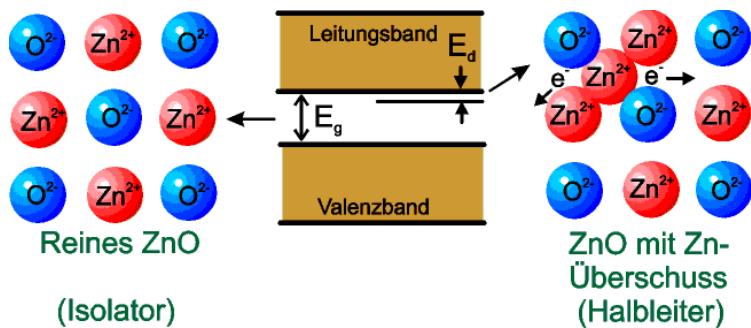


Fig. 30.1: Elektrischer Widerstand

Ionenleitung:
elektr. Leitfähigkeit ~ **Selbst-diffusions-koeffizient** Der Grund für die geringere Leitfähigkeit keramischer Werkstoffe liegt darin, dass für die Leitfähigkeit Ionen verantwortlich sind und freie Elektronen (wie bei der "metallischen" Leitung) meist nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die elektrische Leitfähigkeit ist somit proportional zum Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger (Ionen)(Fig. 30.2). Sie steigt deshalb mit zunehmender Temperatur an. (Im Unterschied zu metallischen Werkstoffen!).

**Fig. 30.2: O^{2-} Leitung****Elektronen-Leitung:**

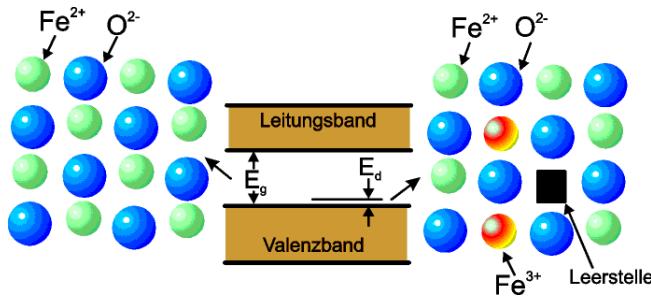
Insbesondere bei Oxidkeramiken, generell jedoch bei erhöhten Temperaturen ($\geq 1000^\circ\text{C}$) macht sich die elektronische Leitfähigkeit bemerkbar. Bei Oxidkeramiken kann sie dadurch entstehen, dass sich rein aufgrund der Wechselwirkung des Gitters mit der Umgebung sogenannte Überschuss- resp. Defektelektronen bilden (fehlende negative Ladungen, = fehlende Elektronen) (Fig. 30.3 und 30.4).

n-Leitung**Fig. 30.3: n-Defektleitung**

Dotieren: Einbringen von Fremdatomen

Donatoren: Schaffung von Energieniveaus nahe am Leitungsband

Akzeptor: Schaffung von Energieniveaus nahe dem Valenzband: Lochleitung

p-Leitung**Fig. 30.4:** p-Defektleitung**Thermistoren (Kalt- und Warmleitung):**

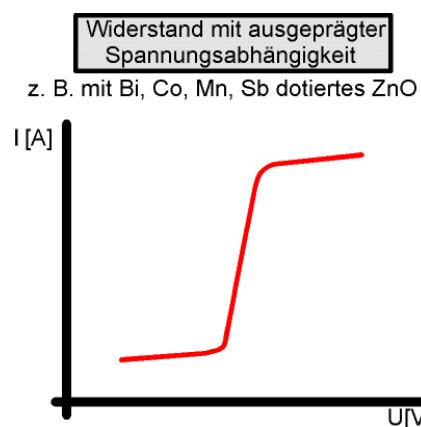
Thermistoren Es gibt spezielle Keramiken, die in einem schmalen Temperaturintervall einen starken Anstieg des Widerstandes zeigen, sogenannte Kaltleiter oder Widerstandswerkstoffe mit positivem Temperaturkoeffizient (PTC-Widerstand¹). Daneben gibt es Keramiken mit negativem Temperaturkoeffizient (NTC²) - auch Heissleiter genannt - deren spezifischer Widerstand recht stark mit steigender Temperatur abfällt. Solche Werkstoffe werden als Thermistoren bezeichnet.

¹ Positive temperature coefficient

² Negative temperature coefficient

Varistoren (Nichtlineare Leitfähigkeit):

Varistoren Verschiedene keramische Werkstoffe sind sogenannte Varistoren, welche sich durch einen spannungsabhängigen Widerstand mit nicht-linearer Strom- Spannungskennlinie auszeichnen. Die Nichtlinearität beruht auf Potentialbarrieren bei den Korgrenzen. Der Widerstand R ergibt sich als Funktion der Spannung $R(U) = \frac{dU}{dI}$ (Fig. 30.5).

**Fig. 30.5:** Varistoren**Supraleitung:**

In letzter Zeit machen oxidkeramische Supraleiter viel von sich re-

den. Von Supraleitung spricht man, wenn der elektrische Widerstand eines Werkstoffes schlagartig verschwindet, sobald er auf eine ausreichend tiefe Temperatur abgekühlt wird (Sprungtemperatur).

Allen diesen Supraleitern ist etwas gemeinsam: sie besitzen eine Perowskitstruktur. Je nach Zusammensetzung sind dabei verschiedene Gitterplätze nicht besetzt (so z. B. bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, wo sich Cu-Oktaederschichten mit Y und mit Ba-Schichten abwechseln)(Fig. 30.6).

Barium-Lanthan-Kupferoxid Der Grund für die aussergewöhnlich hohen Sprungtemperaturen scheint mit dieser speziellen Struktur zusammenzuhängen. Die Supraleitung erfolgt vor allem entlang der Cu-O-Schichten, was zu einer ausgeprägten Anisotropie führt. Bei polykristallinem Material unterbrechen die Korngrenzen die stromführenden Ebenen. Damit die Supraleitung trotzdem erhalten bleibt, ist es äusserst wichtig, dass die Korngrenzen möglichst sauber sind, d. h. dass möglichst kein nichtsupraleitender Film an den Korngrenzen liegt.

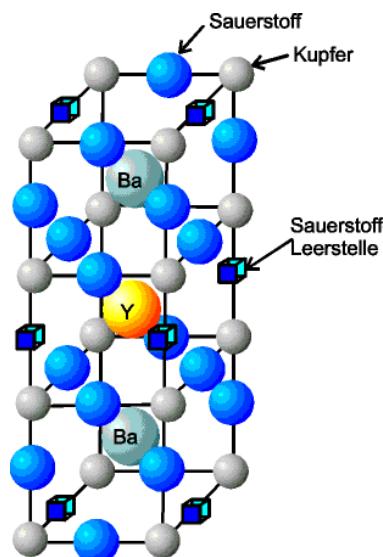


Fig. 30.6: Supraleitende Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

30.2 Dielektrische Eigenschaften

Die meisten kristallinen keramischen Werkstoffe besitzen hohe bis sehr hohe dielektrische Konstanten, die von der Ausrichtung (Polarisation) von elektrischen Dipolen herrühren. Der überwiegende Mechanismus hierfür ist die Ionenpolarisation.

Jede Einheitszelle ist ein elektrischer Dipol, wenn sich die Kristallzentren der positiven und der negativen Ionen nicht entsprechen, was bei den meisten Kristallsystemen von keramischen Werkstoff-

fen der Fall ist (nichtzentrosymmetrische Kristallklassen). In diesen Werkstoffen kann

- Piezoelektrizität
- Pyroelektrizität
- Ferroelektrizität

aufreten.

Piezoelektrizität:

Die Piezoelektrizität beruht darauf, dass bei mechanischem Zug oder Druck in Richtung der polaren Achse entgegengesetzte Ladungen an den Oberflächen des Kristalles auftreten (Fig. 30.7). Umgekehrt stellt man in einem elektrischen Feld eine Dehnung oder Stauchung der Kristalle fest.

Piezoeffekt

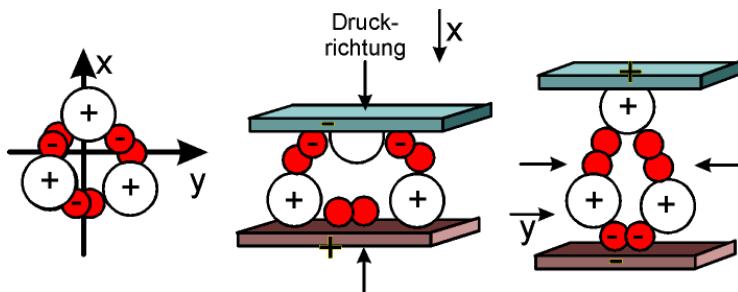
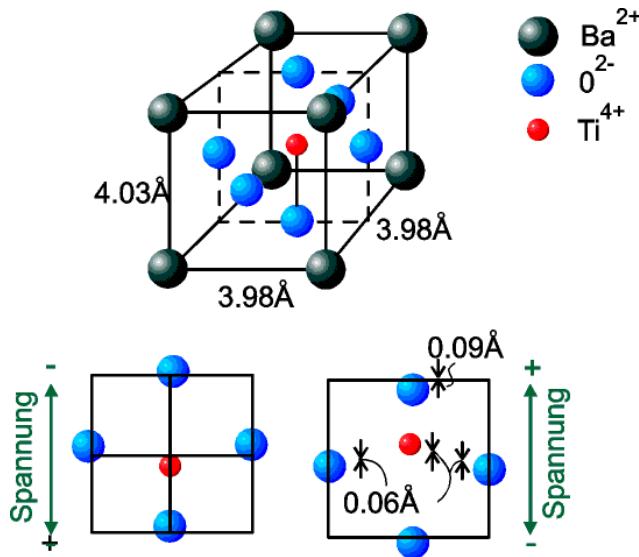


Fig. 30.7: Piezoeffekt von SiO_2

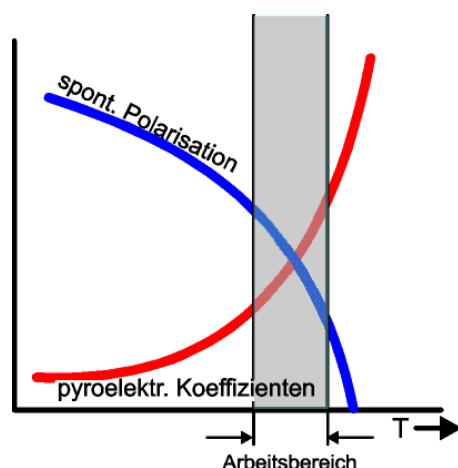
BaTiO₃ Bariumtitanat ($BaTiO_3$) ist eine kristalline keramische Substanz mit bei Raumtemperatur asymmetrischer Kristallstruktur (Fig. 30.8). Die leichte Verschiebung des Ti-Ions aus dem Zentrum der Elementarzelle und der O-Ionen in entgegengesetzter Richtung aus ihren flächenzentrierten Positionen haben zur Folge, dass der Kristall tetragonale Struktur erhält und permanent polarisiert ist. In einem elektrischen Wechselfeld schwingen die Ti-Ionen entsprechend der Feldänderung zwischen diesen beiden Positionen hin und her. Die Polarisierung von Bariumtitanat ist stark anisotrop.

**Fig. 30.8:** Bariumtitanat**Pyroelektrizität:**

Gewisse Kristalle zeigen (abhängig von der Symmetrie) in bestimmte Richtungen eine spontane Polarisation. Diese ist i. A. nicht nach außen gerichtet, da Ladungen aus der Umgebung zum Kristall fliessen und da sich Domänen bilden, womit das Dipolmoment kompensiert wird. Die Ladungsschwerpunkte verschieben sich nun jedoch, wenn der Körper erwärmt wird und sich dabei in den verschiedenen Richtungen ungleichmäßig ausdehnt. Die spontane Polarisation ist somit temperaturabhängig. Unter dem pyroelektrischen Effekt versteht man die Änderung der spontanen Polarisation mit der Temperatur.

Pyroelektrische Werkstoffe sind stets auch piezoelektrisch.

**Pyro-
elektrische
Werkstoffe
sind piezo-
elektrisch**

**Fig. 30.9:** Pyroelektrischer Effekt

Ferroelektrika: Alle pyroelektrischen Kristalle, bei denen sich die spontane Polarisation durch Anlegen eines äusseren elektrischen Feldes umkehren lässt, heissen Ferroelektrika (Fig. 30.10). Ferroelektrika sind Kristalle mit grossen ϵ_r -Werten und permanentem Dipolmoment. Die Ferroelektrizität wird verursacht durch Domänen mit einheitlicher Polarisation.

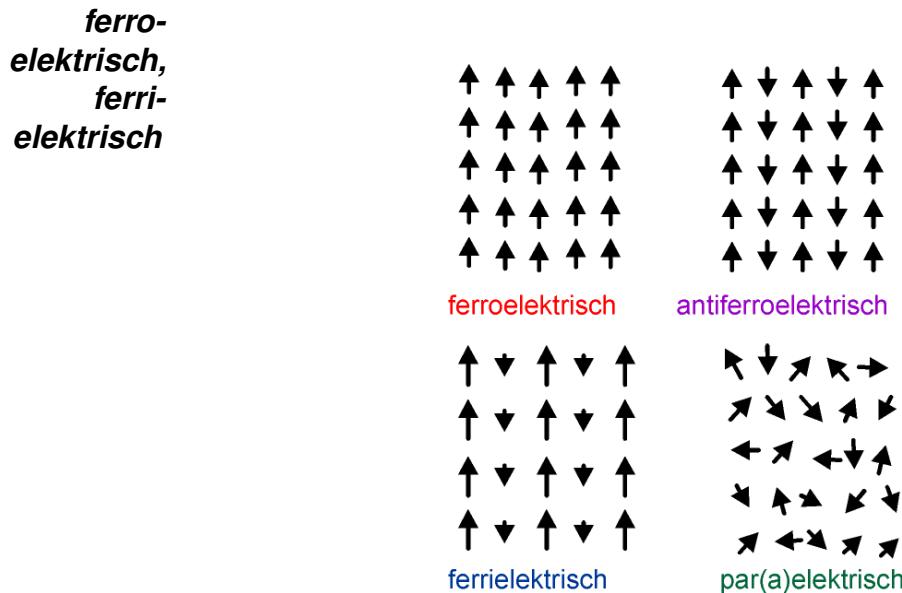


Fig. 30.10: Ferroelektrizität

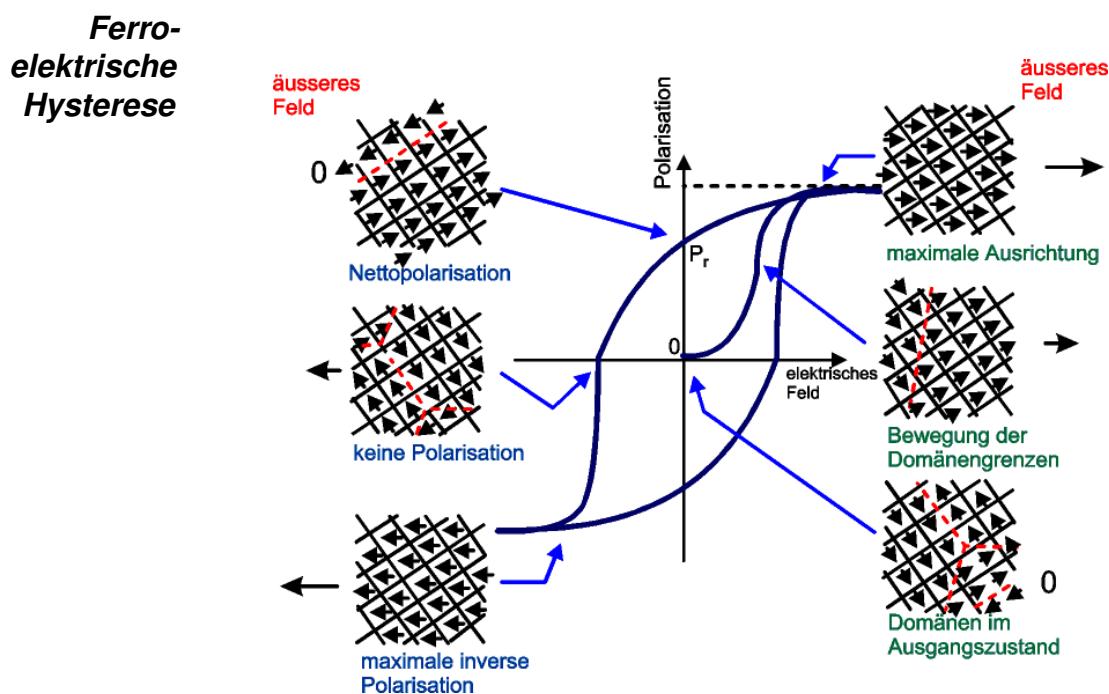


Fig. 30.11: Ferroelektrische Hysterese

Ferroelektrische Werkstoffe zeigen eine Hystereseschleife (vgl. Fig. 30.11). Die Ausrichtung der Dipole erfolgt mit zunehmendem äusseren elektrischen Feld. Bei Abschaltung desselben bleibt eine Nettopolarisation in Richtung des ursprünglichen Feldes übrig (Remanenzpolarisation P_r). Wird ein entgegengesetztes Feld (Koerzitivfeld) angelegt, so wird die Polarisation umgekehrt.

Piezo-, Pyro- sowie Ferroelektrika haben grosse Bedeutung in der Messtechnik erlangt (präzise Kraftmessung, Messung von Wärmestrahlung, Nachrichten- und Hochfrequenztechnik, Sensoren....).

Die dielektrischen Eigenschaften von piezoelektrischen, besonders aber von ferroelektrischen Kristallen führen unter gewissen Bedingungen zu elektrooptischen Eigenschaften, weshalb sich solche Werkstoffe als elektrische Lichtfilter (Elimination einer Lichtfrequenz) hervorragend eignen.

30.3 Magnetische Eigenschaften

Alle Substanzen, die aus Ionen aufgebaut sind, deren Elektronenzahl gerade ist, und die paarweise angeordnet sind, sind diamagnetisch. Dies gilt insbesondere für Ionen mit vollen Elektronenschalen (Edelgascharakter), wie z. B. Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , O^{2-} . Die meisten keramischen Produkte sind demzufolge *diamagnetisch*.

Ionen mit Elektronenniveaus, die nur von einem Elektron besetzt sind, zeigen in einem magnetischen Feld eine Ausrichtung der freien magnetischen Momente und sind daher paramagnetisch. Man findet sie unter den Übergangselementen, die nicht voll besetzte innere Schalen haben (z. B. Cu^+ mit 1e^- , Ni^{2+} mit 2e^- , Co^{2+} und Cr^{3+} mit je 3e^- , Fe^{2+} mit 4e^- und Fe^{3+} , Mn^{2+} mit je 5e^-).

Ferrimagnetismus In bestimmten Strukturen mit unterschiedlichen Kationen-Positionen tritt Ferrimagnetismus auf, der dem Ferromagnetismus ähnlich ist, der aber praktisch einen unkomponierten Antiferromagnetismus mit antiparallelen Spinkräften von unterschiedlichem Betrag darstellt. Die Ursache der Nichtkompensation liegt im unsymmetrischen Gitteraufbau mit Untergittern, in denen die verschiedenen Spinkopplungen Differenzmomente zur Folge haben.

Dipole auf Tetraederplätzen orientieren sich entgegen der äusseren Feldrichtung, Dipole auf Oktaederplätzen dagegen nehmen die Richtung des Feldes an und verstärken somit seine Wirkung (Fig. 30.12).

Spinell- struktur

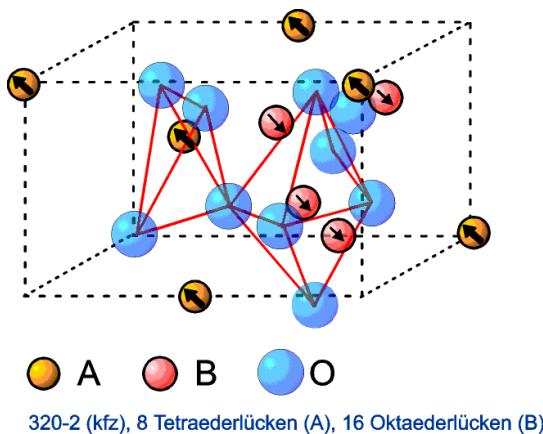


Fig. 30.12: Spinellstruktur

30.4 Thermische Eigenschaften

Schmelzpunkt/Wärmeausdehnung

Die meisten keramischen Werkstoffe weisen hohe Schmelzpunkte auf. Sie sind die Folge von starken Bindungen; kovalent gebundene Materialien haben demnach die höchsten Schmelzpunkte.

Die Wärmeausdehnung von Materialien ergibt sich aufgrund von Atomschwingungen. Die Amplituden der Schwingungen nehmen mit der Temperatur zu, wodurch sich die Körper ausdehnen. Die Stärke der Schwingungen hängt im weiteren von der Bindungsstärke und damit vom Schmelzpunkt ab. Bei keramischen Werkstoffen sind daher kleine Wärmeausdehnungskoeffizienten zu erwarten.

Die Anisotropie der Kristallsysteme spielt eine wichtige Rolle. Bei polykristallinen Strukturen genügt es jedoch, einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zu ermitteln.

Bei Einkristallen ergeben sich oft stark unterschiedliche Werte, abhängig von der kristallographischen Richtung. Bei Graphit, einem Schichtkristall, sind die Unterschiede sehr gross. In den Schichten sind starke kovalente Bindungen vorhanden, zwischen den Schichten jedoch nur schwache Van der Waals-Bindungen.

In Tab. 30.1 sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten einiger anisotroper Keramiken zusammengestellt. Durch die Wärmebewegung ändern sich die Bindungswinkel (z.B. Si-O-Si). In verschiedenen Kristallsystemen verkleinern sich dadurch in einer Richtung die Gitterkonstanten, was zu negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten führt. Werden solche Materialien (z.B. $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) polykristallin hergestellt, so kann der mittlere Ausdehnungskoeffizient sehr klein sein

(vgl. Tab. 30.1). Anisotrope Keramiken weisen ausserordentlich gute Temperaturschockbeständigkeit auf.

Material	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient	
	rechtwinklig zur C-Achse [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	parallel zur C-Achse [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]
Graphit	1.0	27.0
Al_2TiO_5 (Aluminium-Titanat)	-2.6	11.5
CaCO_3 (Calcit)	-6.0	25.0
Al_2O_3	8.3	9.0
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullit)	4.5	5.7
TiO_2	6.8	8.3
ZrSiO_4	3.7	6.2
SiO_2 (Quarz)	14.0	9.0
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (β -Spodumen)	6.5	-2
LiAlSiO_4 (Eukryptit)	8.2	-17.6

Tab. 30.1: Ausdehnungskoeffizienten einiger anisotroper Keramiken

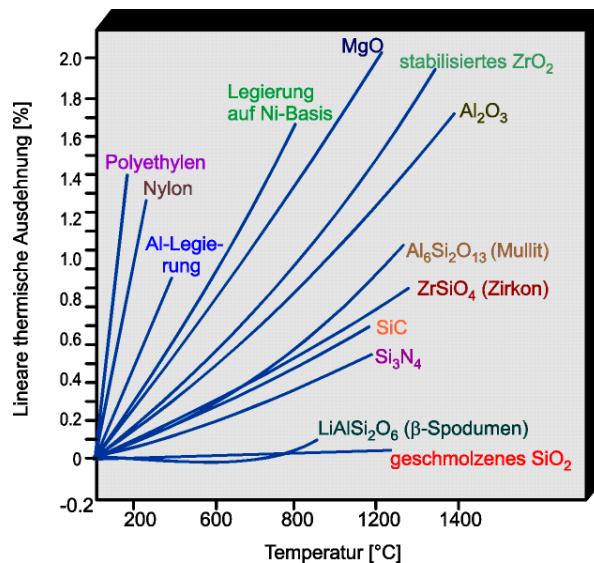


Fig. 30.13: Ausdehnungskoeffizienten von einigen polykristallinen Keramiken, Kunststoffen und Metallen

Wärmebeständigkeit

Keramische Werkstoffe eignen sich vorzüglich als feuerfeste Werkstoffe. Sie sind wegen des hohen Schmelzpunktes (starke Bindungen) bis zu hohen Temperaturen mechanisch sehr stabil (Elastizitätsmodul fällt nur gering ab). Ihr Ausdehnungskoeffizient ist klein und die chemische Beständigkeit ist auch bei hohen Temperaturen noch ausgezeichnet, womit zwei weitere Anforderungen an feuerfeste Stoffe erfüllt sind.

Temperaturschockverhalten

Es entspricht einer allgemeinen Erfahrung, dass keramische Werkstoffe nur eine begrenzte Fähigkeit haben, schroffen Temperaturänderungen zu widerstehen. Sie können ohne äußere mechanische Einwirkung brechen. Thermische Spannungen entstehen in Keramiken aus unterschiedlichen Gründen:

1. thermische Ausdehnung ist nicht möglich (z. B. konstruktiv bedingt)
 2. Wärmeleitfähigkeit ist ungenügend, es entsteht über dem Materialquerschnitt ein Temperaturgradient
 3. mehrere Phasen mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten behindern sich gegenseitig
- Für 1) berechnet sich die thermische Spannung mit der Ausgangstemperatur T_0 , der Endtemperatur T und mit dem E-Modul:

$$\sigma_{th} = \alpha \cdot E(T - T_0) \quad (30.1)$$

- Für 2) folgt mit der Annahme, dass die Oberfläche auf die Temperatur T gebracht wird und das Innere seine ursprüngliche Temperatur T_0 aufweist:

$$\sigma_{th} = \frac{\alpha \cdot E}{1 - \mu} (T_0 - T) \quad (30.2)$$

$(1 - \mu)$...abhängig von der Geometrie

Es lässt sich nun der maximal erträgliche Temperaturunterschied errechnen, bei dem Bruch eintritt:

$$\Delta T_{max} = \frac{\sigma_B(1 - \mu)}{\alpha E} \equiv R \quad (30.3)$$

Der Wärmespannungsparameter R ist eine Materialkonstante, die ein Mass für den Widerstand gegen Rissentstehung durch thermische

Belastung darstellt.

Der R-Wert kann bloss eine Hilfsgrösse sein, es spielen immer weitere Faktoren wie die Wärmeleitfähigkeit λ , der Wärmeübergang α sowie die Bruchzähigkeit K_{I_c} eine Rolle. Liegen λ und K_{I_c} höher sowie α tiefer, so verkleinert sich der Temperaturgradient resp. die kritische Risslänge kann bei gleichen Bedingungen grösser werden.

- Für 3) lassen sich die Spannungen ebenfalls berechnen. Sie sind von der Geometrie und den einzelnen Ausdehnungskoeffizienten abhängig und müssen deshalb bei der Konstruktion bestimmt werden.

Thermo- ermüdung	Werden keramische Werkstoffe mehrmals einem Temperaturschock (unterhalb der Versagensgrenze) ausgesetzt, so findet dadurch ein unterkritisches Risswachstum statt, bis die krit. Rissgrösse erreicht ist (Thermoermüdung). Jeder zusätzliche Thermoschock vermindert die Temperaturdifferenz, bei der Bruch eintritt. Die Grösse des Temperaturschockes bei der Thermoermüdung kann wie folgt beschrieben werden:
-----------------------------	--

$$\frac{M}{M'} = \left(\frac{\Delta T'_M}{\Delta T_M} \right)^n \quad \text{wobei } M, M' \text{ Anzahl der Thermozyklen} \quad (30.4)$$

Eine Platte aus Al_2O_3 -Keramik wird schlagartig erwärmt. Dabei ist die Wärmeleitfähigkeit ungenügend. Die Bruchspannung beträgt $\sigma_B = 350 \text{ MN/m}^2$.

Im Weiteren ist $\alpha = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $E = 4.1 \cdot 10^5 \text{ MN/m}^2$

$$(1 - \mu) = 0.77 \quad (30.5)$$

Wie gross darf der maximale Temperatursprung sein?

$$\Delta T_{max} = \frac{\sigma_B(1 - \mu)}{\alpha E} = \frac{350 \cdot 0.77}{6.9 \cdot 10^{-6} \cdot 4.1 \cdot 10^5} \text{ K} = 95.26 \text{ K} \quad (30.6)$$

30.5 Chemische Eigenschaften

Die Widerstandsfähigkeit gegen chemisch aggressive Medien ist zu einem grossen Teil eine Funktion der Bindungsstärke der Atome resp. Ionen. Dazu spielen die grosse thermodynamische Stabilität und die kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten der wichtigsten keramischen Phasenbestandteile eine wichtige Rolle.

Keramiken mit schwachen ionischen Bindungen haben eine relativ

kleine chemische Beständigkeit. So löst sich z. B. bekanntlich NaCl schon im Wasser auf und CaCO₃ (Kalk) in schwachen Säuren.

Keramiken mit starken Ionen- oder kovalenten Bindungen dagegen sind meist sehr beständig gegen Chemikalien aller Art. Al₂O₃ und ZrSiO₄ (Korund und Zirkon) sind stabil genug, dass sie als Schmelztiegelmaterial für Metalle und Legierungen bis zu Temperaturen von 1200°C eingesetzt werden können! Ebenso werden Si₃N₄ und Si₂ON₄ in Kontakt mit flüssigem Metall eingesetzt, ohne dass massgebliche Reaktionen stattfinden. Keramiken auf Al-, Mg-, Cr- und Zr-Basis sind heute als Feuerfestmaterialien für verschiedene Metallveredelungsprozesse und für die Glasherstellung unersetztlich.