

Versuchsanleitung

Mechanische und magnetische Untersuchung  
der Aushärtung  
einer Kupfer-Kobalt-Legierung

im Rahmen des

Metallphysikalischen Praktikums



## Überblick

In diesem Versuch wird das Ausscheidungsverhalten einer CuCo-Legierung bei isothermer Auslagerung untersucht.

Zu Ausscheidungen kommt es, wenn man eine Legierung, die bei hohen Temperaturen einen homogenen Mischkristall bildet, abkühlt und die an der Legierung beteiligten Phasen beginnen, sich zu entmischen. Dabei verändert der Stoff seine physikalischen Eigenschaften, wie z.B. seine Leitfähigkeit, seine Fähigkeit zur Supraleitung, seine mechanische und magnetische Härte usw.

Deshalb ist es möglich, das Ausscheidungsverhalten über die

1. Mechanische Härte (Vickershärtemessung)
2. Magnetische Härte (Koerzitivkraftmessung)

zu verfolgen. Diese beiden Methoden werden hier angewandt.

Zur Untersuchung der mechanischen Ausscheidungshärtung einer CuCo-Legierung unter gleichzeitiger Beobachtung der Auswirkungen dieser Vorgänge auf magnetische Eigenschaften verwendet man Proben aus  $\beta$ -Mischkristall (in unserem Fall: 2,5-gew% Co).

Durch die Homogenisierung bei 1000°C im  $\beta$ -Bereich erhält man einen homogenen  $\beta$ -Mischkristall. Bei einer Absenkung der Temperatur erreicht man bei 900° C das Zweiphasengebiet „koex.  $\alpha+\beta$ “. Lagert man die Probe bei 800° C aus, entmischt sich die Legierung in eine Co-reiche  $\alpha$ -Phase und eine Cu-reiche  $\beta$ -Phase (vgl. Abbildung 1):

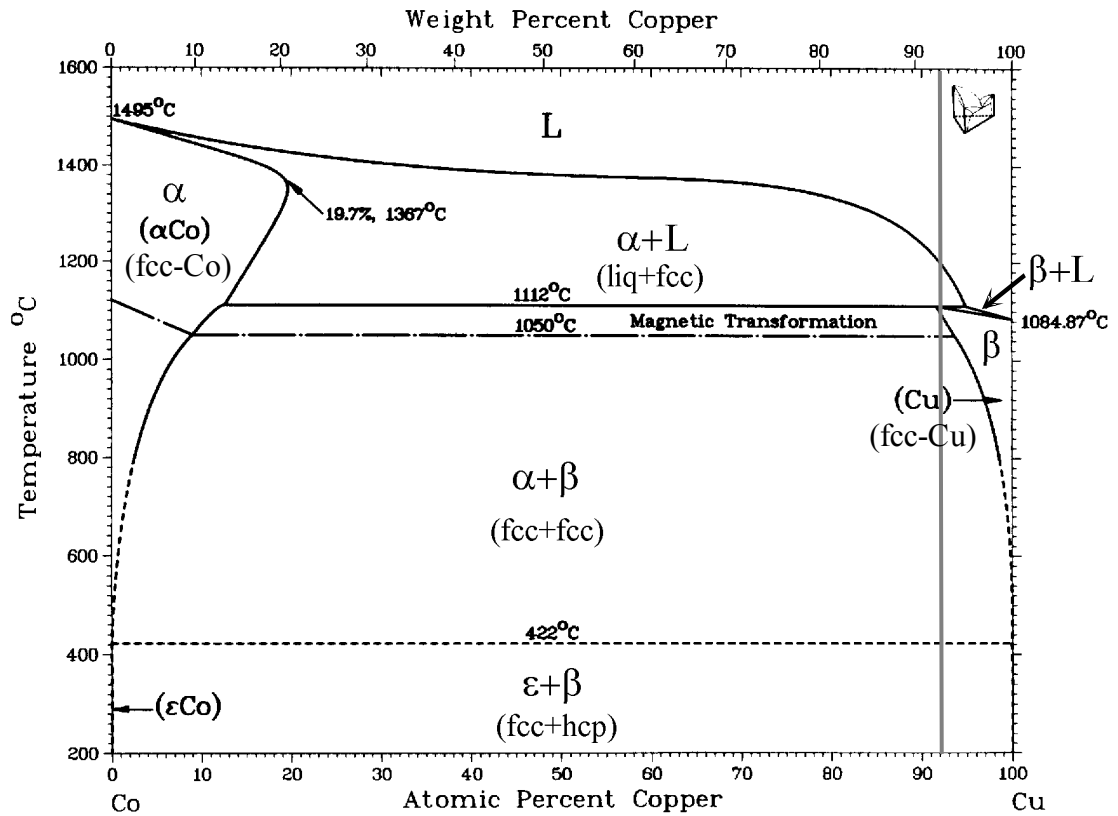


Abbildung 1: Phasendiagramm von Co-Cu

Die gebildeten Ausscheidungskeime (Keimradius  $r$ ) wachsen mit längerer Auslagerungszeit  $t$ :

$$r \propto \sqrt{t}$$

Das Wachsen der Keime geht fließend in den Umlösungsprozeß über, bei dem sich große Teilchen auf Kosten kleinerer vergrößern (Ostwaldreifung):

$$r \propto t^{\frac{1}{3}}$$

## 1. Mechanische Härte

Durch die Härteprüfung wird in der Probe eine Versetzungswanderung ausgelöst. Kommt eine Versetzung in die Nähe eines Hindernisses (Ausscheidungsteilchen), so wechselwirkt sie auf verschiedene Weise mit ihm. Faßt man diese Wechselwirkungsmechanismen in der Theorie von Fleischer zusammen, so gilt für die Fließspannung  $\tau$ :

$$\tau \propto \sqrt{r}$$

Wobei vor allem der Unterschied der Stapelfehlerenergie und durch die Kohärenz der Ausscheidungen in CuCo der Schneidprozeß (Versetzen scheren die Teilchen ab) von Bedeutung ist.

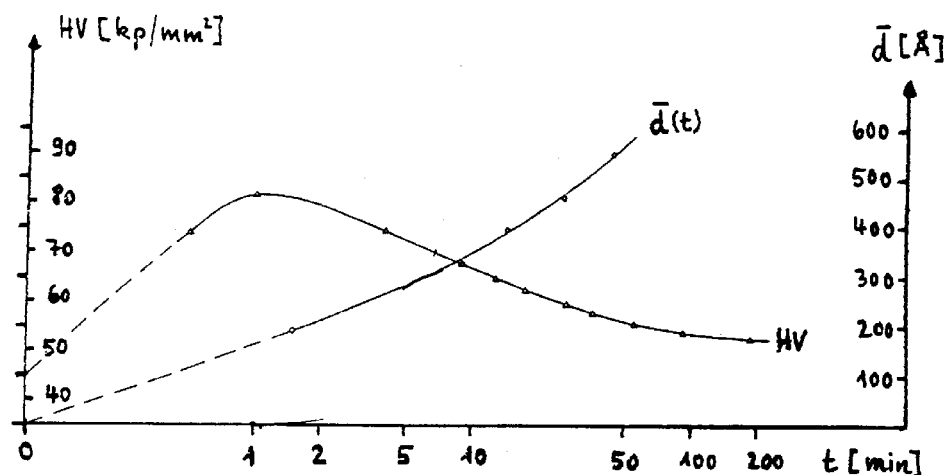
Die Fließspannung und damit die Härte nimmt also mit wachsendem Radius der ausgeschiedenen Teilchen zu.

Überschreitet bei längerer Auslagerungszeit der Abstand der Ausscheidungsteilchen eine bestimmte Grenze, so setzt der energetisch günstigere Orowan-Prozeß (Versetzen umgehen Ausscheidungen und lassen Versetzungsringe zurück) ein, wobei für die Fließspannung folgende Beziehung gilt:

$$\tau \propto \frac{1}{r}$$

Die Härte des Materials sinkt jetzt mit weiter wachsendem Radius der Teilchen.

Insgesamt läuft damit die Härte über ein Maximum und es gibt sich folgender Verlauf der Härte über die Auslagerungszeit (vgl. Abbildung 2):



Vickershärte HV, Mittlerer Teilchendurchmesser  $\bar{d}(t)$  als Funktion der Auslagerungszeit  $t$  für eine Co (3,1at%) - Cu (96,9at%) -Legierung bei einer Auslagerungstemperatur von 800° C.

Faßt man die Proportionalitäten von Teilchenwachstum und von Fleischers Theorie zusammen, so gilt für die Fließspannung zu Beginn des Ausscheidungsprozesses:

$$\tau \propto t^{\frac{1}{4}}$$

Überschreiten die Ausscheidungsteilchen eine kritische Größe, gilt für die Spannung:

$$\tau \propto t^{-\frac{1}{3}}$$

Die mit dem Härteprüfer ermittelte Härte ist ein zumindest qualitatives Maß für die Fließspannung. Deshalb läßt sich über den Härteverlauf der Ausscheidungsprozeß verfolgen.

## 2. Magnetische Härte

Die Änderung der Teilchengröße während der Auslagerung beeinflusst die Koerzitivkraft.

Steigt die Teilchengröße langsam an, so findet man, daß die Koerzitivkraft erst Null ist, dann ansteigt und ein Maximum durchläuft und schließlich wieder abfällt (siehe Abbildung 3).

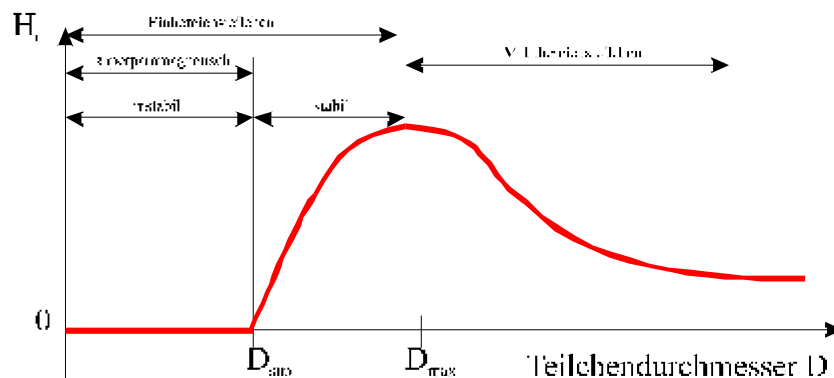


Abbildung 3: Schematischer Verlauf der Koerzitivkraft bei kleinen Teilchen

In Abbildung 3 ist schematisch aufgezeigt, wie die Teilchengröße in drei Bereiche aufgeteilt ist, begründet in der Beziehung zwischen Koerzitivkraft und Teilchendurchmesser. Beginnend mit kleinem Teilchendurchmesser, kann man in folgende Bereiche unterteilen:

### **Superparamagnetische Teilchen**

Ist der Teilchendurchmesser unter einem kritischen Wert  $D_{\text{sup}}$ , so ist die Koerzitivkraft gleich Null, da die thermischen Fluktuationen groß genug sind, um vorher gesättigte Teilchen zu demagnetisieren. Diese Teilchen sind klein und regellos verteilt und besitzen ein superparamagnetisches Verhalten.

### **Einbereichsteilchen**

Bis zu einem kritischen Durchmesser  $D_{\text{max}}$  werden die Teilchen zu sog. Einbereichsteilchen, bei denen die Magnetisierung durch thermische Schwankungen nicht mehr aufgehoben werden kann - es bleibt ein Rest zurück.

Steigt der Teilchendurchmesser bis zu dem kritischen Durchmesser  $D_{\text{max}}$ , so nimmt auch die Koerzitivkraft zu und erreicht dabei ein Maximum. Dies liegt hauptsächlich daran, daß die thermischen Effekte immer mehr an Bedeutung verlieren, übereinstimmend mit folgender Gleichung:

$$H_c = g - \frac{h}{D^{3/2}} \quad (g, h = \text{Konstanten})$$

### **Mehrbereichsteilchen**

Durch die Entstehung sog. Domänen kann sich die Magnetisierung bei Mehrbereichsteilchen durch Blochwandverschiebungen ändern, was energetisch günstiger ist, als ein Teilchen spontan in eine Richtung umzumagnetisieren.

Für die meisten Materialien findet man auf experimentellem Weg die folgende Näherung für die Abhängigkeit der Koerzitivkraft vom Teilchendurchmesser  $D$ :

$$H_c = a + \frac{b}{D} \quad (a, b = \text{Konstanten})$$

## Versuchsdurchführung

### **Die Auslagerung der Probe**

Die bei 1000° C homogenisierte CuCo-Probe wird im Vertikalofen bei 800° C für bestimmte Zeitspannen (vgl. Ablaufplan) ausgelagert. Nach jeder Auslagerungsperiode wird eine Koerzitivkraftmessung und eine Härteprüfung vorgenommen.

Im Ofeninneren wird über den Gaseinlaß eine Formiergasatmosphäre geschaffen. Dies verhindert eine Oxidation der Probe. Die Probe befestigt man an einem Stück Draht und bringt sie durch die obere Öffnung in den vorgeheizten Ofen ein. Der Draht wird an der Aufhängevorrichtung angebracht, wobei die Drahtlänge so gewählt wird, daß die Probe etwa in der Mitte des Vertikalofens zu hängen kommt. Hier ist die beste Temperaturkonstanz gegeben. Beim Einführen der Probe in den Ofen startet man eine Stoppuhr.

Ist die gewünschte Auslagerungszeit abgelaufen, löst man den Haltedraht von der Aufhängevorrichtung, die Probe durchschlägt die am unteren Ende des Ofens angebrachte Aluminiumfolie und fällt in ein unter dem Ofen stehendes 15° C kaltes Wasserbad, in dem die Probe sehr schnell abgekühlt wird. Durch diesen Abschreckvorgang wird der „Ausscheidungszustand“ der Probe „eingefroren“, da bei diesen niedrigen Temperaturen die Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein ist. Durch die sehr gute Wärmeleitfähigkeit von Kupfer und die geringe Fallzeit kann die Abkühlzeit gegenüber der Auslagerungszeit vernachlässigt werden ( $t_{\text{abkühlen}} \ll t_{\text{auslagern}}$ ).

### **Vorbereitung der Probe für die Härtemessung**

Die Oberfläche der abgeschreckten Probe wird unter dem Mikroskop des Härteprüfers auf Unebenheiten untersucht. Ist ein zu große Rauigkeit der Oberfläche zu erkennen, die eine exakte Messung verhindert, so wird die Probenoberfläche an der Poliermaschine mit Diamantpaste poliert. Dies ist nicht nach jedem Auslagerungszeitraum nötig. Hat sich eine Oxidschicht gebildet (vor allem nach längerer Auslagerung möglich), kann

diese davor im Säurebad ( $\frac{1}{3}$  Essigsäure,  $\frac{1}{3}$  Phosphorsäure,  $\frac{1}{3}$  Salpetersäure) entfernt werden. Zudem sollte dann der Schutzgasfluß am Ofen kontrolliert und bei Bedarf korrigiert werden.

## Aufmagnetisierung

Nach der Präparation der Probe für die Vickershärtemessung wird sie im homogenen Magnetfeld eines Elektromagneten aufmagnetisiert. Da für den Versuch kein eigener Elektromagnet zur Verfügung steht, wird zum Aufmagnetisieren der Magnet der VSM-Meßapparatur, der ein sehr homogenes Feld bis zu einer Stärke von ca. 1,2 Tesla liefert, benutzt. Für unsere Zwecke reichten aber Felder von ca. 700-800 mT vollkommen aus, um die Proben in 5 Sekunden vollständig zu magnetisieren.

## Messung der Koerzitivfeldstärke $H_c$

Ist die Versuchsanordnung richtig ausgerichtet, wird die Probe mit Hilfe eines Plastikstabes in die Spule geschoben, bis das Magnetometer einen maximalen Ausschlag zeigt.

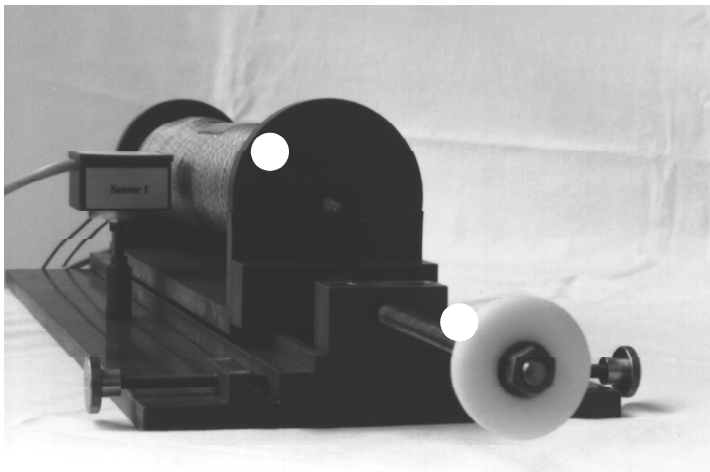


Abbildung der Meßspule (1) mit Öffnung (2) für die Probe

Jetzt erhöht man langsam den Spulenstrom, bis der Ausschlag des Magnetometers auf Null zurückgegangen ist. Dies muß sehr behutsam geschehen, da ein zu großer Spulenstrom die Probe nachteilig beeinflussen könnte und so das Meßergebnis verfälschen würde.



Abbildung der Anzeige des Magnetometers mit (1) Modusschalter, (2) Differenz-Modus-Anzeige, (3) Empfindlichkeitsschalter, (4) Nachjustierskala

Mit Hilfe des für die Kompensation benötigten Stromes  $I_{\text{koerzitiv}}$  kann man mit der Formel für langgestreckte Spulen

$$H = \frac{n}{l} \cdot I$$

( $n$  = Wicklungszahl der Spule (hier: 6000) ,  $l$  = Länge der Spule (hier: 30 cm))

die Koerzitivfeldstärke berechnen, die nötig ist, um die Probe zu entmagnetisieren.

**Achtung:** Während der Justierarbeiten und des eigentlichen Meßvorganges dürfen in der Nähe der Meßapparatur keine Gegenstände bewegt werden, auf die das Magnetometer anspricht. Dazu gehören Armbanduhr(en!), Metallstühle, Schlüssel etc.

### **Die mechanische Härtemessung $H_v$**

Auf der polierten Oberfläche der Probe kann der Härteeindruck mit dem Härteprüfer vorgenommen werden. Bei der Vickershärtemessung hat sich die Prüflast 100 g bewährt und eine Belastungszeit von 20 Sekunden als ausreichend erwiesen. Diese Einstellungen sollten für den ganzen Versuch beibehalten werden, um mögliche Schwankungen durch Einstellungsänderungen zu vermeiden. Es sind drei Messungen an verschiedenen Stellen durchzuführen, um örtliche Schwankungen zu berücksichtigen.

## **Aufgabe**

Lagern Sie die CuCo-Probe schrittweise (vgl. Meßprotokoll) bei 800° C aus und nehmen Sie nach jeder Auslagerungsperiode zwei Koerzitivkraft- und drei Vickershärtemessungen vor.

## **Versuchsauswertung**

1. Gehen Sie kurz auf die ausgewählten Fragen aus dem Fragenkatalog ein.
  
2. Tragen Sie die Meßwerte
  - a)  $H_v(t)$
  - b)  $H_c(t)$in einem logarithmischen Diagramm über die Auslagerungszeit  $t$  auf.
  
3. Diskutieren Sie den Verlauf der Kurven.

## **Fragenkatalog**

Um sich selbst noch einmal die wichtigsten Inhalte zu verdeutlichen, ist im folgenden ein Fragenkatalog für die Grundlagen zusammengestellt, anhand dessen eine Zusammenfassung der Lerninhalte gegeben wird. Ferner stellen die nachstehenden Fragen einen Leitfaden und Denkanstöße für die Vorbesprechung dar:

### **1. Lerninhalte und Fragenkatalog zu „Materialwissenschaftliche Grundlagen“**

- 1.1. Wovon hängt die Mischbarkeit von Metallen ab? (→ Doppeltangentenregel, Gibbssche Phasenregel)
- 1.2. Was ist ein homogener Mischkristall?
- 1.3. Was ist und wie liest man ein Phasendiagramm?
- 1.4. Wann wendet man das Hebelgesetz an?
- 1.5. Was ist die Paarvertauschungsenergie? Was beeinflusst sie?
- 1.6. Wann kann es eine Entmischung geben? Welche Mechanismen der Entmischung kennen Sie?
- 1.7. Was ist eine Spinodale?
- 1.8. Was sind Ausscheidungen?
- 1.9. Welche Energiebeiträge sind bei der Keimbildung wichtig?
- 1.10. Was passiert beim „kritische Radius“?
- 1.11. Wie läuft das Keimwachstum ab? Welches Zeitgesetz liegt hierbei vor?
- 1.12. Was bedeutet Umlösung (Ostwaldreifung) und was ist ihr Auslöser? Welches Zeitgesetz liegt vor?
- 1.13. Welche verschiedenen Arten von Phasengrenzen kennen Sie?

### **2. Lerninhalte und Fragenkatalog zu „Grundlagen der Aushärtung“**

- 2.1. Nennen Sie mindestens drei Versetzungsmechanismen der Aushärtung und erklären Sie sie anschaulich!

- 2.2. Wozu benötigt man die Theorie von Fleischer? Zu welchem Ergebnis kommt sie?
- 2.3. Erklären Sie den Orowan-Prozeß und seine Abhängigkeit vom Teilchenradius!
- 2.4. Warum erhält man ein Härtemaximum bei diesem Versuch?

### **3. Lerninhalte und Fragenkatalog zu „Magnetische Grundlagen“**

- 3.1. Was ist Dia-, Para-, Ferromagnetismus?
- 3.2. Wie lautet das Curie-Weißsche Gesetz?
- 3.3. Was ist Superparamagnetismus? Wie entsteht er, wodurch wird er bedingt?
- 3.4. Was beschreibt die Magnetisierung eines Stoffes?
- 3.5. Wie sieht eine Hystereseschleife aus?
- 3.6. Was ist die Sättigungsmagnetisierung, die Remanenz, die Permeabilität?
- 3.7. Was ist die Koerzitivfeldstärke, was die Koerzitivkraft?

### **4. Lerninhalte und Fragenkatalog zu „Härteprüfung“**

- 4.1. Was ist die Kenngröße für die Beanspruchung von Werkstoffen? Welche Meßmethode spielt dabei eine wesentliche Rolle?
- 4.2. Gibt es einen Zusammenhang zwischen der mechanischen Härte und der Fließspannung?
- 4.3. Erklären Sie, wie bei der Härteprüfung verfahren wird! Welche verschiedenen Arten der Härteprüfung kennen Sie?
- 4.4. Welchen wichtigen Vorteil hat die Härteprüfung gegenüber anderen Verfahren zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen?
- 4.5. Erklären sie die Vickershärteprüfung!

### **5. Lerninhalte und Fragenkatalog zu „Koerzitivkraftmessung“**

- 5.1. Warum ist die Koerzitivkraft eine so wichtige Meßgröße? Was sind ihre Vorteile bei der Messung (z.B. gegenüber der Permeabilität)?
- 5.2. Wie hängt die Koerzitivkraft mit der Teilchengröße der Ausscheidungen zusammen?

- 5.3. Unterteilung in „Superparamagnetische Teilchen“, „Einbereichsteilchen“ und „Mehrbereichsteilchen“?
- 5.4. Warum haben Teilchen unterschiedlichen Durchmessers verschiedene magnetische Eigenschaften?
- 5.5. Was bedeutet Domänenstruktur, Blochwand, Blochwandverschiebung? Welche Energien spielen hierbei eine Rolle?
- 5.6. Wie sieht der experimentelle Kurvenverlauf aus, wenn man die Koerzitivkraft gegen die Zeit (bzw. den Teilchendurchmesser) aufträgt?

## **6. Lerninhalte und Fragenkatalog zu „Versuchsaufbau und -durchführung“**

- 6.1. Wie sieht der schematische Grundaufbau des Versuchs aus? Grundfunktionsprinzip der Messungen?
- 6.2. Erklären Sie das Grundprinzip einer Förstersonde?
- 6.3. Warum wählt man gerade diese Probenzusammensetzung für die Versuchsdurchführung aus?
- 6.4. Wie groß ist der maximale ausgeschiedene Kobaltanteil?
- 6.5. Nach welchen Kriterien wählt man die Homogenisierungs- und die Auslagerungstemperatur aus?
- 6.6. Warum ist eine schnelle Abschreckung der ausgelagerten Probe notwendig?
- 6.7. Warum ist eine relativ hohe Feldstärke (bis zu 800mT) nötig, um die Proben aufzumagnetisieren?
- 6.8. Wie funktioniert die eigentliche Messung? Was wird gemessen?

## Meßprotokoll

Thema: Magnetische und mechanische Härtung einer Kupfer-Kobalt-Legierung

Datum der Versuchsdurchführung: \_\_\_\_\_

Durchführende: \_\_\_\_\_

Zeit [min]	I <sub>c1</sub> [mA]	I <sub>c2</sub> [mA]	ØI [mA]	H <sub>v1</sub> [HV]	H <sub>v2</sub> [HV]	H <sub>v3</sub> [HV]	ØH <sub>v</sub> [HV]
0							
2							
4							
6							
8							
10							
15							
20							
25							
30							
35							
40							
50							
60							
100							
150							