

9.4 Eutektoide Entmischung

Als eutektoide Entmischung wird der Zerfall einer festen Phase in zwei andere feste Phasen bezeichnet ($\alpha \rightarrow \beta + \gamma$). Da β und γ verschiedene Konzentrationen aufweisen wird in der Regel eine lamellenförmige Struktur beobachtet. Dies liegt daran, daß die Diffusion in Festkörpern kurzreichweitig ist. Die resultierenden Konzentrationsunterschiede sind am einfachsten zu erreichen, wenn beide Phasen im Wechsel nebeneinander liegen. Meistens geht die Umwandlung von der Korngrenze aus, da dort die Keimbildung begünstigt ist.

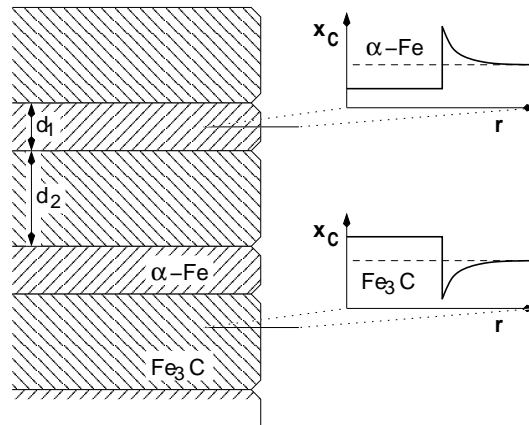


Abbildung 9.8: Schema der Lamellenanordnung von Perlit, sowie der Konzentrationsverlauf über die Grenzfläche der Phasenumwandlung hinweg für α -Fe und Fe_3C .

Bildet zum Beispiel die α -Phase zuerst einen Keim, so bezieht sie die Anreicherung an einer Atomsorte aus ihrer unmittelbaren Umgebung. Hierdurch wird die Nachbarschaft an dieser Atomsorte abgereichert. Die verarmte Nachbarschaft reichert sich ihrerseits dann an der anderen Atomsorte an, wodurch ein β -Keim entsteht. Das Ergebnis ist ein lamellenförmiges Gefüge, wobei die Lamellendicke durch die Reichweite der Diffusion gegeben ist. Aus diesem Grund nimmt auch der Lamellenabstand mit steigender Umwandlungsgeschwindigkeit ab.

9.5 Diskontinuierliche Ausscheidungen

An Korngrenzen ist die Keimbildung meistens begünstigt und daher starten Ausscheidungsvorgänge oft an diesen Grenzen. Hinzu kommt, daß entlang von Korngrenzen die Diffusion erhöht ist und Konzentrationsänderungen schneller und mit weniger Energieaufwand vollzogen werden können. Da die Ausscheidungen nicht homogen im Korn verteilt sind, spricht man von diskontinuierlicher Ausscheidung. Für diskontinuierliche Ausscheidungen gilt weiterhin, daß mit der Reaktionsfront die Korngrenze verschoben wird. Aus diesem Grund wird sie oft auch als Rekristallisationsprozeß angesehen.

In Abbildung 9.9 ist der Fall von diskontinuierlich ausgeschiedenen (Ag)-Ausscheidungen aus einer (Cu)-Matrix gezeigt. Zu beachten ist hier der rechte Bildrand, an dem der nicht ausgeschiedene (Cu-Ag)-Mischkristall zu erkennen ist. Dieser Bereich dominiert das Korninnere. Die diskontinuierlichen (Ag)-Ausscheidungen starten von der Grenze.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Ausscheidungen?

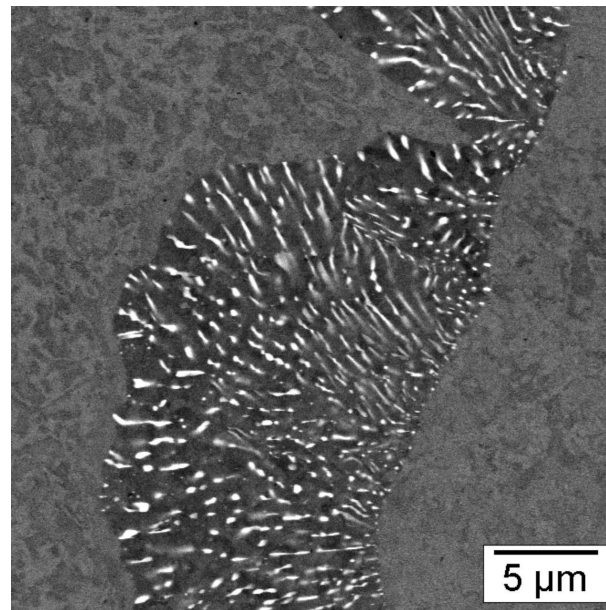


Abbildung 9.9: REM-Aufnahme von diskontinuierlichen Ausscheidungen (hell) im Cu-Ag System. Der Ausscheidungsprozess startet an der Phasengrenze unten im Bild. Am rechten Bildrand ist nicht ausgeschiedener Bereich ersichtlich; dieser setzt sich bis ins Korninnere fort.

Das folgende Schema (Abb. 9.10) zeigt die Bildung von diskontinuierlich ausgeschiedenen Zellen, die einem eutektischen Gefüge ähneln, da hier ebenfalls Lamellen nebeneinander liegen. (s. auch Abschnitt 9.5.1).

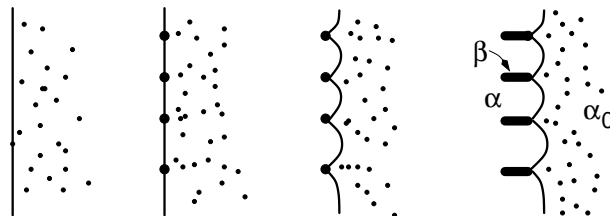


Abbildung 9.10: Ablauf der diskontinuierlichen Entmischung: An einer bewegten Korngrenze sammeln sich überschüssige B-Atome, die sich auf der Korngrenze als β -Phase ausscheiden. Die Ausscheidungen reduzieren die Bewegung der Korngrenze, sodaß sich ein lamellares Gefüge bildet.

Bilden sich aber auf einer Korngrenze Ausscheidungen, so können sie durch Korngrenzendiffusion nur weiterwachsen, wenn die Korngrenze wandert und damit wie ein Rechen die B-Atome aus der Matrix aufammelt und zu den Ausscheidungen transportiert. Die Korngrenze wandert, wodurch gelöste Atome zu ihr segregieren und die Ausscheidungen (β) bilden. Diese Ausscheidungs-Keime fixieren lokal die Korngrenze. Das weitere Wandern der Korngrenze führt zu einem Ausbauchen, da sie an den Haltepunkten zurück bleibt. Die fortlaufende Migration von gelösten Atomen auf und in der Korngrenze hin zu den Ausscheidungen führt zum Wachstum derselben. Diese wachsen als stabförmige Gebilde. An der Reaktionsfront - oder viel mehr dahinter - bildet sich die lamellare Struktur. Ist die Grenzflächenenergie zwischen α und β hoch, so führt dies zu einer groben lamellaren Struktur. Das Selbe gilt im Fall einer großen Übersättigung. Der sich einstellende Abstand wird ein Kompromiß sein aus der Zeit, die für den Antransport von B-Atomen durch die Korngrenze benötigt wird (führt auf möglichst kleine Lamellenabstände) und der zusätzlichen Grenzflächenenergie zwischen α - und β -Bereichen (führt auf möglichst große Lamellenabstände). Meistens entsteht die grobe lamellare Struktur aus einer Feinen durch eine zweite Reaktion, die als diskontinuierliche Vergrößerung bezeichnet wird und der diskontinuierlichen Ausscheidung nachgestellt ist.

9.5.1 Diskontinuierliche Vorgänge

Neben der diskontinuierlichen Ausscheidung gibt es weitere diskontinuierliche Prozesse, die ebenfalls an einer Korn- oder Phasengrenze starten und durch die Bewegung einer Reaktionsfront gekennzeichnet sind. Zu diesen Vorgängen gehören die im Folgenden genannten Prozesse:

1. Eutektoider Zerfall
2. Diskontinuierliche Ausscheidung
3. Diskontinuierliche Auflösung
4. Diskontinuierliche Vergrößerung

Eutektoider Zerfall und diskontinuierliche Ausscheidung führen zu einer zellen- oder lamellenartigen Anordnung der Gleichgewichtsphasen hinter der Reaktionsfront. Diese Prozesse wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten behandelt. Diskontinuierliche Prozesse sind mit einem abrupten Wechsel von Orientierung und Zusammensetzung zwischen der Matrix und der umgewandelten Phase gekennzeichnet. Weitere diskontinuierliche Festkörperreaktionen sind die diskontinuierliche Vergrößerung, bei der eine feinklammelare Struktur in eine gröbere überführt wird und der umgekehrte Prozeß, die diskontinuierliche Auflösung.

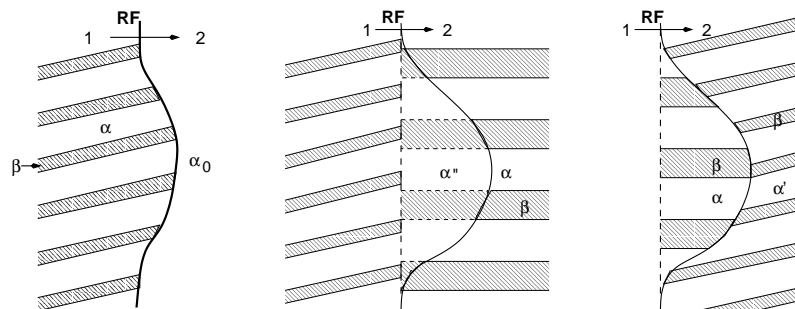


Abbildung 9.11: Von links nach rechts: diskontinuierliche Ausscheidung; diskontinuierliche Auflösung und diskontinuierliche Vergrößerung.

Eine Korngrenze beeinflusst den Entmischungsprozeß auf zwei Arten: zum einen erleichtert sie die Keimbildung, indem sie den Grenzflächenbeitrag zur Keimbildungsarbeit stark reduziert, zum anderen können durch die Korngrenze rasch B-Atome herandiffundieren. Daher finden diskontinuierliche Prozesse vor allem bei tiefen Temperaturen statt, wenn die Volumendiffusion schon stark verlangsamt ist.

9.6 ZTU-Diagramme

In reinen Metallen geht die eine allotrope Modifikation am Umwandlungspunkt in die Neue über. Dies läßt sich auch durch eine hohe Abkühlgeschwindigkeit nicht unterdrücken. Bei Legierungen ist die Ausbildung neuer Phasen aber immer mit Konzentrationsänderungen verbunden. Letzteres ist von der Diffusion abhängig und kann daher unterdrückt werden, wenn die Diffusion nur hinreichend unterdrückt wird. Es ist also möglich einen Zustand (=Phase) einzufrieren, obwohl dieser bei tieferen Temperaturen nicht mehr stabil ist, sich also nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Bei Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit wird einerseits die Zeit immer geringer, in der durch Diffusion eine Änderung der Konzentration herbeigeführt werden kann. Andererseits ist die Diffusion mit sinkender Temperatur zusätzlich erschwert. Die erreichbaren Diffusionswege sind dann immer kürzer bis die Diffusionsgeschwindigkeit zu langsam und die Diffusionswege zu kurz werden um noch Konzentrationsänderungen zu bewirken. In diesem Fall wird die Phasenumwandlung unterdrückt.

Mit sinkender Temperatur wird jedoch die treibende Kraft für eine Phasenumwandlung immer größer. Eine Besonderheit ist die martensitische Umwandlung. Ist die treibende Kraft sehr groß, so kann sich die

Kristallstruktur ändern, ohne daß eine Konzentrationsänderung stattfindet. Es handelt sich hier um eine spontane Phasenumwandlung ohne Konzentrationsänderung.

Gezielt herbeigeführte und kontrollierte Phasenumwandlungen gehören zu den wichtigsten Vorgängen um bei der Herstellung von Werkstoffen die Art und Verteilung der ausgeschiedenen Teilchen zu bestimmen und damit auch die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe, wie Festigkeit, Duktilität und Bruchverhalten zu steuern. Mit sogenannten thermomechanischen Behandlungen wird dabei die gewünschte Mikrostruktur eingestellt. Für diese Behandlungen ist vor allem der Bruchteile der ausgeschiedenen Phase entscheidend, der über die Auslagerungstemperatur und -zeit gesteuert werden kann. Während der Phasenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht nach der Hebelbeziehung bestimmt wird, steht bei thermomechanischen Behandlungen der zeitliche Fortschritt der Umwandlung im Vordergrund.

Sogenannte Zeit-Temperatur-Umwandlungs (ZTU) -Diagramme enthalten Informationen über die bei bestimmten Zeiten und Auslagerungstemperaturen zu erwartenden Anteile der Phasenumwandlung. In diesen Diagrammen sind in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -zeit diejenigen Linien eingezeichnet, die dem gleichen Anteil umgewandelter Phasen entsprechen. In Abbildung 9.12 ist ein solches ZTU-Diagramm am Beispiel von Stahl skizziert.

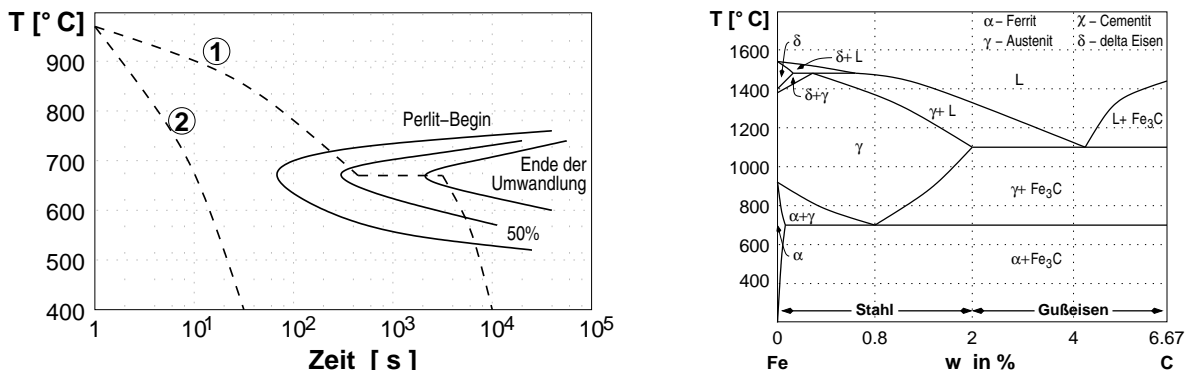


Abbildung 9.12: Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm von Stahl mit zwei eingezeichneten Abkühlkurven, die zur Unterdrückung der perlitischen Phasenumwandlung beziehungsweise gerade zur Perlitbildung führen (links). Das Fe-C-Phasendiagramm (rechts). Die eutektoide Phasenreaktion bei 0,8 wt.% unterhalb von 723°C führt zur Bildung des Perlit.

Die Keimbildung unterhalb der Umwandlungstemperatur ist erheblich von der Diffusion abhängig. Damit gibt es für die Phasen nur enge Temperaturbereiche in denen sie auftreten können. Aus dem Phasendiagramm von Fe-C (s. Abb. 4.24) kann entnommen werden, daß die eutektoide Reaktion, bei der Perlit gebildet wird, unterhalb von 723°C stattfindet. Damit liegt die obere Grenze für die Umwandlung von Perlit im ZTU-Diagramm fest.

Da sich auch bei Festkörperreaktionen zuerst Keime bilden müssen und die Keimbildungsrate von der thermodynamischen Überschreitung - also Unterkühlung - abhängt, kommt es nicht bei dieser Temperatur zu der schnellsten Bildung von Perlit. Eine schnellere perlitbildende Reaktion findet bei etwas niedrigeren Temperaturen statt, bei denen die thermodynamische Überschreitung und damit die treibende Kraft größer ist. Bei weiter sinkender Temperatur ist die Diffusion eingeschränkt und es kommt zu einer verzögerten Perlitbildung. In Abbildung 9.12 sind sowohl der Beginn der Perlitbildung, als auch das Ende, sowie eine 50-prozentige Teilumwandlung eingezeichnet. All diese Kurven haben qualitativ den gleichen Verlauf. Es ist leicht einzusehen, daß die vollständige Umwandlung bei längeren Zeiten zu finden ist, als das Einsetzen der Umwandlung. Bleibt anzumerken, daß der Beginn der Umwandlung in diesen ZTU-Diagrammen als der Punkt definiert ist, bei dem 1% der Phase umgewandelt ist.