

5.5 Mehr zu Phasendiagrammen

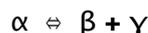
5.5.1 Phasendiagramme - Fortsetzung

Systematisierung und Reaktionen zwischen drei Phasen

- Phasendiagramme sind ein unerschöpfliches Thema; hier wollen wir nur noch einige fundamentale Fälle für *binäre* Phasendiagramme kennenlernen.
- Zunächst erinnern wir uns: Jedes (binäre) Phasendiagramm ist *eine Art Landkarte* im Zusammensetzungs - Temperatur Raum für zwei Komponenten **A** und **B**. Ein Phasendiagramm zeigt uns *zwei* Dinge:
- 1. Was** in einem bestimmten Gebiet vorliegt, d.h. welche Phase oder Phasen wir bei einer gegebenen Komposition und Temperatur *im Gleichgewicht* finden werden.
 - Ein Gebiet sind die einheitlich gekennzeichneten *Flächen* im Phasendiagramm. Grundsätzlich kann in einem Gebiet *eine* reine Phase vorliegen, oder ein Gemisch von *zwei* Phasen.
 - Drei Phasen können *nicht* in einem *Gebiet* existieren, denn das verbietet die *Phasenregel*. Bei *zwei* Komponenten **C**, und *drei* Phasen **P**, wird die Zahl der Freiheitsgrade $F = C - P + 1 = 0$. In Worten: Drei Phasen können nur an einem *Punkt* im Phasendiagramm vorliegen, nicht in einem *Gebiet*.
 - Beim Gleichgewicht von *drei* Phasen an einem Punkt finden wir deshalb immer eine horizontale Linie; eine isotherme, auf der die drei Kompositionspunkte der drei Phasen liegen; wir haben das bei eutektischen Umwandlungen gesehen.
 - Bei *zwei* Phasen existiert nur noch *ein* Freiheitsgrad, bei variabler Temperatur ist das die Zusammensetzung *oder* Komposition der zwei Phasen
 - 2. Was** sich in was *umwandelt* - bei Temperatur- oder Kompositionsänderung. Das ist durch die Grenzlinien zwischen **2** Flächen gekennzeichnet.
 - Interessant sind die Umwandlungen als Folge von Temperaturänderungen; denn das ist für ein gegebenes Material leicht zu machen. Umwandlungen durch Änderungen der Zusammensetzung sind für ein gegebenes Material normalerweise gar nicht, oder nur sehr eingeschränkt möglich.
- Es gibt *zwei* grundsätzliche Umwandlungsarten falls man durch eine kleine Änderung der Temperatur eine Phasentrennlinie überquert
- 1.** Eine Phase wandelt sich in eine zweite Phase um; wir haben eine "Reaktion" zwischen *zwei* Phasen. Das ist einfach, aber auch sehr eingeschränkt, denn alle Teilchenzahlen (der Atommix) müssen erhalten bleiben. Die Reaktionsgleichung für diesen einfachen Fall ist



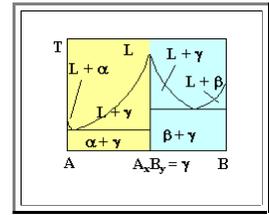
- Ein Beispiel ist die Umwandlung von **fcc Fe** in **bcc Fe** - für reines Eisen. Aber schon mit minimalem Zusatz von Kohlenstoff (**C**) klappt das nicht mehr, da die Löslichkeit von **C** in **bcc Fe** sehr viel kleiner ist als in **fcc Fe**. Die Phase "**fcc Fe + 0,4% C**" kann sich nicht in die Phase **bcc Fe + 0,4% C** umwandeln, da es diese Phase schlicht nicht gibt. Bei der Umwandlung würde sich **bcc Fe + 0,05% C** und **Fe₃C** bilden müssen - und damit sind mehr als zwei Phasen beteiligt.
- 2.** An der Umwandlungsreaktion sind *drei* Phasen beteiligt. Die eutektische Reaktion ist ein Beispiel; die allgemeine Reaktionsgleichung lautet



- Für die uns schon bekannte *eutektische Reaktion* war α die Flüssigphase **L**. In diesem Unterkapitel wollen wir die restlichen prinzipiell möglichen Reaktionen zwischen drei Phasen kennenlernen.
 - Noch ein (eigentlich überflüssiges) Wort zur Klarheit: *Eine* Phase, z.B die Flüssigphase **L** oder Mischkristalle, kann ohne weiteres aus *beiden* Komponenten zusammengesetzt sein; und eine Mischphase kann nur *eine* Komponente enthalten (z.B. eine Mischung zweier Kristallsorten). Man sollte Phasen und Komponenten nie verwechseln!
 - Im Gegensatz zu der "*harten*" *Definition von Phasen* bezeichnen wir als "Phase" jetzt das, was in einem flächigen Gebiet des Phasendiagramms existiert. Eine Mischphase $\alpha + \beta$ ist in diesem Sinne nur *eine* Phase! Etwas verwirrend, zugegeben, aber praktisch. Im Grunde braucht man nur die Bedingung "*im Prinzip mechanisch abtrennbar*" der harten Definition etwas zu entspannen zu "*mit einfachen Mitteln mechanisch abtrennbar*", und alles ist klar. Denn aus Mischphasen, in denen z.B. mikrometergroße Körner oder Lamellen aus α im β "hocken", kann man zwar das α *prinzipiell* abtrennen, aber nicht auf *einfache* Art und Weise!
- Das Schlüsselwort jetzt ist *Umwandlung*.

- Phasendiagramme, in denen außer einem Übergang flüssig - fest keine weiteren Phasenumwandlungen vorkommen, die also nur aus den minimal erforderlichen zwei Phasen Liquidus und Solidus bestehen, sind einfach und langweilig.

➤ Eine bisher nur indirekt besprochene Umwandlung, die Bildung einer stöchiometrischen Verbindung, also eine Umwandlung der Sorte $x\text{A} + y\text{B} \rightarrow \text{A}_x\text{B}_y$ ist ebenfalls einfach und langweilig.



- Damit wird ein Phasendiagramm nur in zwei Unterdiagramme aufgespalten, wie nebenstehend gezeigt: **A bis A_xB_y** , und **A_xB_y bis B**.

➤ Ganz so einfach ist es aber meistens dann doch nicht, wie wir noch sehen werden, da die Verbindung A_xB_y möglicherweise erhebliche Mengen andere Phasen lösen kann, und dann von einem vertikalem Strich im Phasendiagramm zu einem mehr oder weniger dicken Bereich mutiert.

➤ Spannender sind all die Beziehungen und Umwandlungsreaktionen, an denen **drei** Partner beteiligt sind; das ist wie im richtigen Leben.

- Eine davon haben wir bereits kennengelernt: Die **eutektische Reaktion**, bei der **zwei** Phasen α und β aus einer dritten Phase, nämlich dem Liquidus **L** entstehen.
- Nochmal, die eigentlich überflüssige Wiederholung: Die Phase α besteht aus der Komponente **A** plus **gelöster** Komponente **B**; wir bezeichnen sie als **Mischkristall**; die Phase β besteht aus der Komponente **B** plus **gelöster** Komponente **A**. Wieviel **B** oder **A** jeweils gelöst werden kann sagt uns das Phasendiagramm. Die Phase **L** besteht aus **A** und **B** in der jeweiligen Mixtur. Den denkbaren (und vorkommenden) Fall, dass **A** und **B** als Flüssigkeiten nicht, oder nicht vollständig mischbar sind, betrachten wir hier nicht.
- Wie all die nachfolgenden Phasendiagramme aus relativ simplen Betrachtungen des Verhaltens der freien Enthalpie beim Mischen zweier Substanzen zustandekommen, ist in einem **"Advanced" Modul** noch etwas näher ausgeführt.

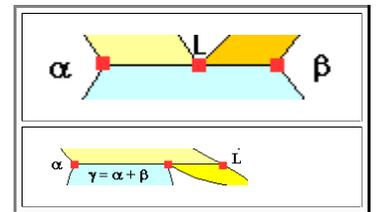
➤ Die eutektische Reaktion ist nur **eine** von **vier** Möglichkeiten, zwischen drei Phasen eine Umwandlungsbeziehung zu haben. Wir betrachten zunächst alle **4** Fälle in einer Tabelle

Invariante Reaktion	Reaktionsgleichung	Typisches Phasendiagramm (Ausschnitt)
Eutektisch	$L \rightarrow \alpha + \beta$ 1 Phase → 2 Phasen	
Peritektisch	$L + \beta \rightarrow \gamma$ 2 Phasen → 1 Phase	
Eutektoid	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 1 Phase → 2 Phasen	
Peritektoid	$\alpha + \gamma \rightarrow \beta$ 2 Phasen → 1 Phase	

- Das war's. Mehr Möglichkeiten gibt es nicht für Umwandlungen, die beim Abkühlen erfolgen

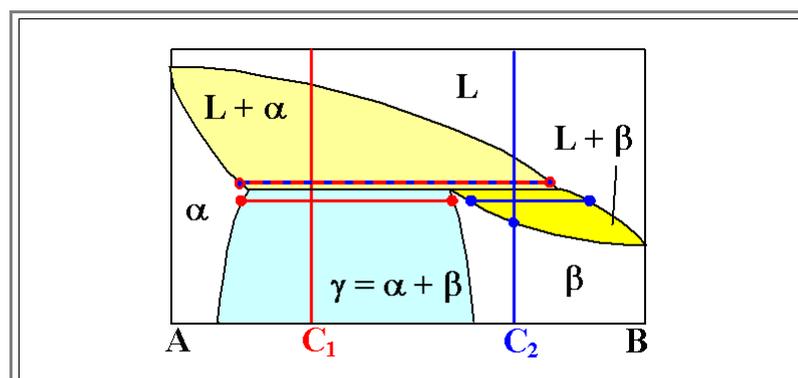
➤ In allen vier Fällen stehen bei einer bestimmten Temperatur **drei** Phasen miteinander im Gleichgewicht. (Bei der peritektoiden Reaktion darf jeder mal selbst versuchen, ob er sie findet; dabei kann man auch das **komplette Phasendiagramm** zu Hilfe nehmen).

- Das sind *nicht*, wie man immer wieder versucht ist zu denken, die "Phasen", die in den Flächen um den "Punkt" herum stehen; z.B. $L + \alpha$, $L + \beta$, $\alpha + \beta$ in der eutektischen Reaktion ganz oben. Denn das alles sind *keine* reinen Phasen, sondern *Mischphasen*; bestehend aus *zwei* reinen Phasen.
- Was in der eutektischen Reaktion bei der eutektischen Temperatur im Gleichgewicht steht sind die Phasen links und rechts vom horizontalen Strich und die "echte" Phase am "Punkt": L , α und β .
- Deswegen haben *alle* diese **invarianten Reaktionen** im Phasendiagramm einen horizontalen Strich - die beteiligten Phasen müssen bei *einer* Temperatur durch eine Linie verbunden sein, d.h. in Beziehung zueinander stehen. Das ist nebenstehend für die eutektische und peritektische Reaktion hervorgehoben.



Peritektische Umwandlung

- Was geschieht in den vier Fällen beim Abkühlen? Das schauen wir uns für einige Fälle etwas ausführlicher an.
- Im uns schon bekannten Fall des *Eutektikums* haben wir einen Liquidus, d.h. eine Schmelze, die genau die "richtige" Zusammensetzung hat und bei (im Prinzip minimalster) Unterschreitung der eutektischen Temperatur komplett in eine Mischphase aus $\alpha + \beta$ erstarrt.
 - Und nochmals: Dabei sind die reinen Phasen α oder β aber bitte *nicht* mit den Ausgangsstoffen **A** oder **B** zu verwechseln; sie sind viel mehr die möglichen **Mischkristalle** oder "solid solutions", die bei der betrachteten Temperatur existieren (und die wir nicht mit "Mischphasen" verwechseln wollen!).
 - Wieviel α und β dann vorliegt, sagt uns das Hebelgesetz.
 - In anderen Worten: Die α - Phase ist die Zutat **A** (also eine bestimmte Atom- oder Molekülsorte), die eine bestimmte Menge an **B** gelöst hat. Das können nur einige **ppm** oder etliche Prozent sein - wieviel genau sagt das Phasendiagramm, wenn man im reinen α Gebiet nachschaut. Für die β Phase gilt entsprechend dasselbe.
- Im uns neuen Fall des **Peritektikums** (das ist wie immer griechisch, und heißt "das darum herum gebaute" ???) ist die Sache ein wenig komplizierter:
 - In Worten haben wir jetzt: "Flüßig" + "Fest 1" -> "Fest 2" (statt: "Flüßig" -> "Fest 1" + "Fest 2").
 - Die schlichte Änderung der eutektische Reaktionsgleichung
 $L \rightarrow \alpha + \beta$
in die Form
 $L + \alpha \rightarrow \beta$,
kann aber etwas irreführend sein (und eigentlich müßte es ja auch $L - \alpha \rightarrow \beta$ heißen).
 - Um das zu sehen, muß man sich nur mal den Fall betrachten, dass die Mischkristallphasen α und β fast reines **A** oder **B** sind, d.h. die Löslichkeit von **A** in **B** und andersherum ist praktisch = 0.
 - Eine Reaktionsgleichung der Art $L + \alpha \rightarrow \beta$ wäre dann gleichbedeutend mit $L + \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ - *und das geht nicht!*
 - L enthält sowohl **A** als auch **B**; und man kann durch Zugabe von mehr **A** zu L schlicht und ergreifend nicht reines **B** erzeugen.
- Deswegen schreiben wir $L + \alpha \rightarrow \gamma$ und lassen zunächst mal offen was genau γ sein soll.
 - Denn für γ ist vieles möglich. Aus $L + \alpha$ kann β entstehen - falls genügend **A** in β löslich ist.
 - γ kann aber auch eine Verbindung des Typs $\mathbf{A}_x\mathbf{B}_y$ (mit noch gelöstem **A** und/oder **B** sein), und schlußendlich kann γ auch noch (etwas unpräzise) für eine Mischphase $\alpha + \beta$ stehen.
- Was geschieht beim Abkühlen eines Peritektikums? Bei der peritektischen Temperatur haben wir die die Phasen α , γ und L ins Gleichgewicht zu setzen.



- Betrachten wir zunächst die Zusammensetzung C_1 , d.h. wir kühlen ab entlang der *roten* Linie.

- Kurz oberhalb der peritektischen Temperatur enthält die $L + \alpha$ Mischphase feste α Bröckchen mit einem relativ hohen **A**-Anteil (linker blau-roter Punkt), die in einer **L**-Phase schwimmen, die einen hohen **B** Anteil besitzt (rechter blau-roter Punkt). Wie groß das Verhältnis zwischen α und **L** *genau* ist, sagt uns das [Hebelgesetz](#).
- Kurz unterhalb der peritektischen Temperatur finden wir jetzt eine $\alpha + \beta$ Mischphase; unser γ aus der peritektischen Reaktionsgleichung.
- Diese Mischphase bildet sich, indem die α Bröckchen wachsen *oder* schrumpfen, bis der α - Anteil stimmt für das was γ braucht; der Rest erstarrt zu β . Beim weiteren Abkühlen verschieben sich die relativen Anteile noch etwas, das ist aber nicht anders als zuvor.
- Falls wir beim Erstarren zu viel α haben, wird eine Änderung *nur* über Diffusionsprozesse möglich sein - und das sind **l a n g s a m e** Prozesse.

Spannender ist die Zusammensetzung **C₂**; hier geschieht die eigentliche peritektische Umwandlung.

- Kurz oberhalb der peritektischen Temperatur haben wir die gleiche Zusammensetzung der $L + \alpha$ Mischphase wie zuvor, nur die relativen Anteile sind anders - wir haben weniger α .
- Kurz unterhalb der peritektischen Temperatur finden wir jetzt aber eine *neue* Mischphase - bestehend aus $L + \beta$, in der eine feste Phase β schwimmt. Die α Phase ist verschwunden!

Wie soll das geschehen? Es gibt nur eine Möglichkeit:

- Die α -Phase kann nur verschwinden, indem sie sich in β umwandelt: Dazu muß **A** heraus- und **B** hineindiffundieren.
- Um die sich umwandelnden α - Bröckchen wird sich gleichzeitig reines β bilden - und durch diese Schicht muß **A** und **B** dann hindurchdiffundieren.
- Irgendwann erstarrt dann die restliche Schmelze mehr oder weniger dicht bei der richtigen β - Zusammensetzung.

Wie auch immer das im Einzelnen abläuft, die *Rate* der Umwandlung hängt an der Diffusion im festen Zustand - und das ist ein langsamer Prozess wie wir im nächsten Kapitel lernen werden. Nur falls wir sehr lange knapp unterhalb der peritektischen Temperatur warten, und dann sehr langsam abkühlen, werden wir überhaupt den im Phasendiagramm ausgewiesenen Gleichgewichtszustand erreichen.

- Unter normalen Umständen erwarten wir, dass noch Reste der α - Teilchen zu finden sind, die von einer Hülle aus β überzogen sein werden.
- Ein solches Gefüge ist dann der "Fingerabdruck" einer peritektischen Reaktion. Real sieht das beispielsweise im **Cu - Sn** System so aus .



Eutektoide und Peritektoide Umwandlung

Der Rest ist verhältnismäßig einfach

- Ist einer der drei Partner keine Flüssigkeit, sondern eine feste Phase, reden wir von *eutektoider* und *peritektoider* Umwandlung, wie in der Übersicht dargestellt.
- Der Hauptunterschied ist im wesentlichen, dass *alle* notwendigen Änderungen *nur* noch über Diffusion im festen Zustand ablaufen können - Atome müssen durch die vorhandenen Kristalle wandern oder *diffundieren*, um die notwendigen Änderungen der lokalen Konzentration zu bewerkstelligen.

Das sind grundsätzlich **l a n g s a m e** Prozesse, die mit abnehmender Temperatur exponentiell noch langsamer werden.

- Damit können wir grundsätzlich erwarten, dass die *Abkühlgeschwindigkeit* eine große Rolle spielt; und daß beim "Anlassen", d.h. wieder erhitzen, noch so manches passieren kann.
- Denn das Phasendiagramm gibt grundsätzlich immer nur die Gleichgewichtstruktur an, und Gleichgewicht erreicht man bei langsamen Prozessen nur, indem man sehr lange wartet. Beim Wiedererwärmen laufen dann die durch zu schnelles Abkühlen vorzeitig "*eingefrorenen*" Diffusionsprozesse weiter, und das Gefüge ändert sich.

Eutektoide und peritektoide Reaktionen sind keine Kuriosität am Rande, sondern in der Praxis sehr wichtig.

● Stahl - d.h. **Fe** mit **0.1 %** - ca. **1,5 % C** "lebt" von einer *eutektoiden* Reaktion. Sie ist zentral für die gesamte Stahltechnologie. Nur deshalb kann man so viele verschiedene Stahlsorten durch alle Arten von Abkühl- und Anlaßprozesse erzeugen.

Wir sehen: Peritektische, peritektische und eutektische Reaktionen nur für *Gleichgewicht* zu diskutieren ist nicht sehr sinnvoll. Ihre Existenz ist viel mehr der Schlüssel zu einem Großteil der "Gefügemanipulationstechnologie", d.h. zu einem essentiellen Teil der Materialwissenschaft und -technik

● Wir werden uns also erst der **Kinetik**, der Lehre vom Weg ins Gleichgewicht zu widmen haben, bevor wir Phasendiagramme richtig nutzen können.