

Über einige technisch wichtige Kristallreaktionen

Von

P.-D. Dr. W. EPPRECHT (Zürich)

Antrittsvorlesung, gehalten an der Eidg. Techn. Hochschule am 19. Januar 1952

(mit 8 Abbildungen im Text)

Vor genau vierzig Jahren sind unter der Leitung von LAUES die grundlegenden Beugungsversuche mit Röntgenstrahlen an Kristallen durchgeführt worden. In der Mineralogie wurde damals die Hypothese vertreten, die Atome seien in den Kristallen ganz regelmässig angeordnet, und alle Eigenschaften und äusseren Formen der Kristalle schienen diese Kristallgitterhypothese zu bestätigen. Ein experimenteller Beweis fehlte jedoch damals noch, er lag aber seit der Entdeckung der Röntgenstrahlen gewissermassen in der Luft. Die Physiker vermuteten nämlich, dass die Röntgenstrahlen mit dem sichtbaren Licht vergleichbare, kurzwellige Strahlen seien, für deren Wellenlänge etwa die Grössenordnung der Atomdurchmesser angenommen werden musste. Das klassische Experiment zum Nachweis der Wellennatur und zur Bestimmung der Wellenlänge von Strahlen war damals schon die Interferenzzeugung an feinmaschigen Gittern. Es gelang jedoch zunächst nicht, Interferenzerscheinungen mit Röntgenstrahlen an künstlich hergestellten Strichgittern zu erzeugen, und man vermutete richtig, dass dies davon herrühren musste, dass die verwendeten Gitter zu grobmaschig waren, muss doch die Gitterperiode ähnliche Dimensionen besitzen wie die Wellenlänge der die Interferenzen erzeugenden Strahlen. Da sowohl für die Atomabstände in Kristallen wie auch für die Wellenlänge des Röntgenlichtes die Grösse von etwa 1 Ångström ($1/100\,000\,000$ cm) postuliert wurde, fehlte im Jahre 1912 nur noch jener geniale Gedanke, die beiden Problemkreise — nämlich einerseits der Nachweis der Gitterstruktur der Kristalle und andererseits der Wellennatur des Röntgenlichtes — miteinander zu verknüpfen. Als dieser Gedanke jedoch auftauchte, wurde auch bald das Experiment gemacht, welches zeigte, dass tatsächlich auf Kristalle fallendes Röntgenlicht abgelenkt wird, und dabei entsprechend den beim sichtbaren Licht geltenden Interferenzgesetzen scharfe Beugungsmaxima entstehen. Damit waren beide Probleme gelöst, und zugleich auch der Grundstein für einen neuen Wissenszweig, die Kristallstrukturlehre, gelegt. Man erkannte sehr bald, dass die auf photographische Platten aufgenommenen Interferenzbilder genauen Aufschluss darüber zu geben vermögen, wie die Atome in der betreffenden Kristallart angeordnet sind. So wurde in den letzten 40 Jahren von vielen tausend Kristallarten die Anordnung ihrer Bausteine, der Atome, Ionen oder Moleküle bestimmt, wobei die Aufklärung jeder einzelnen Kristallart oft eine mehrjährige Arbeit erforderte.

Im folgenden soll nicht näher auf die Methoden der Kristallstrukturbestimmung eingegangen, sondern über einige Resultate der angewandten Kristallstrukturlehre berichtet werden. Im speziel-

len möchte ich über ein paar typische Vorgänge in Kristallen berichten, wobei ich mich an einige Beispiele halte, welche besonders in der Technik von ausserordentlich grosser Tragweite sind. Sie sind jedoch zugleich Beispiele für zahllose Vorgänge, welche in jenen Kristallen ablaufen, mit denen sich der Chemiker, Physiker, Mineraloge und Petrograph täglich beschäftigen muss.

Betrachtet man irgendeine Kristallart, beispielsweise einen Bergkristall, so erscheint er dem Laien als Inbegriff der toten, völlig unveränderlichen Materie. Untersucht man ihn jedoch näher, so konstatiert man z. B. schon beim Erhitzen desselben, dass sich seine Eigenschaften verändern, und zwar z. T. stetig, oft aber auch sprunghaft. Die Unstetigkeiten der Eigenschaftsveränderungen (z. B. plötzliche Ausdehnungssprünge) entsprechen dabei meistens eigentlichen Umwandlungen der Kristalle. Man kann für jede Kristallart ein genau abgrenzbares Existenzfeld angeben, d. h. jenen Bereich umreisen, innerhalb welchem Druck, Temperatur und chemische Zusammensetzung verändert werden können, ohne dass Umwandlungsprozesse stattfinden. Innerhalb eines Existenzfeldes bleibt die in ihm stabile Kristallart, und damit auch ihr Kristallgitter prinzipiell unverändert. Veränderungen von Druck und Temperatur innerhalb eines solchen Stabilitätsfeldes führen nur zu geringfügigen, stetigen Eigenschaftsveränderungen, z. B. solchen der Längen, der Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität usf. Ein Überschreiten der Existenzfeldgrenze hat jedoch Umwandlungen zur Folge, welche oft mit einer beträchtlichen Umordnung der Atome verbunden sind und zu völlig neuen Kristallgittern führen.

In der Technik hat man es auf Schritt und Tritt mit aus Kristallen bestehenden Werkstoffen zu tun, sind doch alle Metalle kristallin. Bei der Herstellung von metallischen Konstruktionselementen, von Maschinenteilen, Hochbauträgern oder Gebrauchsgegenständen, werden in fast allen Fällen grosse Temperaturintervalle durchlaufen. Man giesst die Metalle und Legierungen, unterwirft sie mannigfaltigen Wärmebehandlungen usf. Dabei werden bei fast allen technischen Legierungen die Stabilitätsgrenzen der in ihnen vorhandenen Kristallarten überschritten. Ich erinnere nur z. B. an das reine Eisen, das sich beim Abkühlen vom Erstarrungspunkt zur Zimmertemperatur zweimal umwandelt. Bis gegen 1400°C hinunter besitzen die primär erstarrten Eisenkristalle eine kubisch-innenzentrierte Kristallstruktur (Abbildung 1), bei der sich die Atomschwerpunkte (dargestellt durch Kreise) an den Eckpunkten und in den Zentren lückenlos aneinandergereihter Würfel befinden. Kühlt man derartig gebaute Eisenkristalle ab, so wandeln sie sich bei 1400°C sehr schnell um, indem sich eine Neugruppierung der Atome zum kubisch-flächenzentrierten Gitter einstellt. Die Abbildung 2 zeigt einen Elementarwürfel der entstehenden Struktur, wobei leicht die Besetzung der Würfecken und Flächenmitten durch Atome erkannt werden kann. Die Kantenlänge eines Elementarwürfels dieser Art ist um etwa $\frac{1}{4}$ grösser als jene des vorherigen innenzentrierten Eisengitters. Kühlt man das entstandene flächenzentrierte Eisen — den sogenannten

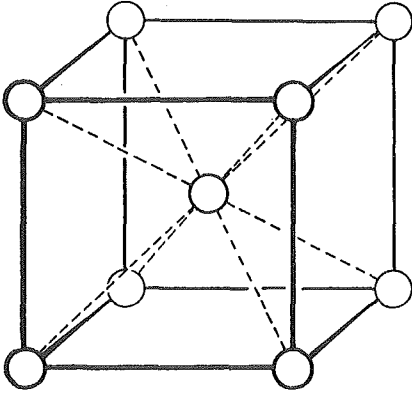


Abb. 1 Kristallgitter des Ferrites (α -Eisen), kubisch-innenzentrierte Atomanordnung.

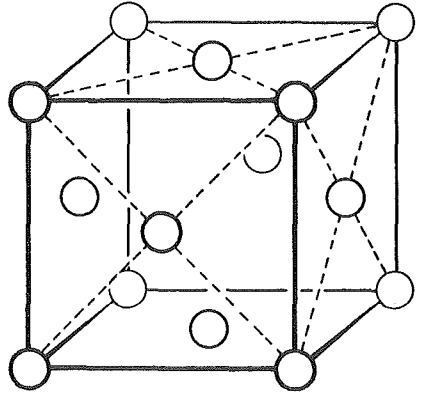
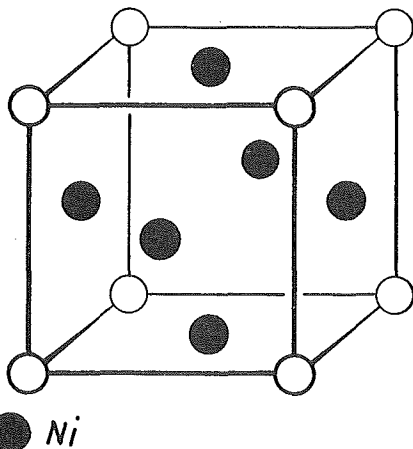
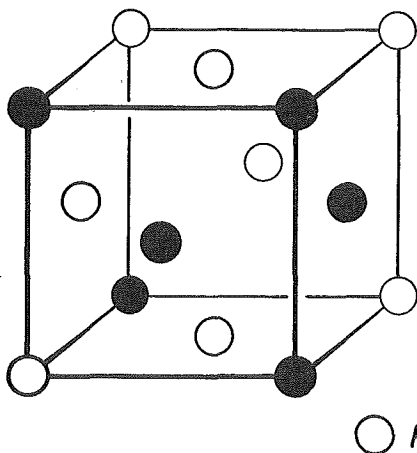


Abb. 2 Kristallgitter des Austenites (γ -Eisen), kubisch-flächenzentrierte Atomanordnung.

Es ist in beiden Fällen je eine Elementarzelle dargestellt.

«Austenit» — weiterhin ab, so stellt sich bei 906° C erneut ein solcher Gitterumbau ein, indem sich wiederum eine kubisch-innenzentrierte Struktur, diesmal mit etwas verkleinerter Würfelmantellänge, ausbildet. Das Gitter der nun entstehenden innenzentrierten Eisenkristalle — des sogenannten «Ferrites» — besitzt eine ganz bestimmte Orientierung zum Austenitgitter, aus welchem es hervorging. Bei dieser Umwandlung muss nämlich nur eine gewisse Auswahl von Eisenatomen im Gitter des Austenites geringfügige Verschiebungen erfahren, damit die Ferritstruktur entsteht. Da diese Bewegungen sehr schnell und nach Art einer Kettenreaktion ablaufen, klappt das Austenitgitter gewissermassen ins Ferritgitter um. Derartige Kristallreaktionen nennt man *polymorphe Umwandlungen*; sie sind mit ganz bedeutenden *Eigenschaftsveränderungen* verbunden, indem sehr viele physikalische Eigenschaften durch sie sprunghaft abgewandelt werden.

Die in der Technik verwendeten Werkstoffe bestehen jedoch nur selten aus reinen Metallen; meistens handelt es sich um Legierungen, welche neben zwei oder mehr Metallen nicht selten auch noch nichtmetallische Elemente, z. B. Kohlenstoff enthalten. Legiert man beispielsweise Eisen mit Nickel, so wird in den entstehenden Kristallen ein Teil der Eisenatome durch Nickelatome ersetzt, Nickelatome treten auf die Gitterplätze einzelner Eisenatome. Man nennt Kristalle, welche eine derartige Verteilung von mehreren Atomarten aufweisen *Mischkristalle*, und zwar in diesem speziellen Falle *Substitutions-Mischkristalle*, weil eine Atomart durch eine zweite ersetzt, substituiert, wird. Die Beimischung von Nickelatomen bewirkt eine Erniedrigung des Austenit \rightarrow Ferrit-Umwandlungspunktes und andererseits eine Erhöhung des Hochtemperatur-Umwandlungspunktes gegenüber Reineisen. Dadurch wird schliesslich bei Legierungen mit über 30 % Nickel der



○ Fe ● Ni

Abb. 3 Ungeregelte Atomverteilung.

Abb. 4 Geregelte Atomverteilung.

Kubisch-flächenzentriertes Substitutions-Mischkristall-Gitter mit Eisen- und Nickelatomen.

flächenzentrierte Mischkristall (Austenit) vom Erstarrungspunkt bis hinunter zur Zimmertemperatur stabil. Die polymorphen Fe-Umwandlungen sind somit in derartigen Legierungen gänzlich unterdrückt. So bleibt z. B. eine Legierung mit dem atomaren Verhältnis $Ni : Fe = 3 : 1$ während der ganzen Abkühlung kubisch-flächenzentriert. Dabei sind zunächst in den bei der Erstarrung entstandenen Kristallen die Nickel- und Eisenatome völlig *regellos* verteilt, wie dies z. B. in Abbildung 3 veranschaulicht ist. Glüht man eine solche Legierung längere Zeit bei etwa $500^{\circ} C$, so beginnt sich der Unterschied zwischen den beiden Atomarten geltend zu machen. Ihre etwas unterschiedliche Grösse und weitere Bauunterschiede führen zu lokalen Spannungen im Kristallgitter, die dadurch abgebaut werden können, dass sich eine geregelte Atomverteilung einstellt. Durch Glühen wird die Beweglichkeit der Einzelatome im Kristallgitter erhöht, so dass sie z. B. paarweise ihre Gitterplätze vertauschen können. Die Atome bewegen sich nun Schritt für Schritt auf andere Gitterplätze (Diffusion), bis eine völlig *geregelte* Anordnung der Nickel- und Eisenteilchen erreicht ist, und zwar nach der in Abbildung 4 dargestellten Art und Weise. Alle Nickelatome besetzen nach Vollendung dieser sogenannten «Überstruktur»-Bildung die Flächenmitten, die Eisenatome die Eckpunkte der an und für sich kubisch-flächenzentriert gebliebenen Elementarwürfel. Wir haben es in diesem Falle mit einer Kristallreaktion zu tun, welche ohne prinzipielle Gitterveränderung während eines längeren Zeitabschnittes abläuft, die jedoch trotzdem mit bedeutenden Eigenschaftsveränderungen verbunden ist. So sind beispielsweise die geordneten Kristalle wesentlich härter als die ungeordneten, und auch die elektrischen und magnetischen Eigenschaften erfahren eine starke Veränderung.

Bereits etwas kompliziertere Verhältnisse liegen dann vor, wenn man dem

Eisen-Chrom zulegiert. Im Gegensatz zum Nickel unterdrückt nämlich ein Gehalt von 14 % Chrom die kubisch-flächenzentrierte Modifikation vollständig, so dass höherlegierte Mischkristalle vom Erstarrungspunkt bis hinunter zur Zimmertemperatur kubisch-innenzentriert verbleiben. So verändert sich z. B. das innenzentrierte Gitter primär erstarrter Ferro-Chrom-Kristalle von der Zusammensetzung $\text{Fe} : \text{Cr} = 1 : 1$ normalerweise beim Abkühlen nicht, und die zunächst regellose Verteilung der Chrom- und Eisenatome bleibt zunächst erhalten. Unterbricht man jedoch die Abkühlung zwischen 850°C und etwa 600°C , oder erwärmt man die Legierung nachträglich wieder auf diese Temperaturen, so beginnen sich im Innern und besonders an den Korngrenzen der Ferro-Chrom-Mischkristalle neue, mikroskopisch kleine und sehr harte Kriställchen auszuscheiden, die nach und nach die ganze innenzentrierte Kristallart aufzehren. Hier liegt eine heterogene Kristallreaktion vor, bei welcher sich die nur bei hohen Temperaturen (über 900°C) stabilen Substitutions-Mischkristalle unter Neubildung einer Kristallart mit andersartigem Gitter, der sogenannten «Sigmaphase», umwandeln. Zwischen den Eisen- und Chromatomen bestehen etwas grössere Unterschiede als zwischen den Fe- und Ni-Atomen. Bei hohen Temperaturen schwingen die Atome um die in den Abbildungen veranschaulichten Schwerpunktlagen, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Dadurch wird das Gitter aufgeweitet, und die Unterschiede zwischen den Atomarten werden gewissermassen verwischt. Die Abkühlung, und damit die abnehmende thermische Bewegung der Atome, lassen jedoch unterhalb von etwa 900°C die Atomunterschiede deutlich in Erscheinung treten, und es stellt sich in der Folge auch hier die Tendenz zur geregelten Atomverteilung ein. Der Unterschied zwischen den Chrom- und Eisenatomen gestattet jedoch hier nicht mehr einen blossen Regelungsvorgang unter gleichbleibender Gitterart wie beim Nickel-Eisen, sondern es muss ein vollkommener Gitterumbau erfolgen. Das kubisch-innenzentrierte Gitter muss abgebaut und eine neuartige Struktur, die Sigma-Kristallart von der Zusammensetzung FeCr aufgebaut werden. Dieser Vorgang erfordert relativ viel Zeit, so dass — besonders bei relativ tiefen Temperaturen, wo die Diffusionsgeschwindigkeit der Atome gering ist — viele tausend Stunden notwendig sein können, bis die Umwandlung vollständig abgelaufen ist. Sie ist mit einer ausserordentlich starken Veränderung der physikalischen Eigenschaften verbunden, indem z. B. die plastisch leicht verformbaren, relativ weichen, innenzentrierten Mischkristalle in die äusserst harte und spröde Sigmaphase übergehen.

$\sigma\text{-FeCr}$ entsteht nun nicht nur bei der Idealzusammensetzung der Legierung mit $\text{Fe} : \text{Cr} = 1 : 1$, sondern ihr Bildungsbereich erstreckt sich herunter bis zu Eisenlegierungen (Stähle) mit nur etwa 15 % Chrom. Genügend langes Tempern hat auch in solchen relativ chromarmen Legierungen die Bildung von Sigmakriställchen zur Folge, und auch in diesem Falle haben sie die ungefähre Zusammensetzung FeCr . Dies zieht natürlich eine Verarmung der umgebenden Chrom-Ferrit-Kristalle (innenzentrierte Eisen-Chrom-Mischkristalle mit z. B. anfänglich 15 % Chrom) nach sich, da ja die Gesamtzusam-

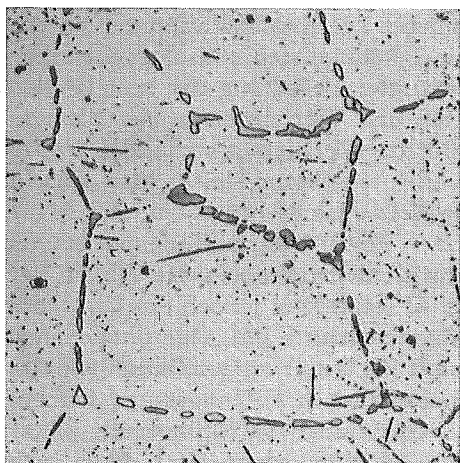


Abb. 5 Mikroskopisches Gefüge eines Cr-Ni-W-Stahles mit 25 % Chrom, aufgenommen nach 50stündiger Glühung bei 850° C. Es sind deutlich die besonders an den Korngrenzen der Eisenkristalle ausgeschiedenen Sigmakriställchen erkennbar. 500fach vergrösserte Anschliffphoto.

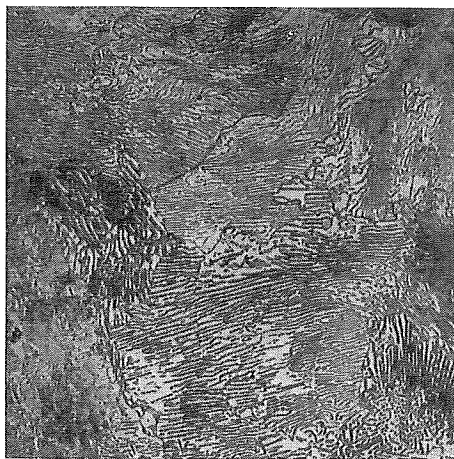


Abb. 7 Mikroskopisches Gefüge eines Kohlenstoffstahles. 200fach vergrössert. Weiss: Ferrit; dunkel: Zementit. Die verschiedene Lage der Lamellenpakete lässt deutlich die ehemaligen Austenitkörner erkennen, die vollständig in Zementit + Ferrit umgewandelt sind.

mensetzung der Legierung konstant bleibt. Da die Chromatome beim Wachstum der einmal gebildeten Sigmakeime aus immer grösserer Entfernung herandiffundieren müssen, geht die Ausscheidung der Sigmaphase aus relativ chromarmen Stählen sehr langsam vor sich. Da jedoch an den Korngrenzen der Chrom-Ferrit-Kristalle Zustände herrschen, welche eine viel schnellere Diffusion der Chromatome erlauben als das Innere der Ferritkristalle, wachsen die zufällig in Korngrenznähe entstandenen Sigmakristalle bedeutend rascher als die im Innern der Stahlgrundmassekristalle liegenden Sigmakeime (Abbildung 5). Auf diese Weise entsteht um jeden Chrom-Ferrit-Kristall herum eine sigmareiche Zone, die äusserst spröde ist und zu einer eigentlichen Versprödung der ganzen Legierung führt. 17 bis 25 % Chrom enthaltende Stähle können beim Tempern respektiv bei Gebrauchstemperaturen zwischen 550° C und 900° C aus den genannten Gründen vollkommen verspröden, nachdem sie vorher vielleicht viele tausend Stunden hochwertige Werkstoffe waren. Gerade diese Erscheinungen bereiten den Erbauern von Dampf- und Gasturbinen seit einigen Jahren grosse Sorge.

Weitere, technisch ausserordentlich wichtige Kristallreaktionen in Eisenlegierungen kommen dadurch zustande, dass sie stets einen gewissen Gehalt an Kohlenstoff aufweisen. Betrachten wir zunächst den besonders einfachen Fall von Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,8 Gew.%. Lässt man eine Eisenschmelze mit einem solchen Kohlenstoffgehalt erstarren, so bildet sich zunächst ein rein austenitischer Stahl, in dessen Kristallen die Eisen-

atome kubisch-flächenzentriert angeordnet sind. Die Kohlenstoffatome, welche beträchtlich kleiner als die Eisenatome sind, können sich zwischen dieselben ins Gitter einlagern, und zwar unter bevorzugter Besetzung der bestehenden Gitterhohlräume, nämlich der Kantenmitten und Würfelzentren der Elementarzellen (Abbildung 6). Hierbei werden die zur Verfügung stehenden Plätze lange nicht alle besetzt, und zudem in völlig regelloser Weise. Man spricht hier von sogenannten *Einlagerungs-Mischkristallen*. Durch die 0,8 Gew.% Kohlenstoff wird der Austenit \rightarrow Ferrit-Umwandlungspunkt von 904°C auf 724°C herabgedrückt, indem die Kohlenstoffatome den Ablauf der polymorphen Reaktion behindern. Bei 724°C setzt dann jedoch die Umwandlung des flächenzentrierten Gitters ins innenzentrierte ein. Der entstehende Ferrit vermag lange nicht so viel Kohlenstoff ins Gitter aufzunehmen wie der Austenit enthielt. Der Grund dieses Verhaltens ist in Folgendem zu suchen: im innenzentrierten Eisengitter bleiben als einzigmögliche Einlagerungsplätze für die Kohlenstoffatome die Kantenmitten der Elementarwürfel. Aber auch diese Stellen sind bedeutend näher an den nächstgelegenen Eisenatommittelpunkten gelegen als die Einlagerungsstellen im Austenit, beträgt doch dort die Strecke zwischen Eisenatomschwerpunkt und nächstbenachbarten Kantenmittelpunkten $1,8\text{ \AA}$, im Ferrit jedoch nur $1,4\text{ \AA}$. Die Kohlenstoffatome vermögen sich deshalb aus Platzmangel nur schwer ins Ferritgitter einzulagern, so dass an Stelle der 0,8 % C im Austenit nur 0,035 % in den Ferrit eingehen können. Der restliche Kohlenstoff wird bei der Umwandlung aus den Eisenkristallen herausgedrängt und reagiert unter Bildung einer neuen Kristallart, des *Eisenkarbides* «Zementit». Dabei ist die Kristallstruktur der Karbidkristallkeime im Eisen bereits vorbereitet. Im Zementit sind nämlich alle Kohlenstoffatome regelmässig von sechs Eisenatomen umgeben, und diese Konstellation besteht bereits in den Eisen-Kohlenstoff-Einlagerungs-Mischkristallen, wenn auch in leicht veränderter Weise. Für C-haltigen Austenit sind z. B. solche von sechs Fe-Atomen umgebene Kohlenstoffatome in der Abbildung 6 ersichtlich, und auch im Ferrit sind ganz entsprechende CFe_6 -Gruppen vorhanden. Sind nun zufälligerweise einige benachbarte Einlagerungsplätze mit C-Atomen besetzt, so ist bereits eine Atomkonstellation vorhanden, welche eine nahe Verwandtschaft zur Struktur von Zementitkeimen besitzt, was naturgemäss bei der Umwandlung des Austenites in Ferrit die Bildung wachstumsfähiger Keime sehr erleichtert.

Die Umwandlung des kohlenstoffhaltigen Austenites geht nun so vor sich, dass in jedem Austenitkristall, ausgehend von einem oder mehreren Punkten, in sehr schneller Abfolge abwechselnd Ferrit- und Zementitkriställchen, beide in Lamellenform, entstehen. Auf diese Weise bilden sich aus jedem Austenitkorn ein oder mehrere Ferrit-Zementit-Lamellenpakete (vgl. Abbildung 7). Die Dicke der Lamellen ist hierbei um so grösser, je langsamer die Reaktion abläuft, d. h. je langsamer die Abkühlung des Stahles erfolgt. Das hat seinen Grund darin, dass die Diffusion der Kohlenstoffatome aus jenen Bereichen des Austenitgitters, welche in Ferrit umklappen, eine gewisse Zeit braucht. Je langsamer die Umwandlung erfolgt, desto mehr Zeit haben dieselben, grös-

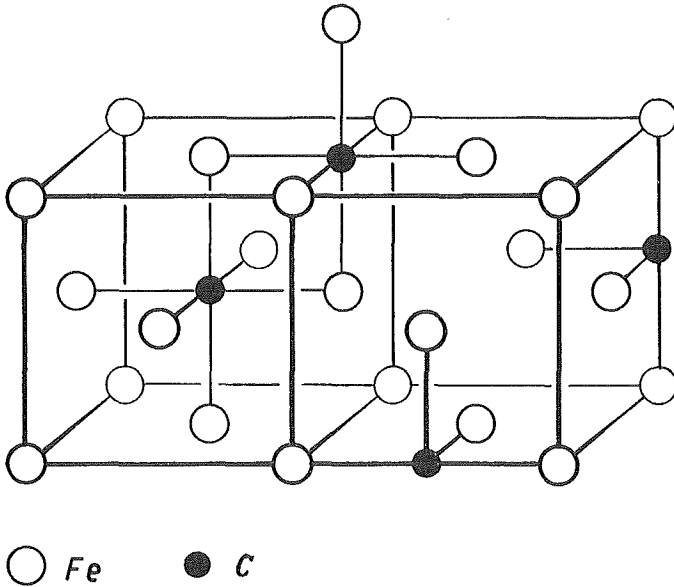


Abb. 6 Kubisch-flächenzentriertes Eisengitter mit eingelagerten Kohlenstoffatomen. Jedes C-Atom ist regelmässig von sechs nächstbenachbarten Eisenatomen umgeben.

sere Gebiete zu verlassen. Es tritt somit die Diffusionsgeschwindigkeit als massgebender Faktor in Erscheinung, wobei die Tatsache, dass beim Umwandlungspunkt die Kohlenstoffatome im Ferrit etwa hundertmal schneller diffundieren als im Austenit noch eine besondere Rolle spielt, können doch auf Grund dieses Phänomens alle jene Ferritkristallteile, welche beim Umklappen zunächst noch zuviel Kohlenstoff enthalten, sehr schnell den zuviel gelösten Anteil herauswerfen. Diese Vorgänge und die Vorbildung von Zementitkeimen in den Eisenkristallen steuern vermutlich den ganzen Ablauf der Reaktion und ermöglichen eine sehr schnelle Bildung der neuen Kristallarten, im Gegensatz zum sehr trägen Kristallisationsvorgang bei der Sigma-FeCr-Ausscheidung. Sie haben somit auch einen ausserordentlich grossen Einfluss auf das mikroskopische Gefüge des Reaktionsproduktes, das seinerseits wiederum alle Eigenschaften des entstandenen Stahles beeinflusst. Und damit hat die geschilderte Kristallreaktion, beziehungsweise ihr Ablauf einen enormen Einfluss auf die Qualität des Kohlenstoffstahles, was die praktische Bedeutung der Kenntnis der im Stahl ablaufenden Kristallreaktionen besonders deutlich macht.

Am eindrücklichsten kommen jedoch derartige Phänomene dann zur Geltung, wenn man an Stelle der reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierung legierte Stähle betrachtet, z. B. Chromstähle mit bis gegen 15% Chrom. Sie sind allgemein unter dem Namen der «rostfreien Stähle» bekannt. Was liegen nun in ihnen bei z. B. 1000° C für Mischkristalle vor? Zunächst sind die Chrom- und Eisenatome wiederum regellos auf die Gitterplätze eines kubisch-flächenzen-

trierten Kristallgitters verteilt, z. B. nach Art der auf Abbildung 8 dargestellten Gitterebene. Ferner sind auf den oben erwähnten Zwischengitterplätzen (Würfelkantenmitten) Kohlenstoffatome eingelagert, wobei auch sie zunächst völlig regellos verteilt sein dürften. Kühlt man derartige komplexe Mischkristalle ab, so wird sich bei der Austenit \rightarrow Ferrit-Umwandlung genau wie beim reinen Eisen-Kohlenstoff-Mischkristall ein Gemenge aus Ferrit (und zwar chromhaltigem Ferrit) und Zementit ergeben. Chrom hat jedoch gegenüber Kohlenstoff eine deutlich höhere chemische Affinität als Eisen, so dass die freiwerdenden Kohlenstoffatome die Tendenz haben, mit den Chromatomen, nicht aber mit den Eisenatomen, Karbidkristalle aufzubauen. Liegen nun irgendwo im Austenitgitter zufälligerweise einige Chromatome nahe beieinander (vgl. Abbildung 8, umrahmtes Gebiet), so wird sich dort aller Voraussicht nach ein Chromkarbidkeim ausbilden. Ist dieser einmal vorhanden, so müssen zu seinem weiteren Wachstum Chromatome aus immer grösserer Entfernung (Abbildung 8: z. B. zuerst von A, später von B, C usf.) herandiffundieren. Nun ist zwar die Wanderung der Kohlenstoffatome bei der Umwandlungstemperatur relativ leicht möglich, diejenige der Chromatome aber bereits sehr schwer. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Chromatome reicht gar nicht dazu aus, um während der Umwandlung das Wachstum eigentlicher Chromkarbidkriställchen zu ermöglichen. Es entstehen vielmehr Karbidkriställchen, welche alle in der Umgebung der wachsenden Keime vorhandenen Metallatome in ihr Gitter einbauen, so dass Karbid-Mischkristalle mit Zementitgitter entstehen, deren Metallatom-Gitterplätze regellos mit Chrom-

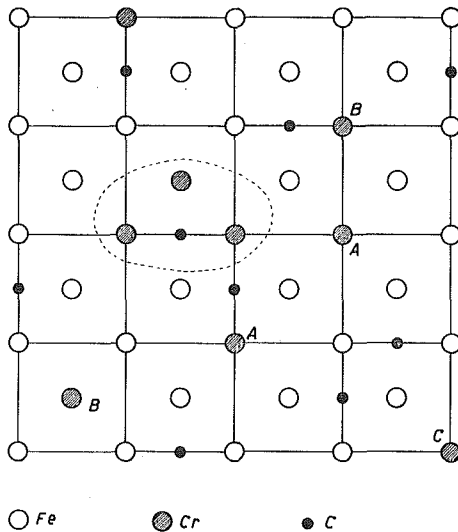


Abb. 8 Gitterebene aus einem kubisch-flächenzentrierten Mischkristall mit regellos auf die Metallatomplätze verteilten Chrom- und Eisenatomen und Kohlenstoffatomen auf den Zwischengitterplätzen.

und Eisenatomen besetzt sind, wobei das Verhältnis $\text{Fe}:\text{Cr}$ praktisch gleich demjenigen des Gesamtstahles ist. Je langsamer aber die Reaktion abläuft, desto mehr Chromatome haben die Gelegenheit, zu den wachsenden Karbidkriställchen heranzudiffundieren, desto chromreicher werden somit die Karbide, um so chromärmer wird damit aber auch der entstehende Ferrit. Auch nachträgliche Glühbehandlungen können die primär chromarm ausgeschiedenen Karbidkristalle in chromreiche umwandeln, indem zwischen dem Ferrit und den Zementitkristallen ein Austausch der Eisen- und Chromatome herbeigeführt wird. Je länger und bei je höherer Temperatur (unterhalb der Umwandlungstemperatur des Eisens) die Glühung stattfindet, desto chromreicher werden die Karbide, und um so mehr verarmt gleichzeitig der Ferrit an Chrom.

Die geschilderten Vorgänge haben wiederum eine grosse praktische Bedeutung. Cr-reicher Ferrit ist nämlich korrosionsfest, rostet nicht, und besitzt auch sonst noch viele vorzügliche Eigenschaften. Chromarmer Ferrit dagegen ist viel anfälliger in bezug auf Korrosion, Rostbildung usw. Wenn somit in derartigen Stählen der Hauptteil des Chromes ins Karbid hineinwandert, so entsteht trotz relativ hohem Chromgehalt der Legierung ein qualitativ schlechter Stahl. Es wird nun auch verständlich, wieso zwei chemisch genau gleich zusammengesetzte Stähle recht verschiedene Eigenschaften aufweisen können. Dabei kann das mikroskopisch erkennbare Gefüge gleich sein, erst die Röntgenfeinstruktur-Untersuchung deckt die Unterschiede in der Zusammensetzung der Einzelbestandteile (z. B. im vorliegenden Falle des Ferrites und Zementites) auf. Wir verstehen nun auch die Vorschriften der Herstellung von Speziallegierungen, welche für die Erzielung bestimmter Eigenschaften sehr streng einzuhaltende Giess- und Wärmebehandlungsprozesse verlangen. Werden Spezialstähle, z. B. Schmiedeprozesse, Schweissarbeiten oder Spannungsfrei-Glühungen ausgesetzt, welche stets mit Kristallreaktionen verbunden sind, so müssen die Behandlungsvorschriften peinlich genau befolgt werden, damit nicht unerwünschte Vorgänge ablaufen.

In hochlegierten Stählen, welche neben Eisen und Chrom noch weitere stark karbidbildende Metalle wie Titan, Niob, Molybdän, Vanadium und Wolfram usw. enthalten können, werden die Verhältnisse noch komplizierter. Chemische Affinität zum Kohlenstoff, Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Legierungselemente, Gittertypus der primär vorhandenen und der sekundär entstehenden Kristallarten sowie ihre gegenseitigen Verwandtschaftsbeziehungen und die Schnelligkeit des Reaktionsablaufes — bedingt durch die äusseren Abkühlungsbedingungen oder nachträglichen Glühprozesse — spielen alle eine entscheidende Rolle.

Kristallreaktionen von der Art, wie sie skizziert wurden, finden in fast allen technischen Legierungen bei ihrer Herstellung und Verarbeitung, aber auch vielfach noch während des Gebrauches statt. Die Ausbildung geordneter Mischkristalle oder gar neuer Kristallarten mit besser geordneter Atomverteilung, wie z. B. im Falle der Sigmaphase, ist sehr verbreitet. Der Zerfall von kompliziert zusammengesetzten Mischkristallen in zwei neue Kristallarten, wie uns am Beispiel des Zerfalles von Austenit in Ferrit und Karbid

vor die Augen geführt wurde, ist ebenfalls sehr häufig. Für die Eigenschaften der entstehenden Kristallgemenge ist dabei die Zusammensetzung der Primärkristalle und die Schnelligkeit des Reaktionsablaufes von grundlegender Bedeutung. Aber auch der Grad der Vollständigkeit des Reaktionsablaufes ist wichtig, indem es darauf ankommt, ob sich z. B. alle Legierungszusatzmetalle in einer neu ausgeschiedenen Kristallart anreichern, oder aber zum mindesten teilweise in den Grundmassekristallen zurückbleiben, wie wir es am Beispiel der Chromstähle kennenlernten. Ferner spielen z. B. bei den Leichtmetalllegierungen jene Kristallreaktionen eine Hauptrolle, welche zwar eingeleitet werden, aber gar nicht vollständig ablaufen. Die optimalsten Duraluminiumeigenschaften sind gerade in jenen Legierungen vorhanden, welche sich im Zustand unvollständig abgelaufener Kristallreaktionen befinden.

Alle Kristallreaktionen, welche ich in kurzen Zügen umrissen habe, wurden unter weitgehender Benützung der Röntgenfeinstruktur-Untersuchungsmethoden aufgeklärt. Dies erhellt, dass die vor vierzig Jahren ausgeführten grundlegenden Interferenzversuche mit Röntgenstrahlen an Kristallen nicht nur zur Bestimmung zahlreicher Kristallstrukturen führten, sondern dass sie es auch ermöglichten, zahlreiche technisch ausserordentlich wichtige Erscheinungen an Werkstoffen zu verstehen. Und dieses Verständnis kann mit-helfen, die Eigenschaften der Werkstoffe in gewünschte Bahnen zu lenken, Schäden vor auszusehen und zu verhüten, und so die Werkstoffeigenschaften voll auszunützen, ja sogar zu verbessern.
