

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

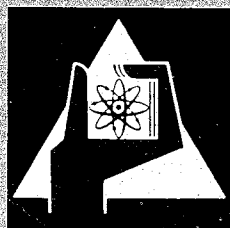
Mai 1968

KFK 748

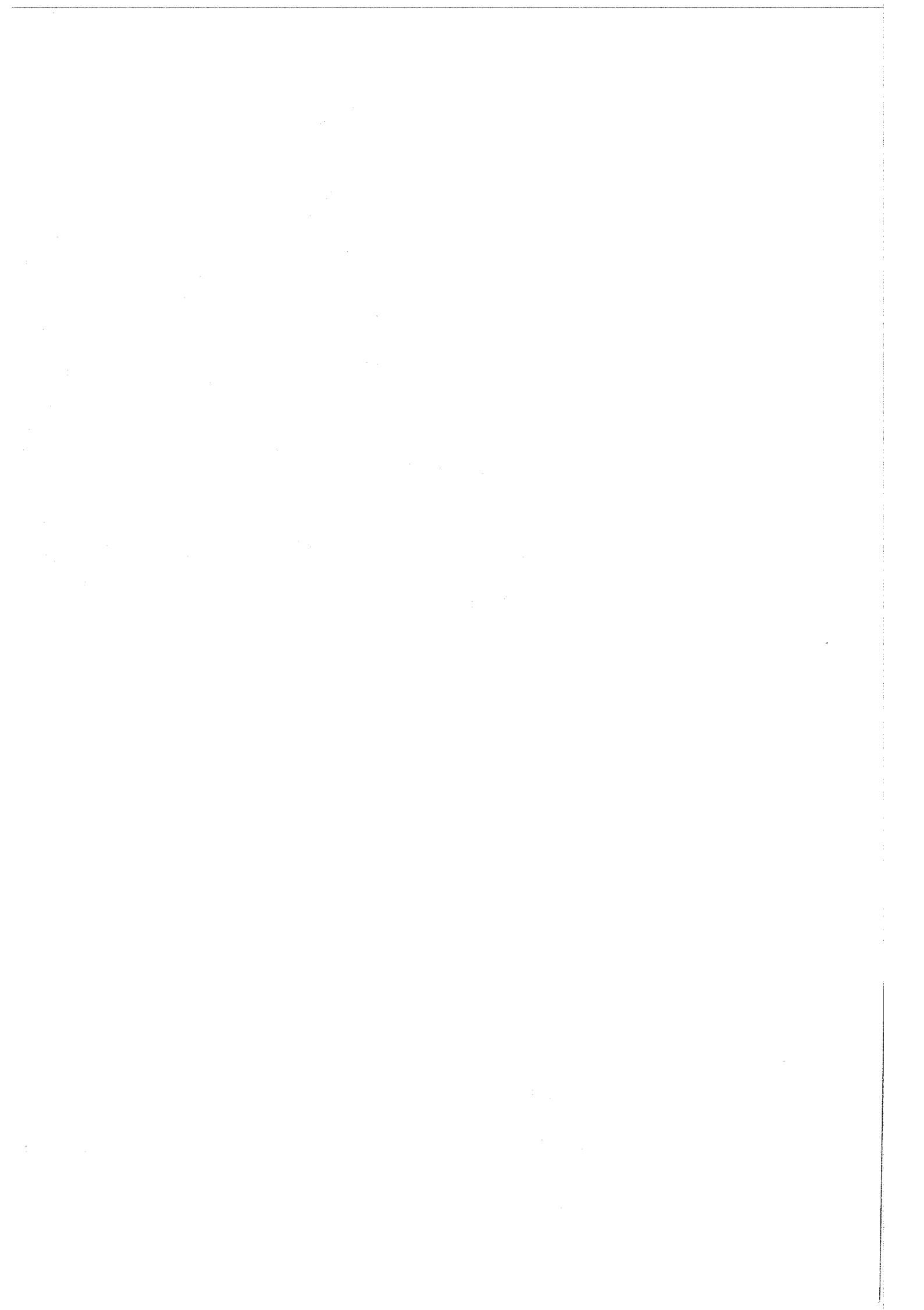
Institut für Reaktorbauelemente

Zur zeitlichen Änderung der freien Energie in  
Austauschreaktionen fester Legierungen

H. Sundermann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mai 1968

KFK 748

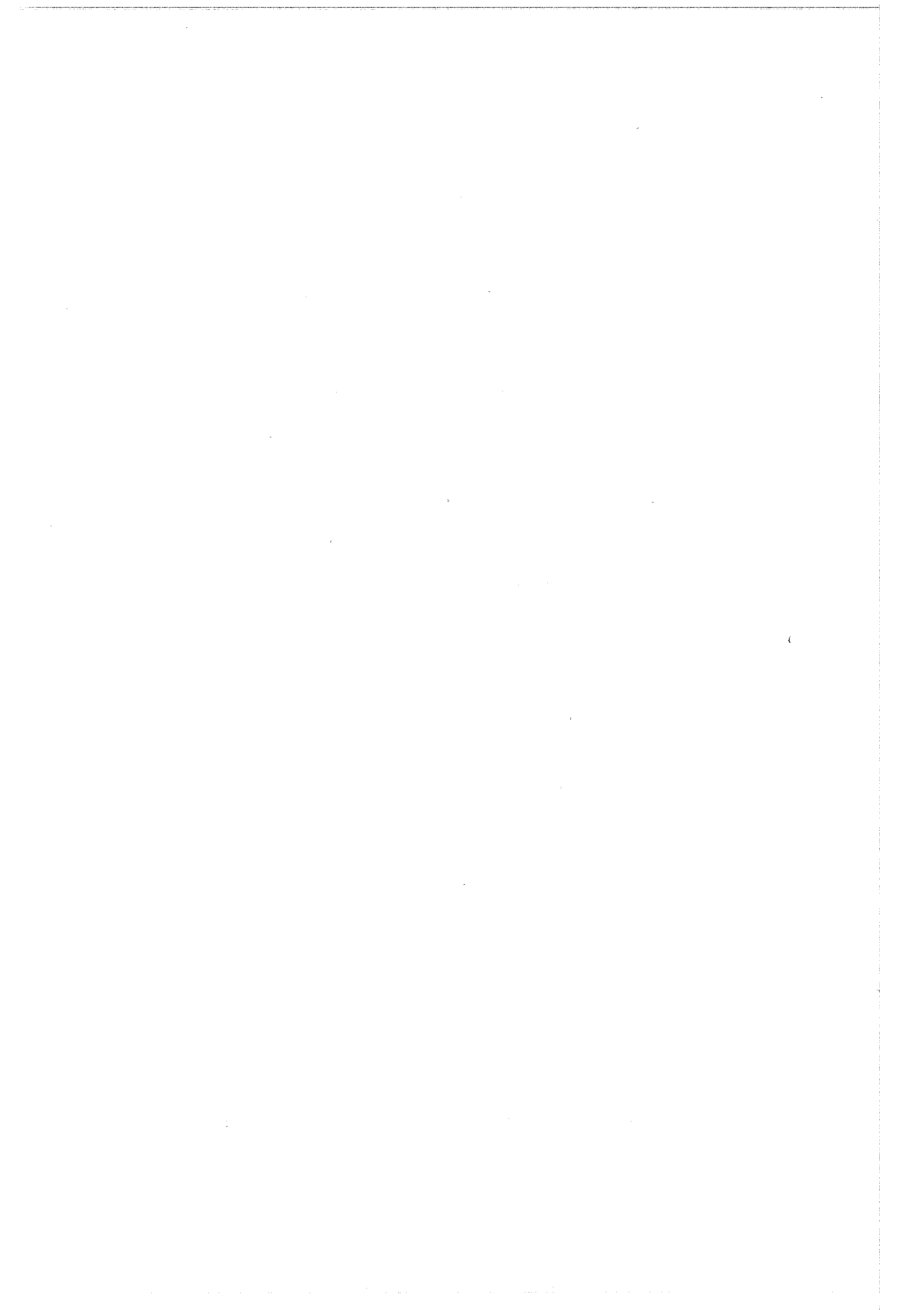
Institut für Reaktorbauelemente

Zur zeitlichen Änderung der freien Energie  
in Austauschreaktionen fester Legierungen

von

H. Sundermann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Zur zeitlichen Änderung der freien Energie in Austauschreaktionen  
fester Legierungen \*).

1. Einführung

Legierungen erlangen meistens die von ihnen geforderten Eigenschaften erst nach Wärmebehandlungen, die bezogen auf die spätere Arbeitstemperatur eine Ungleichgewichtszunahme zur Folge haben. Die Lebensdauer des Werkstoffes bezüglich der gewonnenen Eigenschaft hängt somit davon ab, wie schnell bei Beanspruchung kinetische Vorgänge in festen Werkstoffen zum Abbau jenes Ungleichgewichtes führen.

Verfolgt man, ohne zunächst auf die stofflichen Vorgänge einzugehen, die Änderung einer Eigenschaftsgröße  $E$  eines Werkstoffes mit der Zeit, so zeigt sich oft in weiten Zeitbereichen eine Abhängigkeit der phänomenologischen Form

$$dE/dt = k \cdot E/t$$

und damit

$$\ln E/E_0 = k \cdot \ln t/t_0 \quad (1)$$

Solche Abhängigkeiten treten unter recht verschiedenen Bedingungen in ebenso unterschiedlichen Zusammenhängen auf.-

So zeigt zum Beispiel, wie den Untersuchungen von W. Koch und J. Phillip<sup>1)</sup> zu entnehmen ist, die Vickershärte gegenüber der Anlaßzeit angenähert einen derartigen Verlauf.

\*) vorgetragen am 30.4.1968 in Düsseldorf  
in der VDEh-Sitzung der Arbeitsausschüsse,  
des Chemikerausschuß, des Werkstoffausschuß  
sowie des Ausschuß für Metallurgische Grundlagen.

In ihrem Dauerstandsverhalten folgen Legierungen in der Abhängigkeit der Zeitdauer bis zum Bruch von der Belastung obigem Zusammenhang oft über viele Zeitdekaden. So zum Beispiel zahlreiche, als Reaktorwerkstoffe interessante Legierungen, wie hochwarmfeste austenitische Stähle oder Basis-Legierungen vom Incoloy oder Inconel-Typ, mischkristall- oder ausscheidungsgehärtet, also in ihrem Aufbau unterschiedliche Materialien.

Sicherlich sind die in den verschiedenen Legierungen ablaufenden Reaktionen, die die Eigenschaften verändern, nicht minder unterschiedlich wie die Werkstoffe untereinander, dadurch wird aber das angeführte integrale Zeitgesetz nur um so auffälliger hervorgehoben.

Die jeweiligen Ursachen der Eigenschaftsänderungen können nur von Fall zu Fall durch eingehende Untersuchungen<sup>2)</sup> über die Kinetik im Gefüge der festen Werkstoffe verfolgt werden, was für die Werkstoffentwicklung sehr wesentlich ist und was meist nur durch die quantitative koordinative Analyse mit Hilfe der Isolierungs- und Trennmethode inklusive der bekannten mikroanalytischen Bestimmungsverfahren, wie sie in der Metallkundlichen Analyse zusammenwirken<sup>3)</sup>, durchzuführen ist.-

Mit Hilfe dieser Verfahren bestimmen zahlreiche Autoren unter anderem die Verteilung von Substitutionsmetallen im Stahl<sup>4-12)</sup>. Dabei wurde die Existenz konstanter Nernst'scher Verteilungskoeffizienten vorausgesetzt. W. Koch und Mitarbeiter<sup>13-15)</sup> untersuchten das Fortschreiten des Austausches von Substitutionsmetallen zwischen Zementit und Ferrit und wiesen entgegen früheren Annahmen darauf, daß in derartigen Austauschreaktionen keine konstante Verteilungskoeffizienten vorliegen können, sondern daß sich nach dem Massenwirkungsgesetz das Konzentrationsverhältnis des Substitutionsmetalls z.B. im Zementit - (M) - zum Metall im Ferrit - M - mit der Gesamtkonzentration des Substitutionsmetalles im Stahl ändern muß. Die Reaktionsgleichung für einen derartigen Austausch zwischen zwei Phasen lautet im vorliegenden Fall:



Für die freie Bildungsenergie  $F$  der Reaktion gilt:

$$F = RT \ln W/K$$

mit dem momentanen Verteilungswert

$$W = (M) \cdot Fe / (Fe) \cdot M \quad (3)$$

wobei  $(M)$ ,  $(Fe)$ ,  $M$ ,  $Fe$  die jeweiligen momentanen Konzentrationen bedeuten. Im Gleichgewicht, also für  $F = 0$ , geht der Verteilungswert  $W$  in die Massenwirkungskonstanten  $K$  über.

W. Koch und H. Keller<sup>15)</sup> bestimmten aus Proben gleicher Anfangsverteilung  $W = W_a$  in Abhängigkeit von der Anlaßzeit  $t$  den Verteilungswert  $W(t)$  durch Analyse der isolierten und getrennten Phasen. Der zeitliche Ablauf der Reaktion, d.h., der jeweilige Abstand vom Gleichgewicht, wurde über die freie Energie - als Maß der noch vorhandenen Affinität der Reaktion - verfolgt.

Während die Auftragung der Verteilungswerte  $W$  über verschiedene Zeitmaßstäbe keinen funktionell einfach faßbaren Zusammenhang zeigte, ergab die Auftragung von  $\ln(W)$  über  $\log(t)$  im Rahmen der experimentellen Genauigkeit Geraden und damit die Beziehung

$$F = RT \ln W/K = k \ln t/\tau_0 \quad \text{für } t < \tau_0 \quad (4)$$

mit  $\tau_0$  als zeitlichen Endpunkt der Reaktion.

Diese Beziehung hat die gleiche Gestalt wie die Gleichung (1) da der Verteilungswert  $W$  als Eigenschaftsgröße phänomenalogisch in gleicher Weise mit der Zeit verknüpft wird.

Während diese Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften von der Zeit als experimentelle Erfahrung hingenommen wird, löste die gleichartige Verknüpfung der thermodynamischen Größen in stärkerem Maße die Frage nach dem funktionellen Zusammenhang aus.

Die experimentelle Beziehung (4) wurde in allen untersuchten Systemen<sup>1)</sup>, Fe-Mn-C, Fe-Co-C, Fe-Cr-C, Fe-Ni-C und Fe-Si-C bestätigt, und ist somit auch in anderen Systemen zu erwarten. Bei Vergleichen der Anstiegswerte der zugehörigen verschiedenen Reaktionen stellte sich weiter heraus<sup>16)</sup>, daß die Anstiegskonstanten  $k$  stets etwa in der Größenordnung von  $RT$  und die negativen Abweichungen von  $RT$  noch

in den Grenzen der experimentellen Streuung lagen. Diese überraschend einfachen Ergebnisse blieben unbefriedigend, da eine reaktionskinetische Erklärung ausblieb.-

Aus den experimentellen Ergebnissen ging eindeutig die Reproduzierbarkeit isolierungstechnischer Analysenbefunde beim Verfolgen kinetischer Vorgänge in Werkstoffen hervor. Darauf gestützt muß das Ergebnis jener Untersuchungen als Grenzgesetz eines thermodynamisch-kinetischen Zusammenhanges zu verstehen sein, der im Nachfolgenden untersucht wird. -



## 2. Der thermodynamische Zusammenhang.

Die experimentell gesicherte, aber thermodynamisch nicht geklärte Beziehung über den Zeitverlauf der freien Energie in Austauschreaktionen,  $F = k \ln t/\tau_0$ , für  $t \leq \tau_0$ , welche das Abklingen eines Ungleichgewichtes beschreibt, soll hier näher untersucht werden.

Die Rechnung wird allgemein für Austauschreaktionen vom Typ der Gleichung (1) durchgeführt.

(Anmerkung:

Auftretende Systemkonstanten, - wegen der allgemeinen Behandlung sind sie hier numerisch uninteressant, - werden jeweils zur Vereinfachung der Formulierung soweit wie möglich zusammengefaßt und neu benannt. Alle Konstanten sind also in einfacher Weise auf die ursprünglichen zurückzuführen.)

Da die Summenanalyse im Stahl unverändert ist, gilt für Konzentrationsänderungen

$$dM = d(M)/\gamma_1 = dFe/\gamma_2 = d(Fe)/\gamma_3 \quad (5)$$

daher lassen sich sämtliche Konzentrationen durch eine, z.B. durch M ausdrücken:

$$\begin{aligned} M &= M \\ Fe &= \gamma_1 M + C_1 \\ (M) &= \gamma_2 M + C_2 \\ (Fe) &= \gamma_3 M + C_3 \end{aligned} \quad (6)$$

W/K ist damit nach (3) und (6) mit neuen Konstanten  $\alpha$ ,  $\beta$  darstellbar als

$$W/K = \frac{\alpha_1 M^2 + \alpha_2 M + \alpha_3}{\beta_1 M^2 + \beta_2 M} \quad (7)$$

Für die zeitliche Änderung des Substitutionsmetalles M (siehe S.6 Anmerkung unten) werden gleichbleibende Diffusionsverhältnisse vorausgesetzt. Damit folgt als Ansatz für die Änderung des Substitutionsmetalls:

$$dM = [-k_1 (Fe) M + k_2 (M) Fe] dt \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) folgt unter Berücksichtigung der Gleichung (6) und neuen, vereinfachenden Konstanten Q, R, S

$$\frac{dM}{QM^2 + RM + S} = dt \quad (9)$$

Setzt man  $\sqrt{-D} = \delta$  mit  $D = 4QS - R^2$ ,

so liefert die Integration der Gleichung (9)

$$\frac{1}{\delta} \ln \frac{2QM + R - \delta}{2QM + R + \delta} = t + \tau \quad (10)$$

Gleichung (10) läßt sich umformen in

$$-\frac{2}{\delta} \operatorname{ArTh} \frac{2QM + R}{\delta} = t + \tau \quad \text{für } \delta \text{ reell} \quad (11)$$

bezw.

$$\frac{2}{\delta} \operatorname{arctg} \frac{2QM + R}{\delta} = t + \tau \quad \text{für } \delta \text{ imaginär} \quad (12)$$

Da für endliche Werte t aus der Gleichung (12)  $M = \infty$  resultieren würde, muß  $\delta$  reell sein und Gleichung (12) somit als Lösung ausscheiden.

Aus Gleichung (11) folgt daher für M

$$M = \frac{\delta [1 - \exp \delta (t + \tau)]}{2Q [1 + \exp \delta (t + \tau)]} + \frac{R}{2Q} \quad (13)$$

Anmerkung: Wenn sich während der Reaktion die Diffusionswege ändern, bleibt das Verhältnis der Geschwindigkeitsparameter  $k_1 : k_2$  unverändert gleich K, aber die Absolutwerte  $k_{1,2}$  können sich gleichsinnig ändern, was man durch einen Ansatz  $k_{1,2} = k_{1,2}^* (1 + \alpha t)$  berücksichtigen könnte. Dies würde in den folgenden Gleichungen noch ein quadratisches Zusatzglied in der Zeitabhängigkeit liefern, was aber qualitativ die weiteren Überlegungen nicht beeinflussen würde.

Aus den Gleichungen (13) und (7) resultiert mit wieder neuern, vereinfachenden Konstanten  $A_v, B_v$

$$\frac{W}{K} = \frac{A_1 e^{2\delta t} + A_2 e^{\delta t} + A_3}{B_1 e^{2\delta t} + B_2 e^{\delta t} + B_3} \quad (14)$$

Aus  $\frac{W}{K}(t \rightarrow \infty) = 1$  folgt sofort, daß  $A_1 = B_2$ .

Man kann ferner normieren  $\frac{W}{K}(t=0) = 0$ , also  $W_0 = 0$  setzen.

Dies bedeutet, daß sich zur Zeit  $t = 0$  das Substitutionsmetall vollständig im Ferrit befindet. Daraus folgt  $A_3/B_1 = -1 - A_2/B_1$ . (Die Festsetzung  $W(t=0) = 0$  ist keine Einschränkung, sofern man berücksichtigt, daß bei Transformation der Zeit gemäß  $t + \tau = t'$   $W(t' = \tau) = W_a \neq 0$  und  $W(t' = 0) = 0$  so vorgegeben werden können, als ob das System während einer gegenüber  $t = 0$  zurückliegenden Zeit  $\tau$  von  $W = 0$  auf  $W = W_a$  angestiegen sei. Siehe dazu später Bild 40).

Setzt man  $A_3/B_1 = L$ ,  $B_2/B_1 = M$  und  $B_3/B_1 = P$ , so folgt für Normierung auf  $\tau = 0$

$$\frac{W}{K} = \frac{e^{2\delta t} + L e^{\delta t} - 1 - L}{e^{2\delta t} + M e^{\delta t} + P} \equiv \frac{Z(\text{ähler})}{N(\text{enner})} \quad (15)$$

Bildet man

$$\frac{d \frac{W}{K}}{d \ln t} = \frac{W}{K} \frac{d \frac{W}{K}}{d t} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln \frac{W}{K}}{d \ln t} = \frac{t}{K} \frac{d \frac{W}{K}}{d t},$$

so folgt durch Vergleich für  $t > 1$

$$\text{da } W \leq 1, \quad \frac{d \ln \frac{W}{K}}{d \ln t} \geq \frac{d \frac{W}{K}}{d \ln t}.$$

Die Kurven  $(W/K) \lg e = f(\lg t)$  und  $\lg e + \lg W/K = h(\lg t)$  müssen also für  $1 \ll t$  ineinander übergehen.

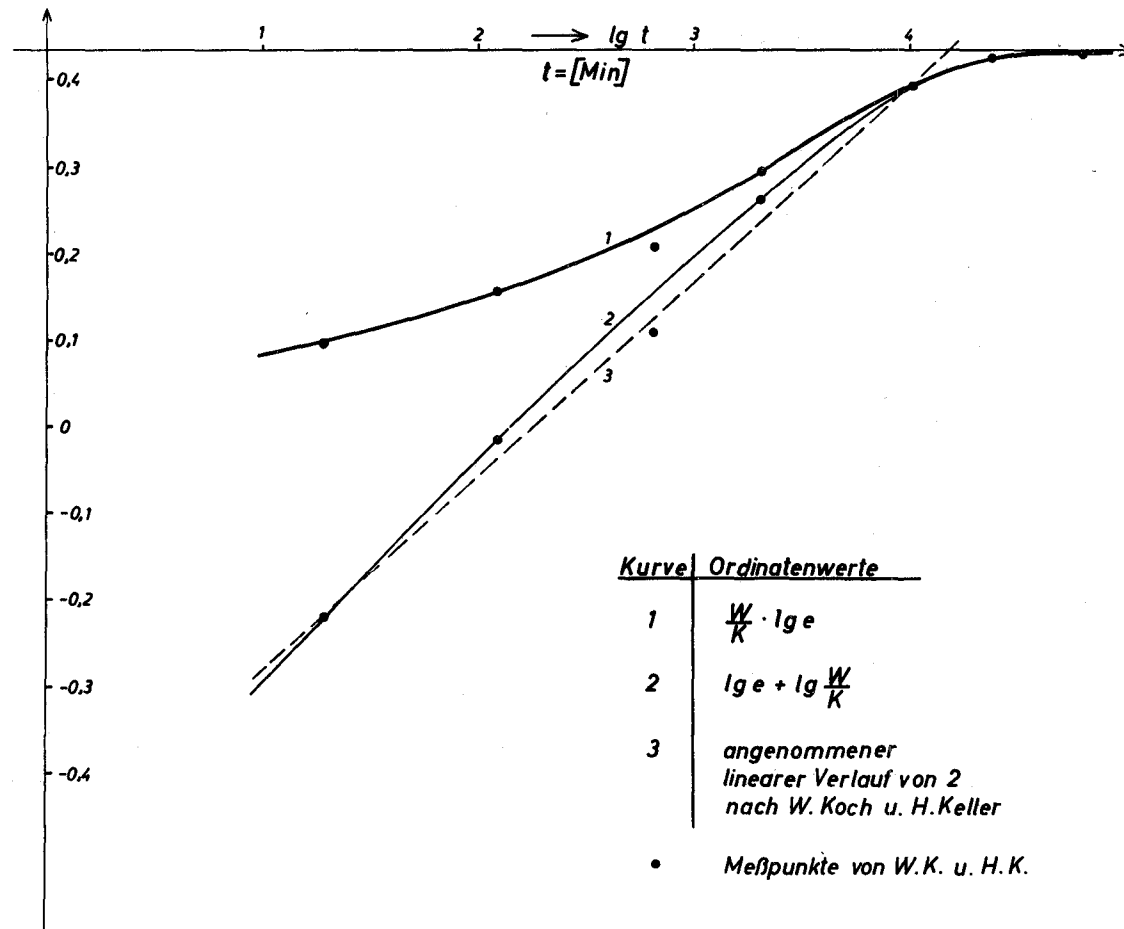


Bild 1 : Zum Ablauf von Austauschreaktionen

Die obere Kurve  $W/K = f(\ln t)$  bzw.  $W/K \lg e = f(\lg t)$  wurde von W. Koch und H. Keller im System Fe-Mn-C gemessen. Die Autoren stellten die Meßpunkte in einem Diagramm  $\lg W/K$  gegen  $\lg t$  dar, was hier im Bild 1 der Auftragung  $\lg e + \lg W/K$  gegen  $\lg t$  entspricht, um so die gemeinsame Einmündung für  $t \rightarrow \infty$  zu zeigen.

Die Meßpunkte im doppeltlogarithmischen Diagramm charakterisierten die Autoren nun durch eine Gerade und nicht durch eine der ursprünglichen Meßkurve 1 entsprechenden Kurve 2. - Damit erhielten sie das Gesetz  $\ln W/K = \ln t / \tau_0$ , bzw.  $F = k \ln t / \tau_0$ , welches im Rahmen der experimentellen Genauigkeit in weiteren Untersuchungen immer wieder auftrat. -

Bezieht man auf die aus der Theorie folgende Beziehung (15), so erhält man für die Steigung  $S$  der Tangente an die Kurve  $\lg W/K = f(\lg t)$

$$S = \frac{d \ln \frac{W}{K}}{d \ln t} = \frac{L (\dot{Z} N - \dot{N} Z)}{Z N} \quad (16)$$

Für  $t = 0$  gilt für den Grenzwert  $S_0$ , wenn man  $Z$  als Reihe darstellt:

$$S_0 = \frac{L \dot{Z}}{Z} = \frac{L(2\delta + L\delta)}{1 + 2\delta t + L + L\delta t - 1 - L} = 1. \quad (17)$$

In der Gleichung (15) wird gemäß der allgemeinen Herleitung über die Konstanten  $L$ ,  $H$  und  $P$  nicht weiter verfügt (obschon sie letztlich natürlich als Funktion der ursprünglichen System-Konstanten  $\gamma_v$ ,  $c_v$ ,  $k_1$  und  $k_2$  bestimmt sind).

Während die bisherige Kenntnis  $0 \leq W/K \leq 1$ ,  $S_0 = 1$  und  $S(t \rightarrow \infty) = 0$  den Verlauf der mathematischen Funktion  $W/K$  also noch weitgehend offen läßt, darf man von der physikalischen Funktion  $W/K$  monotonen Verlauf und weiter die Monotonie des Anstiegs  $S = S(\ln t)$  von 1 nach 0 erwarten.

Beziehungen zwischen den eingeführten Konstanten.

$$\alpha_1 = \gamma_1 \gamma_2$$

$$\alpha_2 = \gamma_1 C_2 + C_1 \gamma_2$$

$$\alpha_3 = C_1 C_2$$

$$\beta_1 = \gamma_3 \cdot K$$

$$\beta_2 = C_3 \cdot K$$

$$Q = k_2 \beta_1 - k_1 \alpha_1$$

$$R = k_2 \beta_2 - k_1 \alpha_2$$

$$S = -k_1 \alpha_3$$

$$\delta = \sqrt{R^2 - 4QS}$$

zu Gleichung 7

zu Gleichung 9

$$A_1 = e^{2\delta\tau} (\alpha_1 \delta^2 - 2\alpha_1 \delta R + 2\alpha_1 RQ - 2\alpha_1 \delta Q + 2\alpha_2 RQ + 4\alpha_3 Q^2) : 4Q^2$$

$$A_2 = e^{\delta\tau} (-2\alpha_1 \delta^2 + 4\alpha_1 RQ + 4\alpha_2 RQ + 8\alpha_3 Q^2) : 4Q^2$$

$$A_3 = (\alpha_1 \delta^2 + 2\alpha_1 \delta RQ + 2\alpha_1 RQ + 2\alpha_2 RQ + 4\alpha_3 Q^2) : 4Q^2$$

$$B_1 = e^{2\delta\tau} (\beta_1 \delta^2 - 2\beta_1 \delta R + 2\beta_1 RQ - 2\beta_1 \delta Q + 2\beta_2 RQ) : 4Q^2$$

$$B_2 = e^{\delta\tau} (-2\beta_1 \delta^2 + 4\beta_1 RQ + 4\beta_2 RQ) : 4Q^2$$

$$B_3 = (\beta_1 \delta^2 + 2\beta_1 \delta RQ + 2\beta_1 RQ + 2\beta_2 RQ) : 4Q^2$$

zu  
Gleichung 14

ferner gelten die Beziehungen:

$$k_1/k_2 = K ; A_1 = B_1 \text{ und für } \tau = 0 \quad A_3 = -B_1 - A_2$$

$$L = A_3/B_1 ; H = B_2/B_1 \text{ und } P = B_3/B_1$$

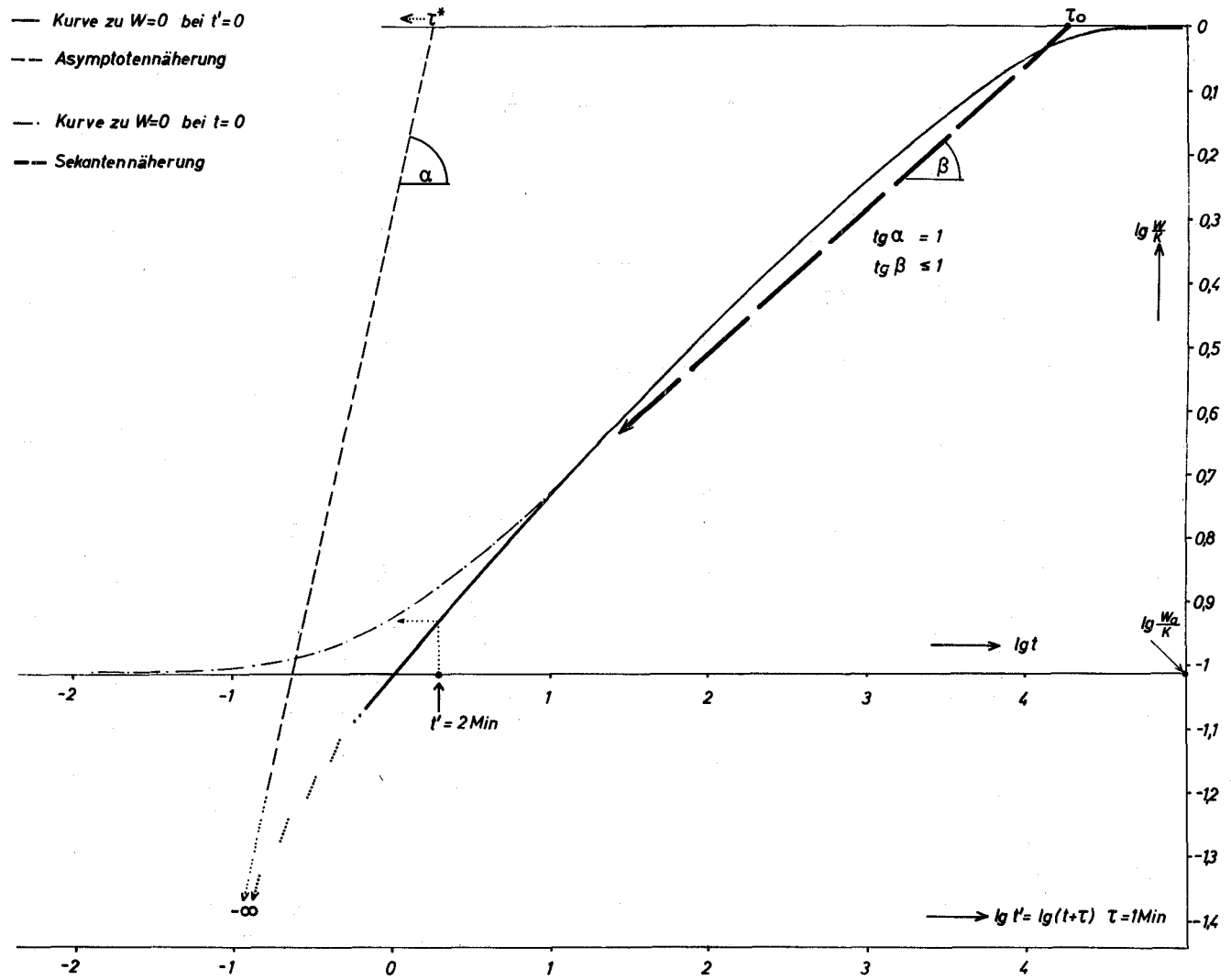


Bild 2 :      Zeitverlauf der freien Energie  
 mit Sekanten- u. Asymptoten-Näherung

Aus diesen Monotonie-Forderungen folgt, daß für  $t = 0$  die Tangente an die Kurve  $\ln W/K = f(\ln t)$  zugleich Asymptote des stark aufsteigenden Astes dieser Kurve ist.

Die Gleichung dieser Asymptote lautet

$$\lg \frac{W}{K} = \lg \frac{t}{\tau^*} \quad \text{mit } \tau^* = \frac{1+H+P}{2+L}, \quad (18)$$

wie aus Gleichung (15) folgt, wenn man für Zähler und Nenner getrennt die ersten beiden Potenzreihenglieder für  $t \ll 1$  einsetzt.

Damit besteht für die freie Bildungsenergie  $F$  die Asymptoten-Näherung:

$$\text{für } t \ll \tau^*, \quad F = RT \ln \frac{W}{K} = RT \ln \frac{t}{\tau^*}. \quad (19)$$

W. Koch und H. Keller fanden demgegenüber experimentell:

$$\text{für } t \leq t_0, \quad F = RT \ln \frac{W}{K} = k \ln \frac{t}{t_0} \quad (20)$$

Wie aus dem Bild 2 hervorgeht, stellt die Beziehung von W. Koch und H. Keller die entsprechende Sekanten-Näherung zur theoretischen Kurve dar.

Damit ist auch verständlich, weshalb die Untersuchungen keine wesentlich von  $RT$  verschiedene Anstiegswerte  $k$  zeigten: Denn je stärker das Ende der Reaktionen vernachlässigt wird und je früher erste Meßpunkte aufgenommen werden, umso eher gilt für den Anstieg der Sekanten-Näherung  $k \leq RT$ .

Wie aus dem Diagramm hervorgeht, ist die Sekanten-Näherung von W. Koch und H. Keller in jedem Falle genauer als die Asymptoten-Näherung, die ja letztlich auf  $W(0) = 0$  und nicht auf  $W(0) = W_a$  bezogen ist und da ferner die Reaktionsendzeit  $t_0$  weit besser der Realität angepaßt ist als  $\tau^*$  der Asymptoten-Näherung.

Die Ergebnisse der metallkundlichen Analyse von Austauschreaktionen



stehen somit mit dem hier aufgezeigten thermodynamischen Zusammenhang in Übereinstimmung. Die Untersuchungen werden fortgesetzt, sowohl in Hinblick auf das dem chemischen Ablauf überlagerte Kornwachstum, als auch in Hinblick auf Reaktorwerkstoffe im Temperaturgefälle<sup>17)</sup>. -

Zusammenfassung :

Die mit Hilfe der Isolierungs- und Trennmethoden inklusive der bekannten mikrochemischen Bestimmungsverfahren, wie sie in der Metallkundlichen Analyse zusammenwirken, gewonnenen experimentellen Ergebnisse über die Zeitabhängigkeit der freien Energie in Austauschreaktionen fester Legierungen werden auf einen thermodynamisch-reaktionskinetischen Zusammenhang zurückgeführt. Die Ergebnisse von W. Koch und Mitarbeitern passen sich danach einer Asymptoten- bzw. einer Sekantennäherung zur funktionellen Beziehung an. Die analytische Aussagekraft der Arbeitsmethoden der Metallkundlichen Analyse für physikalisch-chemische Vorgänge in Werkstoffen fanden in den Untersuchungen ihre Bestätigung.

Literatur

- 1.) J. Philipp : Dr.Ing-Dissertation, 1967, T.H.-Clausthal
- 2.) W. Koch, A. Schrader, : Stahl u. Eisen 78, (1958), Heft 18, 1250/62  
A. Krisch, H. Rode
- 3.) H. Sundermann : Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK-  
Bericht 692, April 1968
- 4.) A. Hultgren : Kungl. Svenska Vetenskapsakad.  
Handl. 4 (1935) Nr. 3
- 5.) W. Tofaute, C. Küttner : Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1936) 607/17  
u. A. Büttinghaus
- 6.) E. Houdremont, P. Klinger: Arch. Eisenhüttenwes. 15 (1941) 257/70  
u. G. Blaschczyk
- 7.) E. Houdremont, W. Koch : Arch. Eisenhüttenwes. 18 (1945) 147/54  
u. H. J. Wiester
- 8.) W. Koch u. H. J. Wiester : Stahl u. Eisen 69 (1949) 73/79
- 9.) K. Kuo : Jernkont. Ann. 137 (1953) 149/56
- 10.) F. Wever u. W. Koch : Stahl u. Eisen 74 (1954) 989/1000
- 11.) F. Wever u. W. Koch : Forschungsber. d. Landes NRW 313 1/76  
u. H. Rhode
- 12.) A. Wittmoser u. W. D. Gras: Gießerei, techn.-wiss. Beih.  
15 (1963) 75/88
- 13.) W. Koch : Angew. Chem. 75 (1963) 241/46
- 14.) W. Jellinghaus u. W. Koch: Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963) 761/65
- 15.) W. Koch u. H. Keller : Arch. Eisenhüttenwes. 35 (1964) 1173/80
- 16.) H. Sundermann : unveröffentlicht
- 17.) H. Sundermann : Kernforschung Karlsruhe, KFK-Bericht 477  
1967