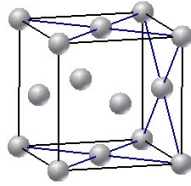


Austenit

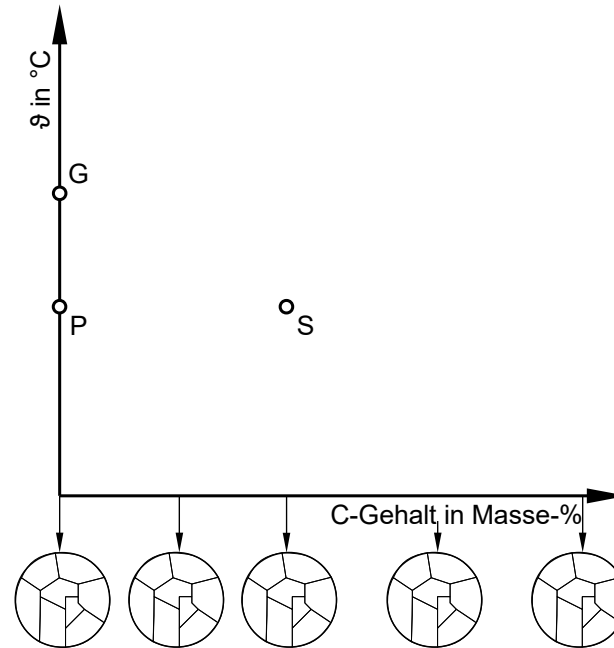
C – Gehalt: _____

Merkmale:



Fe-Fe₃C-Diagramm Stahlecke

°E



Perlit

C – Gehalt: _____

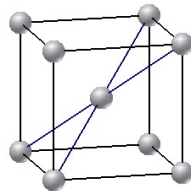
Merkmale:



Ferrit

C – Gehalt: _____

Merkmale:



Martensit

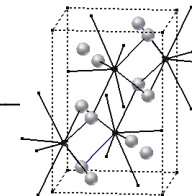
C – Gehalt: _____

Merkmale: _____

Zementit

C – Gehalt: _____

Merkmale:



Austenit

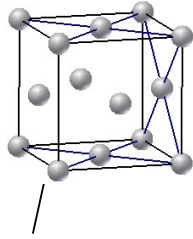
C – Gehalt: < 2,06 %

Merkmale:

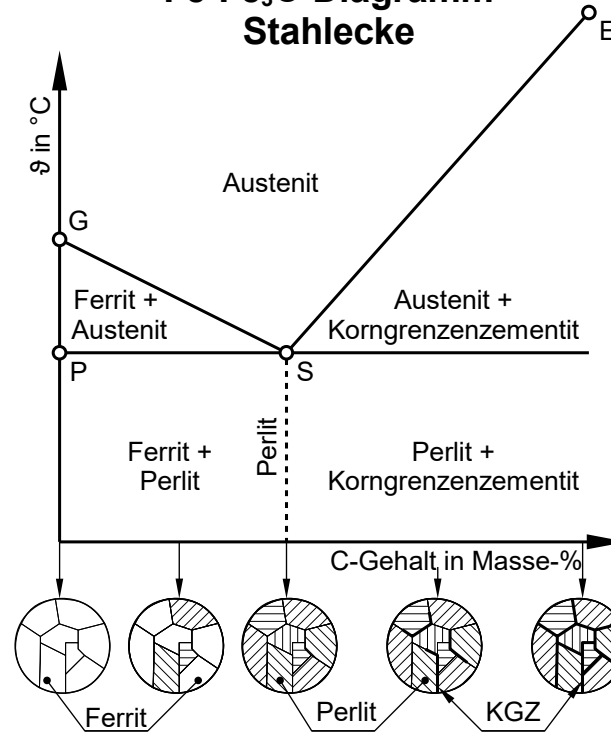
kfz (kubisch-flächenzentriert),
mit Platz für ein C-Atom

sehr zäh, hochwarmfest → Turbinen
unmagnetisch → Kriegsschiffe
korrosionsbeständig → Küchentechnik
geeignet bei Tieftemperaturanwendungen
sehr gut verformbar, kann nicht normalgeglüht
bzw. abschreckgehärtet werden

Stahl mit genügend Cr, Ni oder Mn bleibt auch
bei Raumtemperatur austenitisch, ist wegen
dieser Legierungselemente aber teuer.



Fe-Fe₃C-Diagramm Stahlecke



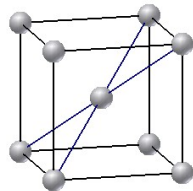
Ferrit

C – Gehalt: < 0,02 %

Merkmale:

krz (kubisch-raumzentriert), kaum Platz für C

weich, zäh, gut umformbar → diese Eigenschaften
nehmen im Stahl mit dem C-Anteil ab
korrosionsanfällig, versprödet bei tiefen
Temperaturen
leitet magnetischen Fluss gut → Kerne für
Trafos und Relais, Kochtöpfe für Induktions-
herde



Perlit

C – Gehalt: = 0,83 %

Merkmale:

feinkörniges (⇒ hohe Festigkeit) Kristall-
gemisch aus Ferrit und Zementit:
Eutektoid (= kleines Eutektikum).

häufig lamellare Anordnung ⇒ perlmutartiger
Glanz



Martensit

C – Gehalt: > 0,2 %

Merkmale:

„Ferrit“ mit zwangsgelöstem C ⇒ verspanntes
Gitter ⇒ hart, fest und spröde

Ziel des Abschreckhärtens
(= martensitisches Härten)

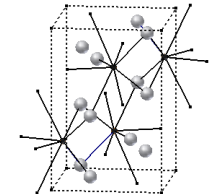
Zementit

C – Gehalt: = 6,67 %

Merkmale:

Kompliziertes Gitter aus C und Fe
Fest, hart, spröde, nicht umformbar → Eigen-
schaften nehmen im Stahl mit dem C-Anteil zu

Im Perlit enthalten, zwischen 0,83% C und
2,06% C auch als Korngrenzenzementit (KGZ)



Gewerbeschule
Lörrach

Eisen – Kohlenstoff – Diagramm
Stahlecke

Lösungsvorschläge



Stahl

Stahl¹ ist eine härt- und schiedbare Legierung aus Eisen und max. 2,06 % Kohlenstoff, die weitere Legierungselemente enthalten kann. Das Wort *Stahl* stammt aus dem Altgermanischen und bedeutete schon damals *härt- und schmiedbares Eisen*.

Stahl bildet beim Abkühlen aus der Schmelze zunächst das Mischkristall Austenit, das den Kohlenstoff vollständig löst. Das Ergebnis der weiteren Abkühlung ist stark von den Legierungsbestandteilen und dem Abkühlungsverlauf abhängig, die die Kristallbildung beeinflussen. Damit können die Eigenschaften des Stahles gesteuert werden.

Austenit (γ -Fe)

Austenit ist die Bezeichnung für Stahl, bei dem das Eisen in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter vorliegt. Es ist nach dem Werkstoffwissenschaftler Sir William Chandler Roberts-Austen (1843-1902) benannt.

Austenit entsteht bei der Abkühlung aus der Schmelze unterhalb der A-C-Linie. Fe-Atome ordnen sich zu einem kfz-Gitter, das Platz für ein C-Atom bietet². Es kann aber höchstens jede dritte Elementarzelle mit einem C-Atom besetzt werden, weil ein eingelagertes C-Atom die benachbarten Gitter verzerrt. Nach Gewichtsprozenten kann Austenit bei 1147°C bis zu 2,06 % Kohlenstoff lösen, bei 723°C nur noch 0,83 % C. Die C-Atome lagern sich im Fe-Gitter ein ohne Fe-Atome zu ersetzen, deshalb nennt man es ein Einlagerungsmischkristall.

Austenitischer Stahl bleibt auch bei Raumtemperatur stabil, wenn er genügend Cr, Ni oder Mn enthält.

Die sehr gute Verformbarkeit des Austenits ist in der großen Anzahl von Gleitmöglichkeiten (12) in 4 Gleitebenen begründet. Austenitischer Stahl kann nicht normalgeglüht und nicht abschreckgehärtet werden, denn diese Verfahren beruhen auf der Umwandlung von Austenit in Perlit mit Ferrit bzw. Zementit. Wie alle kfz-Werkstoffe verspricht austenitischer Stahl bei tiefen Temperaturen nicht.

Ferrit (α -Fe)

Ferrit³ ist die Bezeichnung für Eisen, das in kubisch-raumzentrierten Gitter vorliegt. Das Wort *Ferrit* stammt vom lateinischen *ferrum* ab, das auch Eisen bedeutet.

Ferrit entsteht bei der Abkühlung von Austenit unter die G-S-K-Linie. Da sein Gitter kaum Platz für C-Atome bietet, kann es praktisch keinen Kohlenstoff (max. 0,02% bei 723°C) lösen und besteht aus (fast) reinem Eisen.

Für die Bildung von Ferrit aus Austenit gibt es zwei Mechanismen:

1. Austenit mit weniger als 0,83% C klappt bei Abkühlung unterhalb der G-S-Linie Teile seines kfz-Gitters in das krz-Gitter von Ferrit um. Die nötigen Wege für die Fe-Atome sind sehr kurz (s.u.), deshalb geht der Vorgang schnell. Der Ferrit nimmt bei der Abkühlung in der Phase G – S – P zu und bildet relativ große Körner. C-Atome, die im Ferrit keinen Platz mehr finden, diffundieren in den Restaustenit und reichern sich dort an

1 <http://de.wikipedia.org/wiki/Stahl> enthält eine modernere Definition.

2 Kanten- und Raummitten bilden gleichwertige Lücken (s.u.).

3 In der Elektrotechnik bezeichnet *Ferrit* Werkstoffe mit ferromagnetischen Eigenschaften, auch wenn sie gar kein Eisen enthalten.

bis zur eutektoiden Zusammensetzung mit 0,83% C.

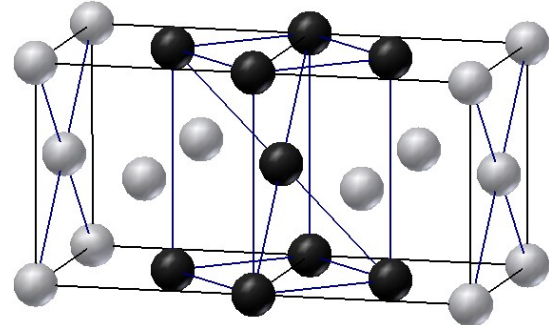
2. Ferrit ist auch Bestandteil von \rightarrow Perlit.

Ferrit ist korrosionsanfällig und nicht sehr fest, aber gut umformbar (8 Gleitmöglichkeiten in 4 Gleitebenen) und zäh. In untereutektoiden Stählen (C-Gehalt < 0,83%) erhöht es die Zähigkeit und Verformbarkeit. In übereutektoiden (C-Gehalt > 0,83%) Stählen tritt es nur im \rightarrow Perlit auf. Bei tiefen Temperaturen, Kerbwirkung und schlagartiger Beanspruchung trägt Ferrit die Gefahr des Sprödbruchs. Reines Ferrit (= Weicheisen) wird im Maschinenbau praktisch nicht verwendet, dient aber wegen seiner magnetischen Eigenschaften⁴ in der Elektrotechnik für Tonköpfe, Trafokerne usw.

Umwandlung zwischen Austenit und Ferrit

Die Umwandlung zwischen Austenit und Ferrit erfordert Bewegungen der Fe- und der C-Atome:

1. Die Umordnung der Fe-Atome von kfz zu krz und umgekehrt kann sehr schnell ablaufen, da sich die Fe-Atome kaum bewegen müssen, wie es im folgenden Bild (hoffentlich) deutlich wird:



Innerhalb eines kfz-Gitters besteht eine krz-ähnliche Struktur

Dargestellt sind zwei kfz-Elementarzellen. Schwarz markiert sind die Fe-Atome, die ähnlich einer krz-Elementarzelle angeordnet sind. Man kann sich vorstellen, dass das ganze kfz-Gitter aus einem verzerrten krz-Gitter aufgebaut sei. Zur Umwandlung von einem zum anderen Gitter müssen die Atome also nur ihre Abstände ändern⁵.

2. C-Atome, die im kfz-Gitter von Austenit gelöst waren, finden im krz-Gitter des Ferrits keinen Platz mehr (\rightarrow s.u.) und müssen aus den ferritisch gewordenen Bereichen hinaus diffundieren⁶. Diese Bewegung benötigt wesentlich mehr Zeit, weil sich die C-Atome über viele Elementarzellen bewegen müssen, was atomar gesehen ein weiter Weg ist. Bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten haben die C-Atome dafür mehr oder weniger Zeit, und es entstehen unterschiedliche Kristallformen, z.B. der sehr harte Martensit. Dieser Zusammenhang ist Grundlage für das Abschreckhärten.

4 Induktionskochplatten erzeugen ein wechselndes Magnetfeld, das in metallischen Kochtöpfen Strom induziert, der wiederum über den ohmschen Widerstand Wärme erzeugt. Das funktioniert prinzipiell mit allen Metallen, aber da Ferrit den magnetischen Fluss besonders gut leitet, erreichen Kochtöpfe aus ferritischem Stahl den besten Wirkungsgrad. In der Praxis nehmen Induktionsherde andere Kochtöpfe gar nicht an, da sie zu viel Strom ziehen.

5 Die tatsächlichen Bewegungen bei der Umordnung sind etwas komplizierter, erfolgen aber auch schnell.

6 Dies ist kein zielgerichteter Vorgang, vielmehr klappen diejenigen Gitterbereiche um, die durch zufällige Diffusionsbewegungen arm an C-Atomen wurden.



Zementit

Zementit ist die werkstoffkundliche Bezeichnung für Eisenkarbid Fe_3C . Das Wort *Zementit* hängt vermutlich mit dem Wort *zementieren* (lateinisch: *cementare*) im Sinne von *unverrückbar machen* zusammen und spielt auf die Härte, Festigkeit und Sprödigkeit von Zementit an.

Zementit entsteht bei der Abkühlung⁷ von Austenit unter der P-S-E-Linie⁸. In den kohlenstoffreichen Gebieten kristallisiert Zementit in einem komplizierten Raumgitter (siehe Bild oben⁹). Die Kristallstruktur legt fest, dass Zementit immer 6,67 Masse-% C enthält.

Für die Bildung von Zementit aus Austenit gibt es mehrere Mechanismen, die sich in unterschiedlicher Benennung des Zementit zeigen:

1. Übereutektoider Austenit mit mehr als 0,83% C kann bei Abkühlung unterhalb der S-E-Linie immer weniger Kohlenstoff aufnehmen und drängt C-Atome in die Randbereiche seiner Kristalle (Körner). Dort ordnen sich die C-Atome zusammen mit Fe-Atomen zum Korngrenzementit, der auch Sekundärzementit genannt wird.
2. Zementit ist auch Bestandteil von → Perlit.
3. Zementit kann auch beim schnellen Abkühlen entstehen, z.B. beim Vergüten.

Das komplizierte Raumgitter von Zementit hat keine Gleitebenen, die verschoben werden können. Deshalb ist Zementit sehr fest und hart, aber auch spröde.

Perlit

Perlit ist die Bezeichnung für ein feinkörniges Kristallgemisch aus Ferrit und Zementit, das oft lamellar (schichtförmig) verteilt ist. Wenn man die Oberfläche von lamellarem Perlit ätzt, wie das vor mikroskopischen Untersuchungen üblich ist, wird mehr Ferrit als Zementit abgetragen und es entstehen an der Oberfläche Vertiefungen, die durch ihr spezielles Licht – Schatten – Muster einen perlmuttartigen Glanz erzeugen. Dieser Effekt ist Namensgeber für das Perlit.

Bei Abkühlung unter der G-S-E-Linie gibt kohlenstoffarmer Austenit (C < 0,83%) Fe-Atome an Ferrit ab, während C-reicher Austenit (C > 0,83%) C-Atome an die Korngrenzen abschiebt, wo sich Korngrenzementit bildet. Der C-Gehalt des Restaustenites ändert sich in beiden Fällen in Richtung der eutektoiden Zusammensetzung von 0,83%C. Die Linien G-S und S-E wirken also wie der Trichter, dem sie ähneln.

Unterhalb von 723°C wird auch der Restaustenit instabil und klappt in ein krz-Gitter um. Das krz-Gitter drängt C-Atome hinaus und wird zu Ferrit, die C-Atome binden sich in C-reichen Gebieten in Zementit. Auch bei langsamer Abkühlung bleibt nicht viel Zeit für die Diffusion, deshalb bleiben die Kristalle klein. Es entsteht ein feines Kristall-

- 7 Gemeint sind „normale“ Abkühlgeschwindigkeiten. Bei langsamerer Abkühlung haben die C-Atome Zeit, sich noch stärker zu konzentrieren, und kristallisieren als Grafit. Bei schnellerer Abkühlung können sich die C-Atome nicht sammeln und es entstehen andere Gitter wie zB. Martensit.
- 8 Hier wird nur die Stahlecke betrachtet. Primärzementit entsteht aus übereutektischer Schmelze, Tertiärzementit aus gesättigtem Ferrit.
- 9 Details siehe <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Lattices/cementite.html> oder http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d0_11.html.

gemisch aus Ferrit- und Zementitkörnern, die oft lamellar angeordnet sind.

Die Vorgänge bei der Entstehung von Perlit sind vergleichbar mit den Vorgängen bei der Entstehung eines Eutektikums, zB. beim Legierungssystem Pb-Sn. Unterschiedlich ist, dass Perlit nicht aus einer Schmelze entsteht, sondern aus festem Austenit. Deshalb ist es kein echtes Eutektikum und wird als Eutektoid (= kleines Eutektikum) bezeichnet. Aus der Bedeutung des Wortes Eutektoid könnte man auch schließen, dass das Eutektoid der kleine Bruder des Eutektikums ist, das im EKD bei 4,3% liegt.

Perlit enthält 0,83% Kohlenstoff in Eisen bzw. 12% Zementit in Ferrit. Sein feines Korn verleiht ihm eine hohe Festigkeit. Die Vorgänge bei der Perlitbildung sind Grundlage für die Wärmebehandlung von Stählen.

Martensit

Martensit ist die Bezeichnung für eine Kristallart, die aus einem kubisch-raumzentrierten Gitter besteht, das durch zwangsgelösten Kohlenstoff verzerrt ist. Es ist nach dem Werkstoffwissenschaftler Adolf Martens (1850-1914) benannt.

Wenn Austenit sehr schnell abgekühlt wird, verschiebt sich die Temperatur für die Umwandlung von krz in krz nach unten bis hin zu 300°C. Da die geringe Temperatur sowohl die Beweglichkeit der C-Atome als auch die Umwandlungszeit stark einschränkt, schaffen es viele C-Atome nicht mehr, aus dem Gitter zu diffundieren. Sie bleiben im krz-Gitter zwangsgelöst und verzerren es.

Das verzerrte Gitter besitzt keine durchgehenden Gleitebenen und setzt deshalb jeder Verformung einen hohen Widerstand entgegen. Martensit ist sehr hart und fest und gleichzeitig sehr spröde, da es ohne Verformung bricht.

Die Martensitbildung ist die Grundlage des Härtens von Stahl durch Abschrecken.

Sonstiges

Polymorphie nennt man die Eigenschaft einiger Metalle, dass sie in unterschiedlichen Gittertypen kristallisieren. Eisen ist polymorph, da es krz und krz kristallisiert.

Die Bezeichnung der Phasen mit den griechischen Buchstaben α , β , γ usw. folgt der Reihenfolge, mit der sie bei Erwärmung auftreten.

– α -Fe ist Eisen bei Raumtemperatur → Ferrit.

– β -Fe: Zwischen der so genannten Curielinie und der G-S-K-Linie (bei 0,83 % C zwischen 719°C und 723°C) hat Eisen alle Eigenschaften von α -Fe außer der Magnetisierbarkeit. Da man früher annahm, dass dies mit einer Strukturänderung des Eisens einhergeht, hat man diesen Bereich als β -Fe bezeichnet. Inzwischen stellte sich diese Annahme als falsch heraus und β -Fe entfällt im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm (EKD).¹⁰

– γ -Fe → Austenit.

– δ -Fe ist eine technisch unbedeutende Phase um den Schmelzpunkt von reinem Eisen herum, die in vielen Eisen-Kohlenstoff-Diagrammen (EKD) gar nicht eingezeichnet ist.



¹⁰ https://de.wikipedia.org/wiki/Eisen#Physikalische_Eigenschaften

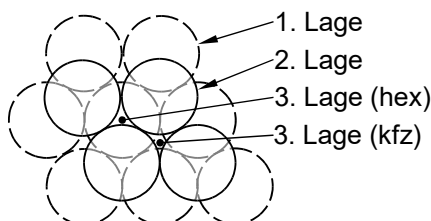
Legieren / Löslichkeit

Die Atomdurchmesser von Kohlenstoff ($\varnothing 0,148\text{nm}$) und Eisen ($\varnothing 0,228\text{nm}$)¹¹ sind so unterschiedlich, dass sich die Atome im Gefüge nicht einfach gegenseitig ersetzen und ein Substitutionsmischkristall bilden können. Dagegen können sich die relativ kleinen Kohlenstoffatome in den Zwischengitterplätzen des Eisengitters einnisten und ein Einlagerungsmischkristall bilden. Ursache für die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Eisengitter ist demzufolge ihr geometrischer Aufbau.

kfz-Gitter

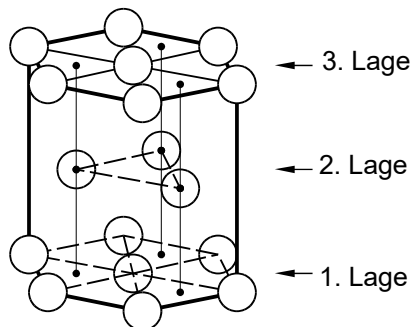
Auch wenn es auf den ersten Blick nicht so aussieht, kann man das kfz-Gitter aus Sechsecken aufbauen.

Im Bild sind zwei Lagen Atome als Kreise dargestellt, die Sechseckstruktur ist erkennbar. Für die 3. Lage gibt es zwei Möglichkeiten:



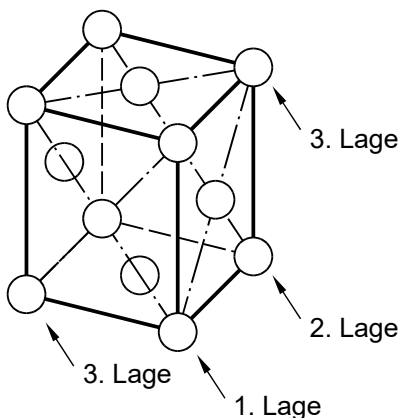
Aufbau von hex- und kfz-Gitter aus einer Sechseck-Struktur

– Wenn die Atome der 3. Lage genau über denen der 1. Lage liegen, bildet es ein hexagonales Gitter, abgekürzt *hex* oder *hdp*¹², weil Kugeln nicht dichter als in dieser Anordnung gepackt werden können¹³. hex-Gitter kommen bei Eisen nicht vor, deshalb werden sie hier nicht weiter behandelt.



Elementarzelle eines hex-Gitters

– Wenn die Atome der 3. Lage über den Lücken der 1. Lage liegen, bilden sie ein kubisch-flächenzentriertes Gitter¹⁴. Der kleine Unterschied beim Aufbau ändert die Dichte nicht, deshalb hat kfz ebenfalls die höchste Packungsdichte.



Elementarzelle eines kfz-Gitters

Um die Größen der Lücken im kfz-Gitter zu ermitteln, gehen wir zurück in das Bild *Aufbau von hex- und kfz-Gitter aus einer Sechseck-Struktur*. Dort erkennt man, dass das kfz-Gitter 2 Sorten von Lücken hat:

– Unter dem Punkt mit der Beschriftung „3. Lage (hex)“ stoßen 4 Kugeln in der Form eines Tetraeders gegeneinander. In der kfz-Elementarzelle werden diese Tetraeder durch ein Eckatom mit den 3 anliegenden flächenzentrierten Atomen gebildet¹⁵. Ihre Lücke kann man hier vernachlässigen, weil es die kleinere ist.

– Eine andere Form der Lücke befindet sich unter dem Punkt mit der Beschriftung „3. Lage (kfz)“ zwischen 6 Kugeln. In der kfz-Elementarzelle liegen diese Lücken in den Kanten- und in den Raummitten¹⁶.

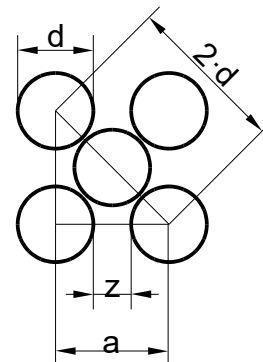
In der Frontalansicht einer kfz-Elementarzelle sieht man, dass in der Flächendiagonale zwei Atomdurchmesser d liegen und ermittelt daraus die Gitterkonstante¹⁷ a

$$a = \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot d$$

und den Atomabstand z

$$z = a - d = (\sqrt{2} - 1) \cdot d = 0,41 \cdot d$$

Mit ein bisschen Drängeln findet in dieser Lücke ein Kohlenstoffatom Platz. Da einige Eisenatome verschoben und benachbarte Lücken kleiner werden, kann nicht jede Lücke mit C-Atomen besetzt werden.



Frontalansicht einer kfz-Elementarzelle

krz-Gitter

Im krz-Gitter liegen 2 Atomdurchmesser d in der Raumdiagonalen. Daraus ergeben sich die Gitterkonstante¹⁸ a und der Atomabstand z in den Kantenmitten

$$z = a - d = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right) \cdot d = 0,154 \cdot d$$

In den Flächenmitten des krz-Gitters sind die Lücken zwar größer, aber so ungünstig geformt, dass die Einlagerung dort mehr Energie erfordert¹⁹.

Das kfz-Gitter kann also mehr Kohlenstoff lösen, weil es größere Lücken hat.

Mengenverhältnisse

Austenit kann max. 2 (Masse-%) Kohlenstoff lösen. Mit den Molmassen von Eisen und Kohlenstoff kann man diesen Wert in das Verhältnis ihrer Teilchen umrechnen:

$$\frac{\text{Masse (x mol Eisen)}}{\text{Masse (1 mol Kohlenstoff)}} = \frac{98\%}{2\%}$$

$$\frac{x \cdot 55,8 \text{ g}}{1 \cdot 12 \text{ g}} = \frac{98}{2} \rightarrow x = \frac{98 \cdot 12}{2 \cdot 55,8} = 10,5$$

bedeutet, dass 10,5 Atome Eisen auf 1 Atom Kohlenstoff kommen. Da zu einer kfz-Elementarzelle 4 Atome gehören, ist maximal 1 von 2,6 Elementarzellen mit einem Kohlenstoffatom besetzt.

11 Angaben aus [Domke 1977]

12 hdp steht für *hexagonal dichtest gepackt*. Das griechische Wort *hexagon* bedeutet *Sechseck*.

13 Ingenieure wissen schon lange, dass hex die dichteste Packung für Kugeln ist, Mathematiker erst seit dem Beweis von Thomas Hales 1998. Vorher nannten sie es die keplersche Vermutung.

14 Das Verständnis erleichtern 14 Tischtennisbälle.

15 Wie bekommt man einen Tetraeder dazu, rechte Winkel zu bilden? Stellen Sie ihn auf eine Kante und betrachten ihn von oben!

16 Kanten- und Raummitten können durch Verschiebung des Bezugssystems ausgetauscht werden.

17 Mit realen Werten kann ich es nicht genau nachvollziehen, weil die Angaben zu Atomdurchmessern unterschiedlich sind.

18 siehe Fußnote 17.

19 Angaben aus [Bargel/Schulze 2005] S.141f.