

**Montanuniversität Leoben**

**Kinetik der  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung  
niedriglegierter Stähle**

**Vergleich von Modellrechnungen und Versuchsergebnissen**

**Diplomarbeit**

von

**Robert Werner**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Mechanik in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Umformtechnik an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, im September 2011

## **Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Leoben, am 1.9.2011

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeitspanne von November 2010 bis September 2011 am Institut für Mechanik in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Umformtechnik der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Mein Dank richtet sich an jene Personen, welche mich bei der Durchführung meiner Arbeit unterstützt haben.

Herrn Assoz. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Ernst Gamsjäger möchte ich für die fachkundige Betreuung am Mechanik Institut und die gründliche Durchsicht meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Ebenso habe ich Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Bruno Buchmayr, dem Institutsvorstand für Umformtechnik, zu danken, weil er mir ermöglicht hat die benötigten Dilatometerversuche an seinem Lehrstuhl durchzuführen.

Was den praktischen Teil meiner Arbeit betrifft, so möchte ich mich ganz besonders bei meinem Studienkollegen Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Schiller bedanken. Ohne seine tatkräftige Unterstützung hätte ich die Versuche nicht durchführen können.

Der größte Dank richtet sich an meinen Vater (Herrn Prof. Dr. mont. habil. Dr. h. c. Ewald Werner, dem Vorstand des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik an der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München). Da ich von Seiten des Mechanik Instituts keine Möglichkeit hatte die in meiner Arbeit benötigten thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen mittels des Software-Paketes Thermo-Calc durchzuführen, konnte ich die Vergleichsrechnungen nur mit einer Thermo-Calc Version des Lehrstuhls meines Vaters durchführen. Weiters hat er mir in einigen Diskussionen durch seine enorme wissenschaftliche Erfahrung stets weiterhelfen können. Trotz seiner Vielschichtigen und zeitraubenden Tätigkeiten hat er die Zeit gefunden den Großteil meiner Arbeit zu lesen und mir wertvolle Ratschläge gegeben, was die Formulierung gewisser Zusammenhänge betrifft, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen der <math>\gamma/\alpha</math>-Umwandlung</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Thermodynamische Überlegungen</b> .....	<b>4</b>
2.1.1	Grundbegriffe und Definitionen aus der Thermodynamik.....	4
2.1.2	Modelle zur Berechnung von Phasengleichgewichten.....	18
2.1.3	Berechnung der molaren Gibbsenergie für das FeMnSiC-System ....	24
2.1.4	Berechnung des Orthoequilibriums (OE) für das FeMnSiC-System .	28
2.1.5	Berechnung des Paraequilibriums (PE) für das FeMnSiC-System....	35
2.1.6	Vergleich von OE und PE für variable Stahlzusammensetzungen ....	42
<b>2.2</b>	<b>Mathematische Grundlagen der Diffusion</b> .....	<b>45</b>
2.2.1	Grundbegriffe und Definitionen .....	45
2.2.2	Diffusionsgleichung – die Fick’schen Gesetze.....	49
2.2.3	Der Diffusionskoeffizient $D$ .....	51
<b>2.3</b>	<b>Beschreibung einer Kinetikroutine zur Berechnung der diffusiven <math>\gamma/\alpha</math>- Phasenumwandlung</b> .....	<b>53</b>
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau und experimentelle Durchführung</b>	<b>58</b>
<b>3.1</b>	<b>Messprinzip</b> .....	<b>58</b>
<b>3.2</b>	<b>Durchführung der Messungen</b> .....	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung der durchgeführten Versuche</b>	<b>62</b>
<b>4.1</b>	<b>Auswertung der experimentell erfassten Dilatationskurven</b> .....	<b>62</b>
<b>4.2</b>	<b>Resultat der experimentellen Auswertung</b> .....	<b>66</b>
<b>4.3</b>	<b>Ergebnisse der Simulationsrechnungen</b> .....	<b>66</b>
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse aus Experiment und Simulation</b>	<b>69</b>

5.1	Experimentalbefund im Vergleich mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen .....	69
5.2	Betrachtungen hinsichtlich intrinsischer und effektiver Mobilität.....	73
5.3	Die effektive Mobilität in Zusammenhang mit der Péclet Zahl $Pe$ .....	77
6	Zusammenfassung	86
7	Literaturverzeichnis	88
Anhang A		91
A.1	Berechnung des magnetischen Beitrages nach Hillert und Jarl .....	91
A.2	Programmcode zur Berechnung von Phasengleichgewichten.....	95
A.3	GES-file aus Thermo-Calc für (Fe,Mn,Si : C,Va)-System .....	105

# 1 Einleitung

Ein wichtiges Ziel der Materialforschung ist es die Mikrostruktur eines Werkstoffes gezielt einzustellen, sodass dieser ein funktionsorientiertes Eigenschaftsprofil aufweist. Um dieses Ziel zu erreichen ist ein grundlegendes Verständnis der Kinetik auftretender Phasenumwandlungen (flüssig/fest und fest/fest Umwandlungen) notwendig, da die wichtigsten technischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe im festen Zustand genutzt werden. Fast jeder Werkstoff durchläuft bei seinem Herstellprozess Schmelz- und Gießvorgänge. Der Zustand des Gussgefüges wird in den meisten Fällen durch anschließende Verformungs- und/oder Wärmebehandlungen abgewandelt bzw. völlig beseitigt. Für das Verständnis der Werkstoffeigenschaften von Guss- und Knetwerkstoffen ist daher eine genaue Kenntnis der Erstarrungsvorgänge (Kristallisation) notwendig. Das Erstarrungsgefüge beeinflusst außerdem:

- Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge, die bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ablaufen und
- die mit der Wärmebehandlung verbundenen Gefügeänderungen.

Der Übergang flüssig/fest wird als Primärkristallisation, das dabei entstehende Erstarrungsgefüge (Gussgefüge) als Primärgefüge bezeichnet. Durch thermische (z.B. Normalglühen) und thermomechanische (z.B. Warmformgebung) Behandlungen kristallisiert der Werkstoff im festen Zustand um, es entsteht das Sekundärgefüge. Sämtliche Phasenänderungen (Umwandlungen und Ausscheidungen) werden als Phasenumwandlungen im festen Zustand bezeichnet. Folgende Reaktionen, die beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand auftreten, können auch vom festen Zustand ausgehen:

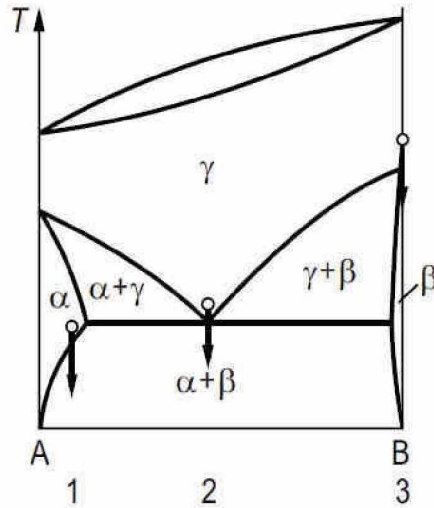
1.  $\alpha_{\text{ub}} \rightarrow \alpha + \beta$ : Neubildung einer Kristallart  $\beta$  in  $\alpha$ , wobei sich nicht die Kristallstruktur, sondern nur die Zusammensetzung von  $\alpha_{\text{ub}}$  (übersättigt) auf  $\alpha$  (Gleichgewicht) ändert. Diese Reaktion tritt auf, wenn die Löslichkeit einer Atomart mit der Temperatur abnimmt, und wird als Ausscheidung von  $\beta$  bezeichnet.
2.  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ : Gleichzeitige Neubildung von zwei Phasen aus einer festen Phase  $\alpha$ . Diese eutektoide Umwandlung entspricht der eutektischen Erstarrung, bei der sich aus der flüssigen Phase zwei verschiedene feste Phasen bilden.
3.  $\gamma \rightarrow \beta$ : Eine (instabile) Gittermodifikation wandelt unterhalb der Gleichgewichtstemperatur in eine stabile Gitterform um, z.B.  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  ohne Kon-

zentrationenänderung oder  $\gamma$ -MK  $\rightarrow$   $\alpha$ -MK (MK...Mischkristall) mit Konzentrationsänderung bei Stahl.

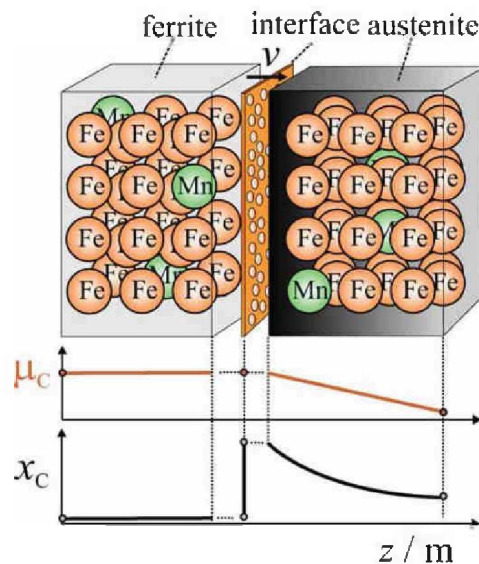
In allen drei Fällen (Abb. 1.1) müssen die Atome zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes die Plätze wechseln, weshalb die ablaufenden Vorgänge von der Diffusion und damit von der Zeit abhängen. Weiters ist für alle fest/fest Umwandlungen die Keimbildung notwendig. Der Transport der Atome geschieht durch Selbstdiffusion für Umwandlung eines reinen Stoffes oder durch Fremddiffusion für Ausscheidungen und eutektoide Umwandlung. Die Keimbildung im Inneren von festen Stoffen wird dadurch erschwert, dass außer dem Aufbau der Grenzflächen auch die Verzerrung des umgebenden Kristalls Energie fordert. Um eine Phasenumwandlung (eine Neuordnung des Gefüges oder der Struktur) einzuleiten, sind gewisse Energiebeiträge erforderlich, die den Vorgang aktivieren. Da Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen energiereiche Fehlstellen darstellen, erfolgt die Keimbildung häufig an diesen Orten. Die aufzuwendende Aktivierungsenergie ist dann etwa um die Energie dieser Defekte geringer, weshalb die Umwandlungen vorzugsweise an den Korngrenzen beginnen. Es ist auch verständlich, dass durch Erhöhung der Fehlstellendichte (Verformung, Abschrecken) die Umwandlung früher beginnt oder erleichtert wird.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit besteht darin, die Kinetik der diffusiven  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung auf Basis einer Näherung für unendlich dünne Grenzflächen (sharp interface-Näherung, siehe Abb. 1.2) für ein quaternäres FeMnSiC-System zunächst theoretisch zu beschreiben. Dazu ist es notwendig auf die Grundlagen der Thermodynamik einzugehen und weiters die Grundlagen der Diffusion darzustellen (Kap. 2). Durch Vereinigung dieser theoretischen Betrachtungen kann der Aufbau einer Kinetikroutine realisiert werden, welche es ermöglichen soll das gekoppelte Problem der Grenzflächenmobilität und der Kohlenstoffdiffusion im  $\gamma$ -Fe zu lösen. Da die substitutionellen Komponenten viel langsamer diffundieren als der interstitiell gelöste Kohlenstoff, werden diese als immobil angesehen. Mathematisch bedeutet das, dass die molaren Verhältnisse Fe/Mn und Fe/Si der substitutionellen Komponenten während der gesamten Umwandlung konstant bleiben und in beiden Phasen gleich groß sind. Neben der Erstellung einer Umwandlungsroutine auf Basis dieser theoretischen Überlegungen, besteht die Aufgabe der vorliegenden Arbeit darin, eine experimentelle Ermittlung des Umwandlungsverhaltens durchzuführen (Kap. 3 und Kap. 4). Da jede Computersimulation nur dann ihre Berechtigung hat, wenn diese durch experimentelle Daten gestützt wird, sollen im experimentellen Teil dieser Diplomarbeit Dilatometerversuche mittels einer thermomechanischen Prüfmaschine (Gleeble 3800) durchge-

führt werden. Der Vergleich der Resultate aus Experiment und Simulation und eine abschließenden Diskussion (Kap. 5) werden dann zeigen, inwieweit die zu erstellende Umwandlungsroutine zur Beschreibung der Kinetik der diffusiven  $\gamma/\alpha$ -Phasenumwandlung realer Stahlzusammensetzungen verwendet werden kann. Für die Diskussion der erhaltenen Resultate muss genauer auf das Konzept der effektiven Mobilität der Phasengrenzfläche (PGF) eingegangen werden.



**Abb. 1.1.** Darstellung der Bedingungen, unter denen verschiedene Reaktionen im festen Zustand auftreten. **1** Ausscheidung, **2** eutektoider Umwandlung, **3**  $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung (aus [1.1]).



**Abb. 1.2.** Schematische Darstellung der  $\gamma/\alpha$ -Phasenumwandlung in Fe-C-(low X) Legierungen. Die substitutionellen Komponenten X (= Mn, Si) werden als immobil angenommen. Die Grenzfläche (sharp interface) stellt für den sehr rasch diffundierenden interstitiell gelösten Kohlenstoff eine unendlich dünne Membran dar, sodass die chemischen Potentiale von C auf beiden Seiten der Grenzfläche als konstant angesehen werden können. Die Geschwindigkeit der wandernden Grenzfläche wird mit  $v$  bezeichnet (aus [1.2]).



## 2 Theoretische Grundlagen der $\gamma/\alpha$ -Umwandlung

### 2.1 Thermodynamische Überlegungen

Die wissenschaftliche Grundlage für die Entstehung von Werkstoffgefügen bildet die Lehre von den Gleichgewichten im Rahmen der Thermodynamik. Der Grund für jede Veränderung eines Werkstoffes ist die Auslenkung aus dem Gleichgewichtszustand und das Bestreben des Systems Werkstoff, diesen wieder zu finden.

#### 2.1.1 Grundbegriffe und Definitionen aus der Thermodynamik

Komponenten: Als *Komponenten* werden die Bausteine eines thermodynamischen Systems bezeichnet. Dies sind in der Regel die Atome einer Sorte (chemisches Element) oder Verbindungen, die das betrachtete System bilden. Jedes thermodynamische System besteht aus mindestens einer Komponente.

Phase: Eine *Phase* ist ein strukturell einheitlicher Bereich, innerhalb dessen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht sprunghaft ändern. Eine Phase besteht aus mindestens einer Komponente.

System und Umgebung: Ein *System* ist die Gesamtheit aller in Wechselwirkung stehenden Komponenten und Phasen. *Einkomponentensysteme* bestehen aus nur einer Komponente (ein chemisches Element oder eine Verbindung). *Mehrkomponentensysteme* bestehen aus mehr als einer Komponente. Systeme aus zwei Komponenten werden als *binäre Systeme* bezeichnet, solche aus drei bzw. vier Komponenten als *ternäre* bzw. *quaternäre Systeme*. Als *Legierung* werden Mehrkomponentensysteme aus mindestens zwei Komponenten bezeichnet, von denen mindestens eine Komponente ein Metall ist. Von der *Umgebung* aus wird das thermodynamische System betrachtet. Um System und Umgebung unterscheiden zu können, müssen diese durch eine Grenzfläche getrennt sein, deren Eigenschaften die Art des Systems festlegt. Für ein *offenes System* sind Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung möglich. Bei einem *geschlossenen System* kann ein Energieaustausch mit der Umgebung stattfinden, nicht jedoch ein Stoffaustausch. Sind weder Stoff- noch Energieaustausch mit der Umgebung möglich, so handelt es sich um ein *abgeschlossenes System*.

Zustand, Zustandsparameter und Zustandsfunktionen: Unter einem *Zustand* wird die Gesamtheit aller messbaren bzw. erkennbaren Merkmale eines thermodynamischen Systems verstanden. Der Zustand wird beschrieben durch *Zustandsparameter*. Dies können entweder *extensive* oder *intensive* Systemeigenschaften sein. Erstere hängen von der Größe des Systems ab, letztere nicht. Extensive Größen sind beispielsweise Masse  $m$ , Volumen  $V$ , innere Energie  $U$ , Entropie  $S$  und Teilchenzahl  $N$ ; Temperatur  $T$ , Dichte  $\rho$ , Druck  $p$ , Konzentration ( $w$  oder  $x$ ) und chemisches Potential  $\mu$  sind intensive Größen. Für Werkstoffe relevante Zustandsparameter sind die chemische Zusammensetzung bzw. Konzentration, die absolute Temperatur und der Druck. Weitere Parameter können beispielsweise die mechanische oder elektromagnetische Feldstärke sein. Beziehungen zwischen den Zustandsparametern werden mit *Zustandsfunktionen* beschrieben.

Beispiele für Zustände sind:

- Aggregatzustände: fest, flüssig, gasförmig, plasmaförmig
- Fester Körper: kristallin, amorph
- Metalle: walzhart, weichgeglüht
- Polykristall: fein-, grobkörnig
- Magnetischer Zustand: ferromagnetisch, paramagnetisch

Zusammensetzung: Neben Temperatur und Druck sind für die nachfolgende Betrachtung, die chemische Zusammensetzung des Systems (die Molenbrüche der Komponenten) die wesentliche Eingangsinformation. In der Werkstoffkunde werden zwei wichtige *Konzentrationsmaße* verwendet: Massenprozent ( $= w_i \cdot 100$ ) und Molprozent ( $= x_i \cdot 100$ ). Diese beiden Konzentrationsmaße werden im Folgenden für ein allgemeines System aus  $K$  Komponenten definiert. Dabei bezeichnen  $x_i$ ,  $w_i$ ,  $M_i$ ,  $m_i$  und  $n_i$  den Molenbruch, den Massenbruch, die relative Atommasse, die Masse und die Molzahl der jeweiligen Komponente  $i$ .

$$\text{Massenbruch } w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_i}{m_{\text{ges}}}, \quad \text{mit } \sum_i w_i = 1. \quad (2.1)$$

$$\text{Molenbruch } x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}}, \quad \text{mit } \sum_i x_i = 1 \quad \text{und} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}. \quad (2.2)$$

Die Umrechnung dieser Konzentrationsmaße ineinander erfolgt unter Verwendung der in den Gln. (2.1) und (2.2) eingeführten Definitionen und ist in den nachfolgenden Zusammenhängen dargestellt:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{m_i / M_i}{\sum_i m_i / M_i} = \frac{w_i / M_i}{\sum_i w_i / M_i}. \quad (2.3)$$

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i}. \quad (2.4)$$

### Die Hauptsätze der Thermodynamik:

Wenn sich die Objekte  $A$  und  $B$  im thermischen Kontakt befinden und keine Zustandsänderung auftritt, so sind  $A$  und  $B$  im thermischen Gleichgewicht (TGGW).

### Nullter Hauptsatz:

Wenn sich ein Objekt  $A$  mit einem Objekt  $B$  im TGGW befindet und ein Objekt  $B$  mit einem Objekt  $C$ , so stehen auch  $A$  und  $C$  im TGGW.

### Erster Hauptsatz:

#### 1. Die Energiebilanz für ein geschlossenes thermodynamisches System:

In der Thermodynamik nennt man die Gesamtenergie eines Systems seine *innere Energie*  $U$ . Die Größe  $\Delta U$  ist dann die Änderung dieser inneren Energie, wenn ein System vom Anfangszustand  $A$  mit der inneren Energie  $U_A$  in einen Endzustand  $E$  mit der inneren Energie  $U_E$  übergeführt wird. Der Satz von der Erhaltung der Energie besagt, dass die an einem System verrichtete Arbeit  $W$  und die dem System zugeführte Wärme  $Q$  gleichwertige Wege sind, die die innere Energie eines Systems zu beeinflussen. Daher muss die Änderung der inneren Energie eines *geschlossenen Systems* gleich der Energie sein, die in Form von Wärme oder Arbeit (mechanische und elektrische Arbeit) durch die Wände des Systems übertragen wird.

$$\Delta U = U_E - U_A = Q + W. \quad (2.5)$$

Durch experimentelle Beobachtungen stellt man fest, dass in einem abgeschlossenen System keine Änderung der inneren Energie auftreten kann. Diese Beobachtung formuliert man als *Ersten Hauptsatz der Thermodynamik*: Die innere Energie in einem *abgeschlossenen System* ist konstant:  $\boxed{U = \text{konst.} \Leftrightarrow \Delta U = 0.}$

Die innere Energie ist unabhängig vom speziell gewählten Weg und daher eine Zustandsfunktion ( $\oint dU = 0$ ). Die Größen  $Q$  und  $W$  sind vom gewählten Weg abhän-

gig und daher keine Zustandsfunktionen. Die differentiellen Größen  $\delta Q$  und  $\delta W$  für sich genommen sind keine totalen Differentiale, weshalb statt des gewöhnlichen Differentialzeichens das Variationssymbol  $\delta$  verwendet wird. Für die differentielle Änderung der inneren Energie eines geschlossenen Systems gilt unter der Voraussetzung, dass vom System eine differentielle reversible Volumenarbeit  $p dV$  gegen einen äußeren Druck  $p = p_{\text{ex}}$  verrichtet wird ( $\delta W < 0$ , wenn das System selbst Arbeit verrichtet und  $\delta W > 0$ , wenn an einem System Arbeit verrichtet wird), der Zusammenhang:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV. \quad (2.6)$$

Die Beiträge der Volumenarbeit  $p dV$  und der Wärme  $\delta Q$  können verschieden groß sein, obwohl  $dU$  (unabhängig vom Weg) gleich bleibt.

Bei einem *bewegten geschlossenen System* kommen die äußeren Energien  $E_{\text{ex}}$  (potentielle und kinetische Energie) zur inneren Energie hinzu:

$$dU + dE_{\text{ex}} = dU + dE_{\text{pot}} + dE_{\text{kin}} = \delta Q + \delta W. \quad (2.7)$$

a) Prozesse bei konstantem Volumen (isochore Prozesse):

Es findet keine Volumenänderung statt ( $dV = 0$ ), d.h. es wird keine Volumenarbeit geleistet. Weiters soll auch keine andere Form von Arbeit geleistet werden.

$$(dU)_V = (\delta Q)_V - (p dV)_V = (\delta Q)_V \Rightarrow (\Delta U)_V = Q_V. \quad (2.8)$$

Bei isochoren Prozessen entspricht die Änderung der inneren Energie vollkommen der dem System zu- oder abgeführten Wärme. Handelt es sich um eine chemische Reaktion, so entspricht  $\Delta U$  der Reaktionsenergie (Reaktionswärme bei konstantem Volumen). Die innere Energie eines Systems wächst mit steigender Temperatur. Beim Auftragen der Enthalpie gegen die Temperatur erhält man eine Kurve, deren Steigung als Wärmekapazität bei konstantem Volumen,  $c_V$ , bezeichnet wird.

$$(dU)_V = (\delta Q)_V = c_V dT \Rightarrow c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.9)$$

b) Prozesse bei konstantem Druck (isobare Prozesse):

Man führt hier eine neue thermodynamische Zustandsfunktion durch Hinzuaddieren von  $pV$  zu  $U$  ein und gelangt so zur *Enthalpie*  $H$  [ $\text{Jmol}^{-1}$ ] des Systems.

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV. \quad (2.10)$$

Für den differentiellen Ausdruck von  $H$  erhält man:

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp. \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.6) in Gl. (2.11) ergibt sich der Ausdruck:

$$dH = \delta Q + Vdp. \quad (2.12)$$

Eine in diesem Zusammenhang zweckdienliche Interpretation der Enthalpie lautet:

Die Enthalpie eines Systems ist gleich der zugeführten Wärme bei konstantem Druck (wenn das System keine zusätzliche Arbeit verrichtet):

$$(dH)_p = (\delta Q)_p \Rightarrow (\Delta H)_p = Q_p. \quad (2.13)$$

Die Enthalpie eines Systems nimmt mit steigender Temperatur zu. Beim Auftragen der Enthalpie gegen die Temperatur erhält man eine Kurve, deren Steigung als Wärmekapazität bei konstantem Druck,  $c_p$ , bezeichnet wird.

$$(dH)_p = (\delta Q)_p = c_p dT \Rightarrow c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.14)$$

2. Die Energiebilanz für ein beliebiges offenes thermodynamisches System:

Wendet man den ersten Hauptsatz auf ein offenes System an, so wird dieser mathematisch wie folgt formuliert. Beim offenen System fließen über die festgelegte Systemgrenze zusätzlich zur mechanischen Arbeit an der verschiebbaren Systemgrenze die Verschiebearbeiten der Massenströme am Ein- und Austritt. Sie sind das Produkt aus Druck und Volumen. Statt mit der inneren Energie wird beim offenen System deshalb mit den Enthalpien bilanziert, die diesen Term enthalten (Gl. (2.10)). Die Bilanz für ein instationäres offenes System, bei dem sich sowohl Masseninhalte als auch Energieinhalt zeitlich ändern, lautet:

$$\begin{aligned}\dot{E}_{\text{sys}} &= \dot{U} + \dot{E}_{\text{pot}} + \dot{E}_{\text{kin}} = \\ &= \sum_i \dot{Q}_i + \sum_j \dot{W}_{t,j} + \sum_e \dot{m}_e \left( h_e + gz_e + \frac{1}{2} v_e^2 \right) - \sum_a \dot{m}_a \left( h_a + gz_a + \frac{1}{2} v_a^2 \right).\end{aligned}\quad (2.15)$$

$\dot{E}_{\text{sys}}$  [ $\text{Jmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]: die zeitliche Änderung des molaren Energieinhalts im System  
(Energieinhalt = innere Energie + kinetische Energie + potentielle Energie),

$\dot{Q}_z$  [ $\text{Jmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]: der molare Wärmestrom über die Systemgrenze,

$\dot{W}_{t,j}$  [ $\text{Jmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]: der molare Arbeitsstrom (technische Arbeit) über die Systemgrenze,

$\dot{m}_e, \dot{m}_a$  [ $\text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]: der molare Massenstrom in das System bzw. aus dem System,

$h_e, h_a$  [ $\text{Jkg}^{-1}$ ]: die spezifische Enthalpie,

$gz_e, gz_a$  [ $\text{Jkg}^{-1}$ ]: die spezifische potentielle Energie  
( $z$  = Höhe über dem Bezugsniveau,  $g$  = Schwerebeschleunigung),

$\frac{1}{2} v_e^2, \frac{1}{2} v_a^2$  [ $\text{Jkg}^{-1}$ ]: die spezifische kinetische Energie ( $v$  = Geschwindigkeit).

### Zweiter Hauptsatz:

Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu. Dabei ist  $S_{\text{Gesamt}}$  die Gesamtentropie des abgeschlossenen Systems, welches das betrachtete Teilsystem enthält.

$$dS_{\text{Gesamt}} = dS_{\text{System}} + dS_{\text{Umgebung}} = dS + dS' \geq 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{Gesamt}} \geq 0. \quad (2.16)$$

Bei spontanen (irreversiblen) Zustandsänderungen nimmt die Gesamtentropie zu. Bei reversiblen Prozessen wird keine Entropie erzeugt (es gilt  $\Delta S_{\text{Gesamt}} = 0$ ).

### Definition der Entropie $S$ [ $\text{JK}^{-1}$ ]:

#### a) Statistische Definition nach L. Boltzmann:

Die *Entropie* ist ein Maß für die Unordnung in einem System.

$$S = k \cdot \ln W = \frac{R}{N_L} \cdot \ln W, \quad \text{mit } W = \frac{\text{Zahl aller möglichen Zustände}}{\text{Zahl aller gleichwertigen Zustände}}, \quad (2.17)$$

$k = (1.38062 \pm 6) \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ :

Boltzmann-Konstante,

$R = (8.3143 \pm 3) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ :

universelle Gaskonstante,

$N_A = N_L = (6.02317 \pm 4) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ :

Avogadro'sche bzw. Loschmidt'sche Konstante,

$W$  [-]:

statistisches Maß für die Zustandswahrscheinlichkeit.

b) Thermodynamische Definition der Entropie für reversible und irreversible Zustandsänderungen (Clausius'sche Ungleichung):

$$dS + dS' \geq 0 \Rightarrow dS \geq -dS' = -\left(-\frac{\delta Q}{T}\right) = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S \geq \frac{Q}{T}. \quad (2.18)$$

Hierin steht  $Q$  für die dem System während des Prozesses zugeführte Wärmemenge. Betrachtet man ein System bei seiner Phasenübergangstemperatur  $T_t$ , der Temperatur, wo sich zwei Phasen bei Normaldruck (0.1 MPa) miteinander im Gleichgewicht befinden, so folgt aus Gl. (2.18) und aus Gl. (2.13) für die Entropieänderung des Systems:

$$\Delta S_t = \frac{Q_p}{T_t} = \frac{(\Delta_t H)_p}{T_t}. \quad (2.19)$$

$(\Delta_t H)_p$  wird dabei als latente Wärme bezeichnet, die beim Übergang von einem in einen anderen Aggregatzustand oder bei der Phasenumwandlung in einem (metallischen) Werkstoff freigesetzt (oder absorbiert) wird. Am Phasenübergangspunkt bleibt die Temperatur  $T_t$  solange konstant, bis die Phasenumwandlung abgeschlossen ist.

Dritter Hauptsatz:

Das *Nernst'sche Wärmetheorem* besagt, dass sich die Entropiedifferenzen bei allen physikalischen und chemischen Stoffumwandlungsprozessen dem Wert Null nähern, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \rightarrow 0. \quad (2.20)$$

Wenn man die Entropie jedes Elements in seinem stabilen Zustand bei  $T = 0$  gleich Null setzt, hat jeder beliebige Stoff eine positive Entropie, die bei  $T = 0$  den Wert Null erreichen kann. Der Wert Null wird nur von idealen kristallinen Stoffen erreicht.

Einführung zweier neuer thermodynamischer Zustandsfunktionen:

$$\text{Helmholtzenergie oder Freie Energie } F \left[ \text{Jmol}^{-1} \right]: F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS. \quad (2.21)$$

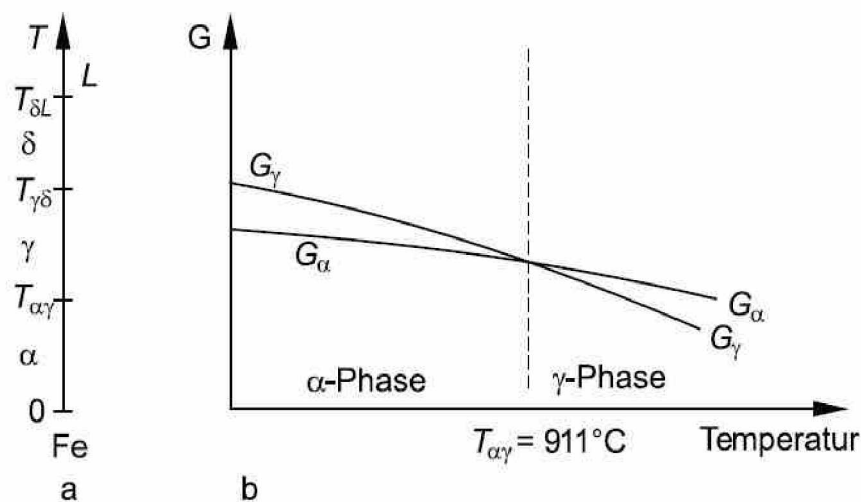
$$\text{Gibbsenergie oder Freie Enthalpie } G \left[ \text{Jmol}^{-1} \right]: G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS. \quad (2.22)$$

Eine Zustandsänderung bei konstanter Temperatur ergibt:

$$dF = dU - TdS \quad \text{mit} \quad TdS \geq dU \quad (V = \text{konst.}) \Rightarrow dF_{V,T} \leq 0. \quad (2.23)$$

$$dG = dH - TdS \quad \text{mit} \quad TdS \geq dH \quad (p = \text{konst.}) \Rightarrow dG_{p,T} \leq 0. \quad (2.24)$$

Die Gln. (2.23) und (2.24) stellen das Kriterium für den Ablauf eines spontanen (freiwilligen) Prozesses ( $<$ ) bzw. für die Einstellung eines Gleichgewichtes ( $=$ ) in einem geschlossenen System dar. Die Freie Enthalpie beschreibt in der Thermodynamik die Energie. Die Einheit mol ist eine Mengenangabe: 1 mol einer Substanz enthält  $N_L = (6.02317 \pm 4) \cdot 10^{23}$  Teilchen.  $G$  ist ein sog. Stabilitätsmaß und hängt derart von der Temperatur  $T$  ab, dass  $G$  mit steigender Temperatur immer fällt. Nach Gl. (2.24) müssen alle spontan ablaufenden Zustandsänderungen mit einer Erniedrigung der gesamten Gibbsenergie des Systems verbunden sein ( $\Delta G < 0$ ). Im Gleichgewichtszustand, in dem keine treibende Kraft für eine Zustandsänderung vorhanden ist, muss folglich  $\Delta G = 0$  gelten. Jede Phase in einem System, ob stabil oder instabil, besitzt eine Funktion  $G(T)$ . Dies ist am Beispiel der technisch bedeutenden Umwandlung des (reinen) Eisens verdeutlicht (Abb. 2.1a). Bei tiefer Temperatur ist das krz  $\alpha$ -Fe stabil, oberhalb von  $911^\circ\text{C}$  ( $= T_{\alpha\gamma}$ ) jedoch das kfz  $\gamma$ -Fe. Bei  $1392^\circ\text{C}$  ( $= T_{\gamma\delta}$ ) tritt eine weitere Umwandlung in das ebenfalls krz  $\delta$ -Fe ein und bei  $1536^\circ\text{C}$  ( $= T_{\delta L}$ ) beginnt das Eisen zu schmelzen. Die  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung tritt bei  $T < 911^\circ\text{C}$  ein, da dann  $G_\alpha < G_\gamma$  und daher eine treibende Kraft für die Umwandlung vorhanden ist (Abb. 2.1b).



**Abb. 2.1.** **a** Zustandsdiagramm des reinen Eisens mit zwei Phasenumwandlungen ( $\alpha \rightarrow \gamma$  und  $\gamma \rightarrow \delta$ ) im festen Zustand. **b** Freie-Enthalpie-Temperatur-Diagramm für Eisen mit  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung bei  $911^\circ\text{C}$  und  $G_\alpha = G_\gamma$  (aus [2.1]).

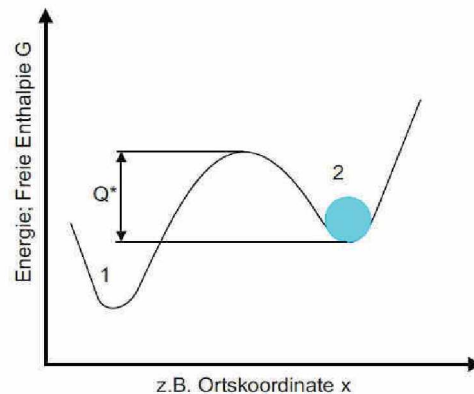


Triebkraft und Stabilität: Jedes System besitzt einen Energieinhalt (auch Potenzial genannt). Wenn sich das Potenzial über dem Ort, der chemischen Zusammensetzung oder der Temperatur ändert, dann gibt es eine *Triebkraft*, die das System in den Zustand niedrigeren Potenzials versetzen will ( $\rightarrow$  *Energieminimierung*).

Gleichgewicht: Darunter versteht man den energetischen Zustand, bei dem die Triebkraft gleich Null ist. Eine Veränderung des Systems kann nur durch Energiezufuhr erfolgen. Im Werkstoffsystem sind zwei Gleichgewichtszustände wichtig:

- *stabiles* Gleichgewicht (absolutes Energieminimum, Zustand 1 in Abb. 2.2)
- *metastabiles* Gleichgewicht (relatives Energieminimum, Zustand 2 in Abb. 2.2)

Aktivierungsenergie  $Q^*$ : Wird diese zugeführt, kann das System vom Zustand 2 in den Zustand 1 in Abb. 2.2 wechseln.



**Abb. 2.2.** Stabiles (1) und metastabiles (2) Gleichgewicht.  $Q^*$  ... Aktivierungsenergie (aus [2.2]).

Die Fundamentalgleichungen (charakteristische Zustandsfunktionen):

Durch Verbindung von erstem und zweitem Hauptsatz erhält man die erste Fundamentalgleichung der extensiven Zustandsfunktion  $U$  für eine reversible Zustandsänderung in einem geschlossenen System:

$$dU = \delta Q - pdV = SdT - pdV \Rightarrow U = U(T, V). \quad (2.25)$$

Setzt man Gl. (2.25) in die Ausdrücke der totalen Differentiale der extensiven Zustandsfunktionen  $H$ ,  $F$  und  $G$  ein, so ergeben sich drei weitere Gleichungen:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \Rightarrow H = H(S, p), \quad (2.26)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \Rightarrow F = F(T, V), \quad (2.27)$$

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp \Rightarrow G = G(T, p). \quad (2.28)$$

Das chemische Potenzial und die erweiterte Fundamentalgleichung:

a) Das chemische Potenzial  ${}^0\mu_i = {}^0\mu_i^\theta$  einer Reinphase  $\theta$ : (hier gilt:  $n_i = n_{\text{ges}} = n$ );

$$\bar{G}_{\text{Syst}} = n_i {}^0\mu_i = n {}^0\mu_i = n {}^0G_m \Rightarrow {}^0\mu_i = {}^0G_m = \left( \frac{\partial G_{\text{Syst}}}{\partial n} \right)_{p,T} = \frac{G_{\text{Syst}}}{n}. \quad (2.29)$$

b) Das chemische Potenzial  $\mu_i = \mu_i^\theta$  einer Mischphase  $\theta$ :

Unter dem *chemischen Potenzial einer Mischphase* versteht man die *partielle molare Freie Enthalpie*  $\mu_i$  der Substanz  $i$  in einer Mischung.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_{\text{Syst}}}{\partial n_i} \right)_{n_j, p, T}. \quad (2.30)$$

Das chemische Potenzial hängt nur vom Verhältnis der Mischungsbestandteile ab und gibt an, wie sich die Freie Enthalpie eines Systems bei Änderung seiner Zusammensetzung verhält. Die Freie Enthalpie eines offenen Systems (dessen Zusammensetzung nicht konstant sein muss) hängt außer von der Temperatur und dem Druck auch von der Zusammensetzung ab. Für ein System aus  $K$  Komponenten ( $i = 1, \dots, K$ ) wird die Änderung von  $G = G_{\text{Syst}}$  (das totale Differential  $dG$ ) bei der Variation von  $p$ ,  $T$  und der Konzentrationen aller Komponenten unter Verwendung von Gl. (2.28) durch Gl. (2.31) beschrieben. Dabei bedeutet  $n_K$ , dass die Stoffmengen aller Mischungskomponenten ( $1, \dots, K$ ) konstant sind und  $n_j$  ( $x_j$ ) bedeutet, dass die Stoffmengen (Molenbrüche) aller Mischungskomponenten außer jener von  $i$  konstant gehalten werden.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n_K, T} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n_K, p} dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j, p, T} dn_i = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.31)$$

Sind Druck und Temperatur konstant, so folgt aus Gl. (2.31) mit  $n = \sum_i n_i$ :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{bzw.} \quad dG_m = \frac{dG}{n} = \sum_i \mu_i dx_i. \quad (2.32)$$

Die *Freie Enthalpie*  $G = G^\theta$  bzw. die *molare Freie Enthalpie*  $G_m = G_m^\theta$  lauten dann:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad \text{bzw.} \quad G_m = \frac{G}{n} = \sum_i \mu_i x_i. \quad (2.33)$$

Bildet man das totale Differential für  $G$  (oder  $G_m$ ) aus Gl. (2.33) und setzt die erhaltenen Resultate mit den entsprechenden Beziehungen aus Gl. (2.32) gleich (dies ist möglich, da  $G$  eine Zustandsfunktion ist), so gelangt man zur *Gibbs-Duhemschen Gleichung*:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_i x_i d\mu_i = 0. \quad (2.34)$$

Die Bedeutung von Gl. (2.34) liegt in der Erkenntnis, dass sich die chemischen Potentiale der Bestandteile einer Mischung nicht unabhängig voneinander ändern können. Die gleiche Argumentation gilt auch für alle anderen partiellen molaren Größen. Das chemische Potenzial  $\mu_i$  ist wie die molare Freie Enthalpie  $G_m$  im Gegensatz zur Freien Enthalpie  $G$  eine intensive Systemeigenschaft, da  $\mu_i$  aus  $G_m$  berechenbar ist. Setzt man Gl. (2.33) in Gl. (2.30) ein, so erhält man für konstanten Druck  $p$  und konstante Temperatur  $T$ :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left( \frac{\partial (nG_m)}{\partial n_i} \right)_{n_j} = G_m + n \left( \frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{n_j}, \quad (2.35)$$

Die Anwendung der Kettenregel auf die partielle Ableitung der rechten Seite von Gl. (2.35) ergibt:

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{x_j} \left( \frac{\partial x_i}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \sum_{k=1, k \neq i}^K \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j} \left( \frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j}. \quad (2.36)$$

Verwendet man die Zusammenhänge:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n}, \quad \left( \frac{\partial x_i}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \frac{n - n_i}{n^2} = \frac{1 - x_i}{n}, \quad x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i} = \frac{n_k}{n}, \quad \left( \frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \frac{-n_k}{n^2} = \frac{-x_k}{n}$$

und setzt diese in Gl. (2.36) ein, so erhält man durch Rücksubstitution in Gl. (2.35):

$$\mu_i = G_m + (1 - x_i) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \sum_{k=1, k \neq i}^K x_k \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j} = G_m + \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \sum_{k=1}^K x_k \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j}. \quad (2.37)$$

Aus der Beziehung  $\sum_i x_i = 1$  folgt  $x_1 = 1 - \sum_{l=2}^K x_l$ , weshalb  $x_1$  als abhängige Variable der Komponente 1 bezeichnet wird. Dies hat zur Konsequenz, dass sämtliche thermodynamischen Funktionen nur von den verbleibenden  $K-1$  unabhängigen Variablen  $x_2, \dots, x_K$  abhängen ( $G_m = G_m(x_2, \dots, x_K)$ ,  $\mu_i = \mu_i(x_2, \dots, x_K)$  für  $1 \leq i \leq K$ ) und die partielle Ableitung von  $G_m$  nach  $x_1$  gleich Null sein muss. Damit erhält man für die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten die Zusammenhänge

$$\mu_1 = G_m - \sum_{k=2}^K x_k \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j}, \quad \text{für } i = 1. \quad (2.38)$$

$$\mu_l = G_m + (1 - x_l) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_l} \right)_{x_j} - \sum_{k=2, k \neq l}^K x_k \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j} = G_m + \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_l} \right)_{x_j} - \sum_{k=2}^K x_k \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j}. \quad (2.39)$$

Aus den Gln. (2.37) bis (2.39) erkennt man, dass sich  $\mu_i$  wirklich aus  $G_m$  berechnen lässt, womit bewiesen ist, dass  $\mu_i$  eine intensive Größe ist. Um die Richtigkeit der für  $\mu_i$  abgeleiteten Beziehungen zu überprüfen, wird nun abschließend bewiesen, dass die Gln. (2.38) und (2.39) der Gibbs-Duhemschen Gleichung (2.34) genügen. Bildet man die Differenz  $\mu_i - \mu_k$  der Komponenten  $i$  und  $k$  unter Verwendung von Gl. (2.37), so gelangt man zu folgendem allgemeinen Resultat:

$$\mu_i - \mu_k = \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j}, \quad \text{für } 1 \leq i, j, k \leq K. \quad (2.40)$$

Drückt man die chemischen Potentiale der Komponenten 2 bis  $K$  durch das chemische Potenzial der Komponente 1 aus, so folgt aus Gl. (2.40):

$$\mu_l = \mu_1 + \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_l} \right)_{x_j}, \quad \text{für } 2 \leq j, l \leq K. \quad (2.41)$$

Ausdrücken der totalen Differentiale  $d\mu_l$  ( $2 \leq l \leq K$ ) durch  $d\mu_1$  ergibt:

$$d\mu_l = d\mu_1 + d \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_l} \right)_{x_j} = d\mu_1 + \left( \frac{\partial}{\partial x_l} \sum_{k=2}^K \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j} dx_k \right)_{x_j} = d\mu_1 + \sum_{k=2}^K \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_k \partial x_l} \right)_{x_j} dx_k. \quad (2.42)$$

Für die weitere Beweisführung ist es notwendig,  $d\mu_1$  in Abhängigkeit von  $G_m$  und dessen stetigen Ableitungen zu formulieren, was durch Einsetzen von Gl. (2.38) in die Definitionsgleichung von  $d\mu_1$  gelingt.

$$\begin{aligned}
d\mu_1 &= \sum_{l=2}^K \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_l} \right)_{x_j} dx_l = \sum_{l=2}^K \left( \frac{\partial}{\partial x_l} \left[ G_m - \sum_{k=2}^K x_k \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{x_j} \right] \right)_{x_j} dx_l = \\
&= \sum_{l=2}^K \left[ \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_l} \right)_{x_j} - \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_l} \right)_{x_j} - \sum_{k=2}^K x_k \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_k \partial x_l} \right)_{x_j} \right] dx_l = - \sum_{l=2}^K \sum_{k=2}^K x_k \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_k \partial x_l} \right)_{x_j} dx_l = \quad (2.43) \\
&\stackrel{\text{Satz v. Schwarz}}{=} - \sum_{k=2}^K x_k \sum_{l=2}^K \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_k \partial x_l} \right)_{x_j} dx_l = - \sum_{l=2}^K x_l \sum_{k=2}^K \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_k \partial x_l} \right)_{x_j} dx_k.
\end{aligned}$$

In einem letzten Schritt muss man Gl. (2.42) in Gl. (2.34) einsetzen und den resultierenden Ausdruck vereinfachen:

$$\begin{aligned}
\sum_i x_i d\mu_i &= \left( 1 - \sum_{l=2}^K x_l \right) d\mu_1 + \sum_{l=2}^K x_l d\mu_l = \\
&= d\mu_1 - \sum_{l=2}^K x_l d\mu_1 + \sum_{l=2}^K x_l \left[ d\mu_1 + \sum_{k=2}^K \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_k \partial x_l} \right)_{x_j} dx_k \right] = d\mu_1 + \sum_{l=2}^K x_l \sum_{k=2}^K \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_k \partial x_l} \right)_{x_j} dx_k. \quad (2.44)
\end{aligned}$$

Einsetzen von  $d\mu_1$  aus Gl. (2.43) in die rechte Seite von Gl. (2.44) ergibt Null, womit allgemein bewiesen ist, dass die Gln. (2.38) und (2.39) die Gl. (2.34) erfüllen.

### Die Gibbs'sche Phasenregel:

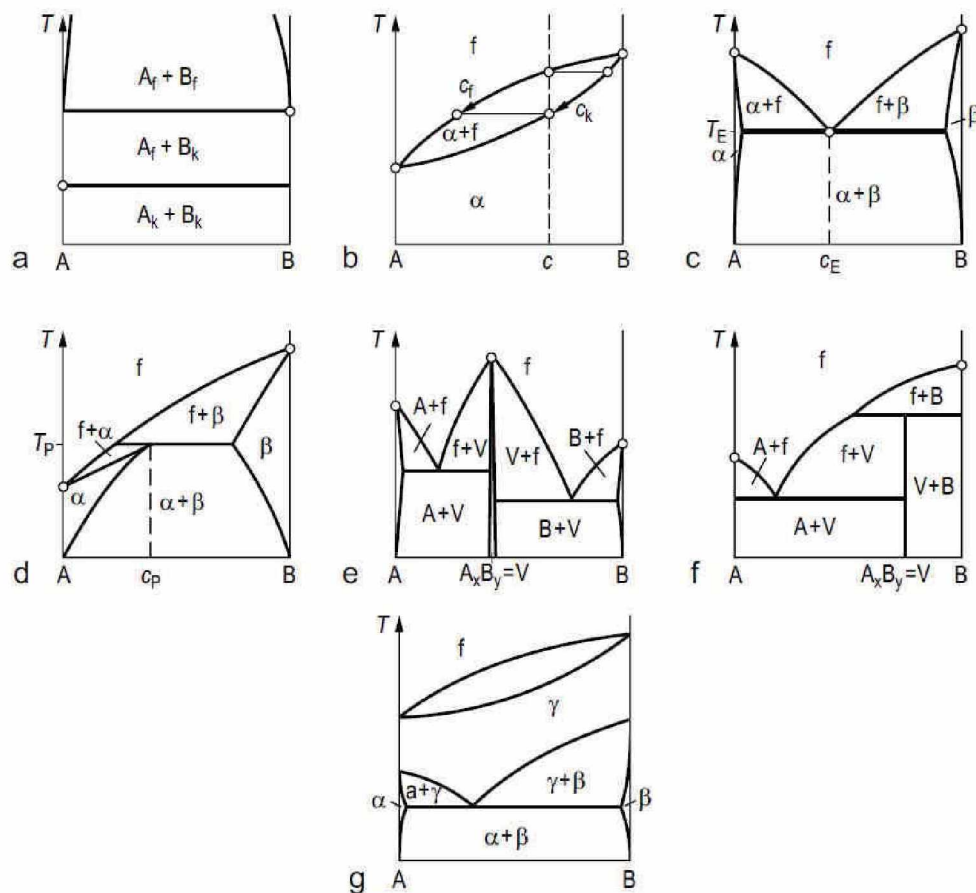
Für  $K$  Komponenten hat man  $K - 1$  Konzentrationsvariable in jeder der  $P$  Phasen festzulegen. Dazu kommen die gemeinsamen Parameter Temperatur und Druck. Dies ergibt  $P(K - 1) + 2$  Variable. Zwischen diesen bestehen jedoch  $K(P - 1)$  Gleichgewichtsbeziehungen der Form  $\mu_k^{\alpha_1} = \mu_k^{\alpha_l}$  für  $1 \leq k \leq K$  und für  $2 \leq l \leq P$  (Gleichheit der chemischen Potentiale der Komponente  $k$  in allen Phasen  $\alpha_1$  bis  $\alpha_p$ ). Die Zahl der Freiheitsgrade ( $FG$ ) des Systems ist die Differenz zwischen allen Variablen, die das System bestimmen, und der Zahl der Bedingungsgleichungen für Gleichgewicht, womit sich die *Gibbs'sche Phasenregel* ergibt:

$$FG = P(K - 1) + 2 - K(P - 1) = K - P + 2. \quad (2.45)$$

In der Werkstoffkunde kann meist konstanter Druck vorausgesetzt werden. Damit verringert sich die Zahl der Freiheitsgrade um 1 und es ergibt sich die *reduzierte Gibbs'sche Phasenregel*:

$$FG = K - P + 1. \quad (2.46)$$

Die speziellen Typen der Zustandsdiagramme dürfen diese Regel nicht verletzen. Aus folgenden Grundtypen lassen sich alle weiteren Zustanddiagramme ableiten (Abb. 2.3a-g).



**Abb. 2.3.** a-g. Die wichtigsten Grundtypen der binären Zustandsdiagramme. **a** Fast völlige Unmischbarkeit im flüssigen und kristallinen Zustand, Beispiele: Fe-Pb, Fe-Mg. **b** Völlige Mischbarkeit im flüssigen und kristallinen Zustand,  $c_f$  Konzentration der Schmelze,  $c_k$  des Kristalls beim Erstarren, Beispiele: Si-Ge, Cu-Au, Ag-Au, Ni-Cu. **c** Völlige Mischbarkeit im flüssigen und begrenzte Mischbarkeit im kristallinen Zustand (eutektisches System), Beispiele: Al-Si, Ag-Cu,  $f \Rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$  in Fe-C. **d** Peritektisches System: Schmelztemperatur von A unterhalb des Dreiphasengleichgewichts, Beispiele: Messing- und Bronzelegierungen, Pt-Re, Cu-Cd. **e** Legierungssysteme mit einer kongruent schmelzenden chemischen Verbindung V, die mit A und B eutektische Systeme bildet, Beispiele: Mg-Ca, Mg-Pb, Mg-Sn, Mg-Si, Sb-Te. **f** Legierungssysteme mit einer kongruent schmelzenden chemischen Verbindung V, die sich beim Schmelzen in  $f+B$  zersetzt. Beispiele: die Verbindung  $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  im Zement und K-Na. **g**  $\gamma$ -Mischkristalle, die sich bei tiefer Temperatur in zwei neue Phasen  $\alpha + \beta$  umwandeln (eutektoidisches System), Beispiel:  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$  in Fe-C (aus [2.22]).

### 2.1.2 Modelle zur Berechnung von Phasengleichgewichten

Die Gibbsenergie flüssiger und fester Phasen:

Für die Berechnung von Gleichgewichtsdiagrammen ist es notwendig, die gesamte molare Gibbsenergie der in einem thermodynamischen System enthaltenen Phasen aufzustellen und diese unter Berücksichtigung geeigneter Nebenbedingungen zu minimieren. Die dabei anzuwendende mathematische Methode geht auf *Lagrange* zurück und wird in den folgenden Abschnitten 2.1.4 und 2.1.5 dargestellt.

Daher wird nun als Vorbereitung zur Berechnung der Phasengrenzlinien in Gleichgewichtsdiagrammen die Methode zur Beschreibung der Gibbsenergien einzelner Phasen dargestellt. Die Gibbsenergie einer Phase  $\theta$  setzt sich dabei nach [2.3, 2.4] aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$G_m^\theta = G_{m,\text{Ref}}^\theta + G_{m,\text{M}}^\theta + G_{m,\text{Ex}}^\theta + G_{m,\text{Mag}}^\theta \quad (2.47)$$

Dabei stellt  $G_{m,\text{Ref}}^\theta$  die molare Gibbsenergie der gewichteten Summe der  $K$  Systembestandteile (Elemente, Verbindungen) der Phase  $\theta$  relativ zu einem gewählten Referenzzustand (Stable Element Reference state – SER state) dar.

$$G_{m,\text{Ref}}^\theta = \sum_{i=1}^K x_i {}^0G_{m,i}^\theta = \sum_{i=1}^K x_i {}^0\mu_i^\theta \quad (2.48)$$

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Gibbsenergien der Reinkomponenten sind in [2.5] (SGTE data for pure elements) aufgelistet und lauten allgemein:

$${}^0G_{m,i}^\theta(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_j d_j T^j, \quad a, b, c, d_j, \dots \text{Konstanten, } j \in \mathbb{Z} \setminus \{0, 1\}. \quad (2.49)$$

$G_{m,\text{M}}^\theta$  beschreibt das *ideale Mischungsverhalten* der Komponenten in einem Kristallgitter. Eine Mischung verhält sich ideal, wenn die innere Energie unabhängig von der atomaren Anordnung der Komponenten ist, d.h. die *molare Mischungsenthalpie*  $H_{m,\text{M}}^\theta = 0$  ist. Weiters dürfen sich die Molvolumina der Komponenten durch das Vermischen nicht ändern, wodurch die *molare Freie Mischungsenthalpie*  $G_{m,\text{M}}^\theta$  nur von der *molaren Mischungsentropie* (*Konfigurationsentropie*)  $S_{m,\text{M}}^\theta$  und der Temperatur  $T$  nach der Beziehung  $G_{m,\text{M}}^\theta = -TS_{m,\text{M}}^\theta$  abhängt.  $S_{m,\text{M}}^\theta$  lässt sich aus Gl. (2.17)

berechnen, wobei die *Konfigurationswahrscheinlichkeit*  $W$  die Zahl aller unterscheidbaren Anordnungen der (unter sich selbst nicht unterscheidbaren)  $K$  unterschiedlichen Atomsorten auf den Gitterplätzen ist. Man realisiert diese Anordnungen durch alle möglichen Vertauschungen, ausgenommen die der Atome einer Atomsorte unter sich, was (kombinatorisch betrachtet) einer Permutation mit Wiederholung entspricht.

$$W = \frac{N_{\text{ges}}!}{\prod_i (N_i!)} = \frac{N_{\text{ges}}!}{\prod_i ((x_i N_{\text{ges}})!)}, \quad \text{mit } N_{\text{ges}} = N_L = \sum_i N_i. \quad (2.50)$$

Da in Gl. (2.17) der Logarithmus naturalis von Fakultäten berechnet wird, wird dafür die Näherungsformel nach *Stirling* verwendet:

$$\ln(z!) \approx z \ln z - z, \quad \text{für große } z \in \mathbb{R}^+. \quad (2.51)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.50) in Gl. (2.17) wird nun unter Verwendung der Näherung (2.51)  $S_{\text{m,M}}^\theta$  durch folgende Umformungen berechnet:

$$\begin{aligned} S_{\text{m,M}}^\theta &= k \ln W = k \ln \frac{N_L!}{\prod_i (N_i!)} = k \left[ \ln(N_L!) - \ln \left( \prod_i (N_i!) \right) \right] \approx \\ &\approx k \left[ N_L \ln N_L - N_L - \sum_i (N_i \ln(N_i) - N_i) \right] = k \left[ N_L \ln N_L - \sum_i N_i \ln(N_i) \right] = \\ &= -k N_L \left[ \sum_i x_i \ln(x_i N_L) - \ln N_L \right] = -k N_L \left[ \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i x_i \ln N_L - \ln N_L \right] = \\ &= -R \sum_i x_i \ln x_i, \quad \text{für } 1 \leq i \leq K. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Damit folgt für die molare Freie Mischungsenthalpie  $G_{\text{m,M}}^\theta$  der idealen Lösung:

$$G_{\text{m,M}}^\theta = -TS_{\text{m,M}}^\theta = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i. \quad (2.53)$$

Die Größe  $G_{\text{m,Ex}}^\theta$  ist die molare Freie Exzessenthalpie, welche den Einfluss des nicht idealen Mischungsverhaltens auf die thermodynamischen Eigenschaften der Phase  $\theta$  beschreibt, und von der Zusammensetzung abhängt.  $G_{\text{m,Ex}}^\theta$  wird durch die Muggianu-Erweiterung [2.6] des Formalismus von Redlich-Kister [2.7] wie folgt beschrieben:



$$G_{\text{m,Ex}}^{\theta} = \sum_{\substack{i,j=1, \\ i \neq j}}^K x_i x_j \sum_{z=0}^{n_{i,j} \in \mathbb{N}} {}^z L_{ij}^{\theta} (x_i - x_j)^z + \sum_{k=3}^K \sum_{\substack{i_1, \dots, i_k=1, \\ i_1 \neq i_2 \neq \dots \neq i_k}}^K \left( \prod_{s=1}^k x_{i_s} \right) L_{i_1 \dots i_k}^{\theta}. \quad (2.54)$$

Die binären Wechselwirkungsparameter  ${}^z L_{ij}^{\theta}$  der Komponenten  $i$  und  $j$  werden durch temperaturabhängige Funktionen beschrieben. Die Parameter  $L_{i_1 \dots i_k}^{\theta}$  höherer Ordnung ( $\geq 3$ ) beschreiben die Wechselwirkungen mehrerer Atome und können sowohl von der Temperatur als auch von der Zusammensetzung abhängen.

Die ferromagnetische Umwandlung (= langreichweitiger Zustand, LRO) in  $\alpha$ -Fe bei der *Curie Temperatur*  $T_C = 768$  °C aus dem paramagnetischen (= kurzreichweitiger Zustand, SRO) ist von zweiter Ordnung, ergibt selbst keine neue Phase, bedingt jedoch bei hohen Temperaturen die ( $\gamma \rightarrow \delta$ )-Umwandlung, wie F. Seitz und Cl. Zener aus einer Analyse der spezifischen Wärme erschlossen haben [2.8]. Um dem magnetischen Umwandlungsverhalten von Reineisen und der Beeinflussung der Umwandlung durch die Legierungselemente Rechnung zu tragen, haben Hillert und Jarl [2.9] durch eine praktische Vereinfachung des Modells von Inden [2.10, 2.11] den magnetischen Beitrag  $G_{\text{m,Mag}}^{\theta}$  zur molaren Freien Enthalpie durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$G_{\text{m,Mag}}^{\theta} = RT \ln \left( \beta^{\theta}(x_i) + 1 \right) g(\tau^{\theta}), \quad \text{mit } \tau^{\theta} = T / T_*^{\theta}. \quad (2.55)$$

$T_*^{\theta} = T_*^{\theta}(x_i)$  entspricht der kritischen Temperatur (Curie Temperatur  $T_C^{\theta}$  für ferromagnetische Materialien oder die Neel-Temperatur  $T_N^{\theta}$  bei antiferromagnetischen Materialien) und  $\beta^{\theta} = \beta^{\theta}(x_i)$  beschreibt den Durchschnittswert des magnetischen Momentes je Atom und stellt die Zahl der ungepaarten Elektronenspins dar. Sowohl die kritische Temperatur  $T_*^{\theta}$  als auch  $\beta^{\theta}$  sind bei Legierungen von der Zusammensetzung abhängig und werden im konkreten Fall als Polynomfunktionen der Molbrüche  $x_i = x_i^{\theta}$  formuliert. Für Temperaturen  $T < T_*^{\theta}$  bzw. für  $\tau^{\theta} < 1$  wird in Gl. (2.55) mit  $g(\tau^{\theta}) = g_L(\tau^{\theta})$  der LRO-Zustand beschrieben. Wenn  $T > T_*^{\theta}$  bzw.  $\tau^{\theta} > 1$  gilt, wird in Gl. (2.55) mit  $g(\tau^{\theta}) = g_H(\tau^{\theta})$  der SRO-Zustand beschrieben. Die Funktion  $g(\tau^{\theta})$  in Gl. (2.55) ist für die entsprechenden Temperaturbereiche in Gl. (2.56) angegeben und ist das Resultat einer langen Ableitung, welche im Anhang A.1 angeführt ist.

$$\left. \begin{aligned}
\tau^\theta < 1: g(\tau^\theta) = g_L(\tau^\theta) &= 1 - \frac{\left[ \frac{79(\tau^\theta)^{-1}}{140f} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \left( \frac{(\tau^\theta)^3}{6} + \frac{(\tau^\theta)^9}{135} + \frac{(\tau^\theta)^{15}}{600} \right) \right]}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{f} - 1 \right)}, \\
\tau^\theta > 1: g(\tau^\theta) = g_H(\tau^\theta) &= \frac{\frac{(\tau^\theta)^{-5}}{10} + \frac{(\tau^\theta)^{-15}}{135} + \frac{(\tau^\theta)^{-25}}{1500}}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{f} - 1 \right)}.
\end{aligned} \right\} \quad (2.56)$$

Der Parameter  $f$  beschreibt das Verhältnis der magnetischen, molaren Enthalpie im paramagnetischen Zustand zur gesamten magnetischen, molaren Enthalpie und stellt eine empirisch zu bestimmende Größe dar. Für krz Metalle ergibt sich  $f_{\text{krz}} = 0.4$ , für kfz Metalle ergibt sich ein Wert von  $f_{\text{kfz}} = 0.28$ .

Die Gibbsenergie für substitutionelle und interstitielle Elemente (Untergitter Modell):

Für die Modellierung von Eisenlegierungen oder intermetallischen Verbindungen wird meist der Formalismus nach Andersson [2.12] verwendet, bei dem sich die Kristallstruktur aus mehreren Untergittern zusammensetzt, welche eine unterschiedliche Anzahl von Gitterplätzen aufweisen können. Der Formalismus zur Beschreibung der Untergitter, wie er in dieser Diplomarbeit verwendet wird, ist in der Arbeit von Tanaka [2.13] und in der Dissertation von Gamsjäger [2.14] dargestellt. Der Formalismus wird für ein System von zwei Untergittern (ein Gitter der substitutionellen Elemente und ein Gitter der interstitiellen Elemente) erklärt, wobei die Beschreibung sofort auf Systeme mit mehreren Untergittern übertragbar ist. Es wird von einem mol Legierung ausgegangen, bestehend aus  $K$  Komponenten, die sich in  $s$  substitutionelle und  $K - s$  interstitielle Komponenten aufteilen. Die  $s$  substitutionellen Elemente (z.B.: Mn, Si, Cr, Ni) gehören einem Untergitter ( $S$ ) an und der Zählindex  $k$  ( $1 \leq k \leq s$ ) ist ihnen zugeordnet, wobei auch das Zentralatom (z.B.: Fe) zu dieser Gruppe gezählt wird und den Index 1 erhält. Das zweite Untergitter ( $I$ ) enthält  $K - s$  interstitielle Elemente (z.B.: C, N) und Leerstellen (bzw. Vakanzen  $\rightarrow$  Va) und diesem ist der Zählindex  $l$  ( $s + 1 \leq l \leq K + 1$ ) zugeordnet, wobei die Leerstellen den Index  $K + 1$  erhalten. Die Gesamtzahl der Atome des  $S$ -Gitters ( $N_S$ ) setzt sich aus den  $s$  Stoffmengen

$N_k$  der substitutionellen Elemente zusammen und lautet  $N_S = \sum_{k=1}^s N_k$ . Entsprechend ergibt sich für die Gesamtzahl der Atome des  $I$ -Gitters  $N_I = \sum_{l=s+1}^{K+1} N_l$ . Zur Beschrei-

zung des Gitterverhältnisses  $r$  sind zwei Typen von Koordinationszahlen notwendig.  $Z$  und  $z$  bezeichnen die substitutionellen bzw. interstitiellen nächsten Nachbarn zu einem substitutionellen Gitterplatz.  $Z'$  und  $z'$  bezeichnen die substitutionellen bzw. interstitiellen nächsten Nachbarn zu einem interstitiellen Gitterplatz. Nach der obigen Festlegung berechnet sich  $r$  wie folgt:

$$r = \frac{N_{\text{I}}}{N_{\text{S}}} = \frac{z}{Z'} = \frac{\sum_{l=s+1}^{K+1} N_l}{\sum_{k=1}^s N_k} = \frac{\sum_{l=s+1}^{K+1} x_l}{\sum_{k=1}^s x_k} = \frac{\sum_{l=s+1}^{K+1} x_l}{1 - \sum_{l=s+1}^K x_l}, \quad \text{mit } \sum_{i=1}^K x_i = \sum_{k=1}^s x_k + \sum_{l=s+1}^K x_l = 1. \quad (2.57)$$

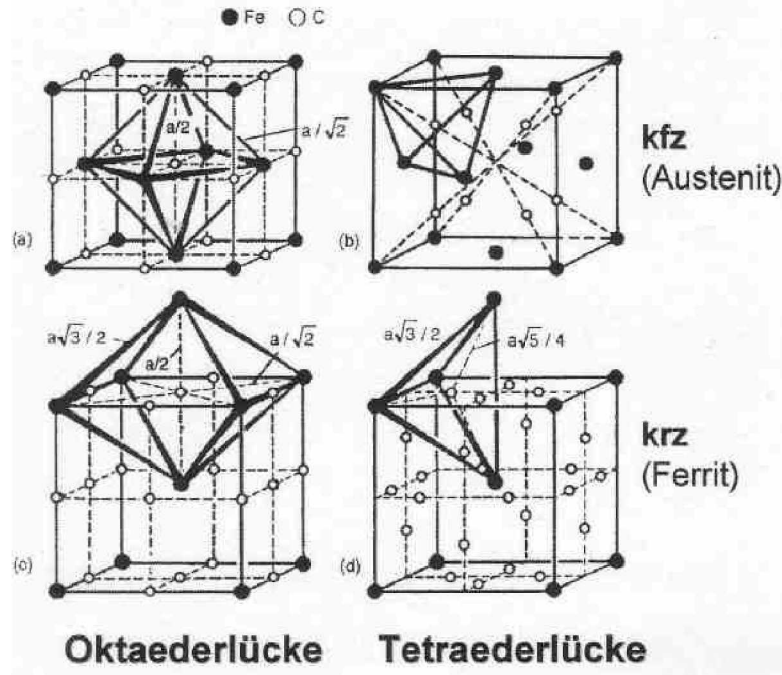
Zum besseren Verständnis der Koordinationszahlen sind in Abb. 2.4a-d die Oktaeder- und Tetraederlücken des kfz ( $\gamma$ -Fe) bzw. des krz ( $\alpha$ -Fe) Gitters dargestellt. In Tabelle 2.1 sind für den Fall der besetzten Oktaederlücken für beide kubischen Kristallgitter die vier Parameter  $Z$ ,  $z$ ,  $Z'$ ,  $z'$  sowie die daraus berechneten Gitterverhältnisse  $r$  angegeben. Für die Beschreibung von Mehrgittersystemen werden Molenbrüche der einzelnen Untergitter (*site fractions*) eingeführt, die mittels Gl. (2.57) in Zusammenhang mit den Molenbrüchen  $x_i$  und dem Gitterparameter  $r$  gebracht werden können. ( $y_k$  bzw.  $y_l$  bezeichnen die site fractions für substitutionelle bzw. interstitielle Elemente).

$$1 \leq k \leq s: \quad y_k = \frac{N_k}{N_{\text{S}}} = \frac{x_k}{\sum_{k=1}^s x_k} = \frac{x_k}{1 - \sum_{l=s+1}^K x_l}, \quad (2.58)$$

$$s+1 \leq l \leq K+1: \quad y_l = \frac{N_l}{N_{\text{I}}} = \frac{x_l}{\sum_{l=s+1}^{K+1} x_l} = \frac{1}{r} \frac{x_l}{1 - \sum_{l=s+1}^K x_l}. \quad (2.59)$$

**Tabelle 2.1.** Auflistung der Koordinationszahlen und des Gitterparameters  $r$

Kristallstruktur	$Z$	$z$	$Z'$	$z'$	$r = z / Z'$
krz ( $\alpha$ -Fe)	8	6	2	4	3
kfz ( $\gamma$ -Fe)	12	6	6	12	1



**Abb. 2.4.** a-d. Zwischengitterplätze für Kohlenstoff in Eisen. a Oktaederlücke des kfz Eisens. b Tetraederlücke des kfz Eisens. c Oktaederlücke des krz Eisens. d Tetraederlücke des krz Eisens (aus [2.15]).

Ausgehend vom Formalismus der Untergitter können nun die zuvor beschriebenen Beiträge zur gesamten molaren Gibbsenergie auf analoge Weise dargestellt werden, wobei lediglich die Molenbrüche  $x_i = x_i^\theta$  durch die soeben eingeführten  $y_i = y_i^\theta$  zu ersetzen sind. Die Gln. (2.48), (2.53), (2.54) und (2.55) lauten damit:

$$G_{m,Ref}^\theta = \sum_{k_1=1}^{K_1} \sum_{k_2=1}^{K_2} y_{k_1}^{\theta,SL_1} y_{k_2}^{\theta,SL_2} G_{m,(k_1:k_2)}^\theta + \sum_{j=3}^N \sum_{k_1=1}^{K_1} \sum_{k_2=1}^{K_2} \dots \sum_{k_j=1}^{K_j} \left( \prod_{s=1}^j y_{k_s}^{\theta,SL_s} \right) G_{m,(k_1:k_2:\dots:k_j)}^\theta. \quad (2.60)$$

$$G_{m,M}^\theta = -TS_{m,M}^\theta = RT \sum_{j=1}^N \eta_j^{\theta,SL_j} \sum_{k_j=1}^{K_j} y_{k_j}^{\theta,SL_j} \ln \left( y_{k_j}^{\theta,SL_j} \right), \quad \eta_j^{\theta,SL_j} = \text{konst.} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} G_{m,Ex}^\theta &= \sum_{k_1=1}^{K_1} \sum_{k_2=1, k_1 \neq k_2}^{K_2} \sum_{l_1=1}^{K_2} y_{k_1}^{\theta,SL_1} y_{k_2}^{\theta,SL_1} y_{l_1}^{\theta,SL_2} \sum_{z=0}^{n_{(k_1,k_2:l_1)} \in \mathbb{N}} z L_{(k_1,k_2:l_1)}^\theta \left( y_{k_1}^{\theta,SL_1} - y_{k_2}^{\theta,SL_1} \right)^z + \\ &+ \sum_{k_1=1}^{K_1} \sum_{l_1=1}^{K_2} \sum_{l_2=1, l_1 \neq l_2}^{K_2} y_{k_1}^{\theta,SL_1} y_{l_1}^{\theta,SL_2} y_{l_2}^{\theta,SL_2} \sum_{z=0}^{n_{(k_1:l_1,l_2)} \in \mathbb{N}} z L_{(k_1:l_1,l_2)}^\theta \left( y_{l_1}^{\theta,SL_2} - y_{l_2}^{\theta,SL_2} \right)^z + \\ &+ \sum_{j=3}^N \sum_{k_1=1}^{K_1} \sum_{k_2=1, k_1 \neq k_2, \dots \neq k_j}^{K_2} \dots \sum_{k_j=1}^{K_j} \left( \prod_{s=1}^j y_{k_s}^{\theta,SL_s} \right) y_{l_1}^{\theta,SL_2} L_{(k_1,k_2,\dots,k_j:l_1)}^\theta + \\ &+ \sum_{j=3}^N \sum_{k_1=1}^{K_1} \sum_{l_1=1}^{K_2} \sum_{l_2=1, l_1 \neq l_2, \dots \neq l_j}^{K_2} \dots \sum_{l_j=1}^{K_j} y_{k_1}^{\theta,SL_1} \left( \prod_{s=1}^j y_{l_s}^{\theta,SL_s} \right) L_{(k_1:l_1,l_2,\dots,l_j)}^\theta + \dots \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$G_{m,Mag}^\theta = RT \ln \left( \beta^\theta (y_i^\theta) + 1 \right) g(\tau^\theta), \quad \text{mit } \tau^\theta = T / T_*^\theta. \quad (2.63)$$

In den Gln. (2.60) bis (2.62) ist  $j$  der Laufindex der Untergitteranzahl ( $1 \leq j \leq N$ ). In den Gln. (2.60) und (2.61) beziehen sich die Laufindizes  $(k_1, \dots, k_j)$  auf die Komponenten der Untergitter ( $SL_1, \dots, SL_j$ ;  $SL_j$  besteht aus  $K_j$  Komponenten). Im Exzessform nach Gl. (2.62) ist der allgemeine Formalismus nur für ein System bestehend aus zwei Untergittern dargestellt, wobei sich die Laufindizes  $(k_1, \dots, k_j)$  auf das Untergitter 1 ( $SL_1$  bestehend aus  $K_1$  Komponenten) beziehen und die Laufindizes  $(l_1, \dots, l_j)$  dem Untergitter 2 ( $SL_2$  bestehend aus  $K_2$  Komponenten) zugeordnet sind. Die Terme  ${}^0G_{m, (k_1 : k_2 : \dots : k_j)}^\theta$  aus Gl. (2.60) sind die molaren Gibbsenergien für „virtuelle Verbunde“, in welchen jedes Untergitter nur von einer Komponente besetzt ist. Die Wechselwirkungsparameter  $L_{(k_1, k_2, \dots, k_j : l_1)}^\theta$  aus Gl. (2.62) beschreiben die Interaktionen der Komponenten  $(k_1, \dots, k_j)$  aus  $SL_1$ , wenn  $SL_2$  ausschließlich von der Komponente  $l_1$  besetzt wird. Die Wechselwirkungsparameter  $L_{(k_1 : l_1, l_2, \dots, l_j)}^\theta$  aus Gl. (2.62) beschreiben die Interaktionen der Komponenten  $(l_1, \dots, l_j)$  aus  $SL_2$ , wenn  $SL_1$  ausschließlich von der Komponente  $k_1$  besetzt wird. Das (+) in Gl. (2.62) bedeutet, dass dieser Formalismus in analoger Weise auch für Systeme mit mehr als zwei Untergittern anwendbar ist, hier jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angeführt ist. Der Funktionsausdruck  $\beta^\theta(y_i^\theta)$  in Gl. (2.63) beschreibt in ähnlicher Weise wie in Gl. (2.55) die Abhängigkeit des magnetischen Momentes einer Legierung von der konkreten Zusammensetzung.

Die in den letzten beiden Abschnitten dargestellten thermodynamischen Grundlagen werden im folgenden Abschn. 2.1.3 auf ein quaternäres FeMnSiC-System angewandt. In den Abschnitten 2.1.4 und 2.1.5 wird ausgehend von der molaren Gibbsenergie dieses Systems das Orthoequilibrium (OE) sowie das Paraequilibrium (PE) berechnet, weil diese Gleichgewichte für den Vergleich des Endzustandes einer Kinetiksimulation benötigt werden. Den Abschluss der Darstellung der thermodynamischen Grundlagen bildet Abschn. 2.1.6, in welchem ein Vergleich von (OE) und (PE) für verschiedene Stahlzusammensetzungen erfolgt.

### 2.1.3 Berechnung der molaren Gibbsenergie für das FeMnSiC-System

Die Berechnung der molaren Gibbsenergie und die nachfolgenden Gleichgewichtsberechnungen erfolgt unter Zuhilfenahme des Software-Paketes Maple und der dafür geschriebene Programmcode ist in Anhang A.2 wiedergegeben. An dieser Stelle werden die wichtigsten Berechnungsschritte und die benötigten thermodynamischen Daten für die Berechnung der Gibbsenergien in der kfz-Phase ( $\gamma$ -Phase) und in der krz-

Phase ( $\alpha$ -Phase) unter Verwendung des Untergittermodells dargestellt. Das System besteht aus vier Komponenten ( $K = 4$ ), wobei die drei substitutionellen Legierungselemente (Fe, Mn, Si  $\Rightarrow s = 3$ ) das Untergitter 1 ( $SL_1$ ) belegen und die Indizierung  $k = 1, 2, 3$  erhalten. Der interstitiell gelöste Kohlenstoff sowie die Leerstellen (Vakanzen) besetzen das Untergitter 2 ( $SL_2$ ) und werden mit den Indizes  $l = 4, 5$  versehen. Die Berechnung der site fractions der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase erfolgt nach den Gln. (2.58) und (2.59). Die Resultate sind in Tabelle 2.2 angeführt. Der magnetische Beitrag zur molaren Gibbsenergie wird in der Berechnung aus numerischen Gründen nur für die krz-Phase berücksichtigt. Dies stellt keine grobe Vereinfachung dar, weil der Wechsel des magnetischen Verhaltens (von paramagnetisch zu ferromagnetisch) vor allem in der krz-Phase den wichtigsten Beitrag bildet und in der kfz-Phase zumeist vernachlässigt werden kann. In Tabelle 2.3 sind jedoch die Funktionen für die Curie Temperatur und das magnetische Moment zur Berechnung von  $G_{m, \text{Mag}}^\theta$  nach Gl. (2.63) für beide Phasen angegeben.

**Tabelle 2.2.** Berechnung der site fractions für die krz und die kfz-Phase des FeMnSiC-Systems

krz ( $\alpha$ -Phase): $r = 3$ ; (Fe,Mn,Si) <sub>1</sub> : (C,Va) <sub>3</sub>	kfz ( $\gamma$ -Phase): $r = 1$ ; (Fe,Mn,Si) <sub>1</sub> : (C,Va) <sub>1</sub>
$x_{\text{Fe}}^\alpha = 1 - x_{\text{Mn}}^\alpha - x_{\text{Si}}^\alpha - x_{\text{C}}^\alpha$	$x_{\text{Fe}}^\gamma = 1 - x_{\text{Mn}}^\gamma - x_{\text{Si}}^\gamma - x_{\text{C}}^\gamma$
$y_{\text{Fe}}^\alpha = \frac{x_{\text{Fe}}^\alpha}{1 - x_{\text{C}}^\alpha}$	$y_{\text{Fe}}^\gamma = \frac{x_{\text{Fe}}^\gamma}{1 - x_{\text{C}}^\gamma}$
$y_{\text{Mn}}^\alpha = \frac{x_{\text{Mn}}^\alpha}{1 - x_{\text{C}}^\alpha}$	$y_{\text{Mn}}^\gamma = \frac{x_{\text{Mn}}^\gamma}{1 - x_{\text{C}}^\gamma}$
$y_{\text{Si}}^\alpha = \frac{x_{\text{Si}}^\alpha}{1 - x_{\text{C}}^\alpha}$	$y_{\text{Si}}^\gamma = \frac{x_{\text{Si}}^\gamma}{1 - x_{\text{C}}^\gamma}$
$y_{\text{C}}^\alpha = \frac{1 - x_{\text{C}}^\alpha}{3(1 - x_{\text{C}}^\alpha)}$	$y_{\text{C}}^\gamma = \frac{x_{\text{C}}^\gamma}{1 - x_{\text{C}}^\gamma}$
$y_{\text{Va}}^\alpha = \frac{1 - x_{\text{Va}}^\alpha}{3(1 - x_{\text{C}}^\alpha)} = 1 - y_{\text{C}}^\alpha = \frac{3 - 4x_{\text{C}}^\alpha}{3(1 - x_{\text{C}}^\alpha)}$	$y_{\text{Va}}^\gamma = \frac{x_{\text{Va}}^\gamma}{1 - x_{\text{C}}^\gamma} \equiv 1 - y_{\text{C}}^\gamma = \frac{1 - 2x_{\text{C}}^\gamma}{1 - x_{\text{C}}^\gamma}$

**Tabelle 2.3.** Funktionen der Curie Temperatur und des magnetischen Momentes

krz ( $\alpha$ -Phase): $f_{\text{krz}} = 0.4$	
$T_{\text{C}}^\alpha = 1043 \cdot y_{\text{Fe}}^\alpha (y_{\text{Va}}^\alpha + y_{\text{C}}^\alpha) - 580 \cdot y_{\text{Mn}}^\alpha (y_{\text{Va}}^\alpha + y_{\text{C}}^\alpha) + 0 \cdot y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha + 123 \cdot y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Mn}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha + 8 \cdot 63 \cdot y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha (y_{\text{Fe}}^\alpha - y_{\text{Si}}^\alpha)$	
$\beta^\alpha = 2.22 \cdot y_{\text{Fe}}^\alpha (y_{\text{Va}}^\alpha + y_{\text{C}}^\alpha) - 0.27 \cdot y_{\text{Mn}}^\alpha (y_{\text{Va}}^\alpha + y_{\text{C}}^\alpha) + 0 \cdot y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha$	
kfz ( $\gamma$ -Phase): $f_{\text{kfz}} = 0.28$	
$T_{\text{C}}^\gamma = -201 \cdot y_{\text{Fe}}^\gamma (y_{\text{Va}}^\gamma + y_{\text{C}}^\gamma) - 1620 \cdot y_{\text{Mn}}^\gamma (y_{\text{Va}}^\gamma + y_{\text{C}}^\gamma) + 0 \cdot y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma - y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma (2282 + 2068 (y_{\text{Fe}}^\gamma - y_{\text{Mn}}^\gamma)) + 13854 \cdot y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma$	
$\beta^\gamma = -2.1 \cdot y_{\text{Fe}}^\gamma (y_{\text{Va}}^\gamma + y_{\text{C}}^\gamma) - 1.86 \cdot y_{\text{Mn}}^\gamma (y_{\text{Va}}^\gamma + y_{\text{C}}^\gamma) + 0 \cdot y_{\text{Si}}^\gamma (y_{\text{Va}}^\gamma + y_{\text{C}}^\gamma)$	

In den Tabellen 2.4, 2.5 und 2.6 werden die thermodynamischen Daten für die Berechnung von  $G_{m,\text{Ref}}^\theta$  und  $G_{m,M}^{\gamma\theta}$  für beide Phasen angegeben. Die Temperaturfunktionen der molaren Gibbsenergien und der Wechselwirkungsparameter werden aus einem GES-File (Anhang A.3) des Software-Paketes Thermo-Calc (TCFE2 Datenbank) ausgelesen.

**Tabelle 2.4.** Temperaturfunktionen für die molaren Gibbsenergien der Reinelemente

Gibbsenergiefunktionen der Reinelemente für deren Standardzustand	
GHSERFE	$\stackrel{(298.15 < T < 1811)}{=} 1225.7 + 124.134T - 23.5143T \ln(T) - 0.00439752T^2 - 5.8927 \cdot 10^{-8}T^3 + 77359T^{-1}$
GHSERFE	$\stackrel{(1811 < T < 6000)}{=} -25383.581 + 299.31255T - 46T \ln(T) + 2.29603 \cdot 10^{31}T^{-9}$
GHSERMN	$\stackrel{(298.15 < T < 1519)}{=} -8115.28 + 130.059T - 23.4582T \ln(T) - 0.00734768T^2 + 69827T^{-1}$
GHSERMN	$\stackrel{(1519 < T < 2000)}{=} -28733.41 + 312.2648T - 48T \ln(T) + 1.656847 \cdot 10^{30}T^{-9}$
GHSERSI	$\stackrel{(298.15 < T < 1687)}{=} -8162.609 + 137.227259T - 22.8317533T \ln(T) - 0.001912904T^2 - 3.552 \cdot 10^{-9}T^3 + 176667T^{-1}$
GHSERSI	$\stackrel{(1687 < T < 3600)}{=} -9457.642 + 167.281367T - 27.196T \ln(T) - 4.20369 \cdot 10^{30}T^{-9}$
GHSERCC	$\stackrel{(298.15 < T < 6000)}{=} -17368.441 + 170.73T - 24.3T \ln(T) - 4.723 \cdot 10^{-4}T^2 + 2562600T^{-1} - 2.643 \cdot 10^8T^{-2} + 1.2 \cdot 10^{10}T^{-3} - 2.643 \cdot 10^8T^{-2} + 1.2 \cdot 10^{10}T^{-3}$

**Tabelle 2.5.** Temperaturfunktionen der krz-Phase

Molare Gibbsenergieterme und Wechselwirkungsparameter	
${}^0G_{m,(\text{Fe}: \text{C})}^\alpha$	$= {}^0G_{m,(1:4)}^\alpha = 322050 + 75.667T + \text{GHSERFE} + 3 \cdot \text{GHSERCC}$
${}^0G_{m,(\text{Fe}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^0G_{m,(1:5)}^\alpha = \text{GHSERFE}$
${}^0G_{m,(\text{Mn}: \text{C})}^\alpha$	$= {}^0G_{m,(2:4)}^\alpha = 10000 + 30T + \text{GHSERMN} + 3 \cdot \text{GHSERCC}$
${}^0G_{m,(\text{Mn}: \text{Va})}^\alpha$	$\stackrel{(298.15 < T < 1519)}{=} {}^0G_{m,(2:5)}^\alpha = -3235.3 + 127.85T - 23.7T \ln(T) - 0.00744271T^2 + 60000T^{-1}$
${}^0G_{m,(\text{Mn}: \text{Va})}^\alpha$	$\stackrel{(1519 < T < 2000)}{=} {}^0G_{m,(2:5)}^\alpha = -23188.83 + 307.7043T - 48T \ln(T) + 1.265152 \cdot 10^{30}T^{-9}$
${}^0G_{m,(\text{Si}: \text{C})}^\alpha$	$= {}^0G_{m,(3:4)}^\alpha = 322050 - 75.667T + {}^0G_{m,(3:5)}^\alpha + 3 \cdot \text{GHSERCC}$
${}^0G_{m,(\text{Si}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^0G_{m,(3:5)}^\alpha = 47000 - 22.5T + \text{GHSERSI}$
${}^0L_{(\text{Fe}, \text{Mn}: \text{C})}^\alpha$	$= {}^0L_{(1,2:4)}^\alpha = 34052 - 23.467T$
${}^0L_{(\text{Fe}, \text{Si}: \text{C})}^\alpha$	$= {}^0L_{(1,3:4)}^\alpha = 78866$
${}^0L_{(\text{Fe}: \text{C}, \text{Va})}^\alpha$	$= {}^0L_{(1:4,5)}^\alpha = -190T$
${}^0L_{(\text{Fe}, \text{Mn}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^0L_{(1,2:5)}^\alpha = -2759 + 1.237T$
${}^0L_{(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^0L_{(1,2,3:5)}^\alpha = -97474$
${}^0L_{(\text{Fe}, \text{Si}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^0L_{(1,3:5)}^\alpha = 4 \cdot (-27809 + 11.62T) - 4 \cdot 1260 \cdot R$
${}^1L_{(\text{Fe}, \text{Si}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^1L_{(1,3:5)}^\alpha = -8 \cdot 11544$
${}^2L_{(\text{Fe}, \text{Si}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^2L_{(1,3:5)}^\alpha = 16 \cdot 3890$
${}^0L_{(\text{Mn}, \text{Si}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^0L_{(2,3:5)}^\alpha = -89620.7 + 2.94097T$
${}^1L_{(\text{Mn}, \text{Si}: \text{Va})}^\alpha$	$= {}^1L_{(2,3:5)}^\alpha = -7500$

**Tabelle 2.6.** Temperaturfunktionen der kfz-Phase

Molare Gibbsenergieterme und Wechselwirkungsparameter			
${}^0G_{m,(Fe:C)}^\gamma$	$= {}^0G_{m,(1:4)}^\gamma$	$=$	$77207 - 15.877T + {}^0G_{m,(1:5)}^\gamma + \text{GHSERCC}$
${}^0G_{m,(Fe:Va)}^\gamma$	$= {}^0G_{m,(1:5)}^\gamma$	$=$	$\text{GHSERFE} - 1462.4 + 8.282T - 1.15T \ln(T) + 6.4 \cdot 10^{-4}T^2$
${}^0G_{m,(Mn:C)}^\gamma$	$= {}^0G_{m,(2:4)}^\gamma$	$=$	$502 + 15.261T + \text{GHSERMN} + \text{GHSERCC}$
${}^0G_{m,(Mn:Va)}^\gamma$	$= {}^0G_{m,(2:5)}^\gamma$	$=$	$-3439.3 + 131.884T - 24.5177T \ln(T) - 6 \cdot 10^{-3}T^2 + 69600T^{-1}$
${}^0G_{m,(Mn:Va)}^\gamma$	$= {}^0G_{m,(2:5)}^\gamma$	$=$	$-26070.1 + 309.6664T - 48T \ln(T) + 3.86196 \cdot 10^{20}T^{-9}$
${}^0G_{m,(Si:C)}^\gamma$	$= {}^0G_{m,(3:4)}^\gamma$	$=$	$-20510 + 38.7T + \text{GHSERSI} + \text{GHSERCC}$
${}^0G_{m,(Si:Va)}^\gamma$	$= {}^0G_{m,(3:5)}^\gamma$	$=$	$51000 - 21.8T + \text{GHSERSI}$
${}^0L_{(Fe,Mn:C)}^\gamma$	$= {}^0L_{(1,2:4)}^\gamma$	$=$	$34052 - 23.467T$
${}^0L_{(Fe,Si:C)}^\gamma$	$= {}^0L_{(1,3:4)}^\gamma$	$=$	$143220 + 39.31T$
${}^1L_{(Fe,Si:C)}^\gamma$	$= {}^1L_{(1,3:4)}^\gamma$	$=$	$-216321$
${}^0L_{(Fe:C,Va)}^\gamma$	$= {}^0L_{(1:4,5)}^\gamma$	$=$	$-34671$
${}^0L_{(Mn:C,Va)}^\gamma$	$= {}^0L_{(2:4,5)}^\gamma$	$=$	$-43433$
${}^0L_{(Fe,Mn:Va)}^\gamma$	$= {}^0L_{(1,2:5)}^\gamma$	$=$	$-7762 + 3.865T$
${}^1L_{(Fe,Mn:Va)}^\gamma$	$= {}^1L_{(1,2:5)}^\gamma$	$=$	$-259$
${}^0L_{(Fe,Mn,Si:Va)}^\gamma$	$= {}^0L_{(1,2,3:5)}^\gamma$	$=$	$-56655 - 55.613T$
${}^0L_{(Fe,Si:Va)}^\gamma$	$= {}^0L_{(1,3:5)}^\gamma$	$=$	$-125248 + 41.116T$
${}^1L_{(Fe,Si:Va)}^\gamma$	$= {}^1L_{(1,3:5)}^\gamma$	$=$	$-142708$
${}^2L_{(Fe,Si:Va)}^\gamma$	$= {}^2L_{(1,3:5)}^\gamma$	$=$	$89907$
${}^0L_{(Mn,Si:Va)}^\gamma$	$= {}^0L_{(2,3:5)}^\gamma$	$=$	$-95600 + 2.94097T$
${}^1L_{(Mn,Si:Va)}^\gamma$	$= {}^1L_{(2,3:5)}^\gamma$	$=$	$-7500$

Mit den Tabellenwerten können die Beiträge zur gesamten molaren Gibbsenergie für die beiden Phasen durch Auswertung der Gln. (2.60) bis (2.63) berechnet werden, wobei sich folgende Ausdrücke ergeben:

$$G_{m,\text{Ref}}^\alpha = \sum_{k_1=1}^3 \sum_{k_2=1}^2 y_{k_1}^{\alpha,SL_1} y_{k_2}^{\alpha,SL_2} {}^0G_{m,(k_1:k_2)}^\alpha = y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{C}}^\alpha {}^0G_{m,(Fe:C)}^\alpha + y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha {}^0G_{m,(Fe:Va)}^\alpha + y_{\text{Mn}}^\alpha y_{\text{C}}^\alpha {}^0G_{m,(Mn:C)}^\alpha + y_{\text{Mn}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha {}^0G_{m,(Mn:Va)}^\alpha + y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{C}}^\alpha {}^0G_{m,(Si:C)}^\alpha + y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha {}^0G_{m,(Si:Va)}^\alpha. \quad (2.64)$$

$$G_{m,\text{M}}^\alpha = -TS_{m,\text{M}}^\alpha = RT \left[ 1 \cdot \sum_{k_1=1}^3 y_{k_1}^{\alpha,SL_1} \ln(y_{k_1}^{\alpha,SL_1}) + 3 \cdot \sum_{k_2=1}^2 y_{k_2}^{\alpha,SL_2} \ln(y_{k_2}^{\alpha,SL_2}) \right] = 1 \cdot RT \left[ y_{\text{Fe}}^\alpha \ln(y_{\text{Fe}}^\alpha) + y_{\text{Mn}}^\alpha \ln(y_{\text{Mn}}^\alpha) + y_{\text{Si}}^\alpha \ln(y_{\text{Si}}^\alpha) \right] + 3 \cdot RT \left[ y_{\text{C}}^\alpha \ln(y_{\text{C}}^\alpha) + y_{\text{Va}}^\alpha \ln(y_{\text{Va}}^\alpha) \right]. \quad (2.65)$$

$$G_{m,\text{Ex}}^\alpha = y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Mn}}^\alpha y_{\text{C}}^\alpha {}^0L_{(Fe,Mn:C)}^\alpha + y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Mn}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha {}^0L_{(Fe,Mn:Va)}^\alpha + y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{C}}^\alpha {}^0L_{(Fe,Si:C)}^\alpha + y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha \left( {}^0L_{(Fe,Si:Va)}^\alpha + (y_{\text{Fe}}^\alpha - y_{\text{Si}}^\alpha) {}^1L_{(Fe,Si:Va)}^\alpha + (y_{\text{Fe}}^\alpha - y_{\text{Si}}^\alpha)^2 {}^2L_{(Fe,Si:Va)}^\alpha \right) + y_{\text{Mn}}^\alpha y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha \left( {}^0L_{(Mn,Si:Va)}^\alpha + (y_{\text{Mn}}^\alpha - y_{\text{Si}}^\alpha) {}^1L_{(Mn,Si:Va)}^\alpha \right) + y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{C}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha {}^0L_{(Fe:C,Va)}^\alpha + y_{\text{Fe}}^\alpha y_{\text{Mn}}^\alpha y_{\text{Si}}^\alpha y_{\text{Va}}^\alpha {}^0L_{(Fe,Mn,Si:Va)}^\alpha. \quad (2.66)$$

$$G_{m,\text{Mag}}^\alpha = RT \ln(\beta^\alpha(y_i^\alpha) + 1) g(\tau^\alpha), \quad \text{mit } \tau^\alpha = T / T_{\text{C}}^\alpha. \quad (2.67)$$



$$G_{m,\text{Ref}}^\gamma = \sum_{k_1=1}^3 \sum_{k_2=1}^2 y_{k_1}^{\gamma,SL_1} y_{k_2}^{\gamma,SL_2} {}^0G_{m,(k_1:k_2)}^\gamma = y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{C}}^\gamma {}^0G_{m,(\text{Fe}:\text{C})}^\gamma + y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma {}^0G_{m,(\text{Fe}:\text{Va})}^\gamma + y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{C}}^\gamma {}^0G_{m,(\text{Mn}:\text{C})}^\gamma + y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma {}^0G_{m,(\text{Mn}:\text{Va})}^\gamma + y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{C}}^\gamma {}^0G_{m,(\text{Si}:\text{C})}^\gamma + y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma {}^0G_{m,(\text{Si}:\text{Va})}^\gamma. \quad (2.68)$$

$$G_{m,\text{M}}^\gamma = -TS_{m,\text{M}}^\gamma = RT \left[ 1 \cdot \sum_{k_1=1}^3 y_{k_1}^{\gamma,SL_1} \ln(y_{k_1}^{\gamma,SL_1}) + 1 \cdot \sum_{k_2=1}^2 y_{k_2}^{\gamma,SL_2} \ln(y_{k_2}^{\gamma,SL_2}) \right] = 1 \cdot RT \left[ y_{\text{Fe}}^\gamma \ln(y_{\text{Fe}}^\gamma) + y_{\text{Mn}}^\gamma \ln(y_{\text{Mn}}^\gamma) + y_{\text{Si}}^\gamma \ln(y_{\text{Si}}^\gamma) \right] + 1 \cdot RT \left[ y_{\text{C}}^\gamma \ln(y_{\text{C}}^\gamma) + y_{\text{Va}}^\gamma \ln(y_{\text{Va}}^\gamma) \right]. \quad (2.69)$$

$$G_{m,\text{Ex}}^\gamma = y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{C}}^\gamma {}^0L_{(\text{Fe},\text{Mn}:\text{C})}^\gamma + y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma \left( {}^0L_{(\text{Fe},\text{Mn}:\text{Va})}^\gamma + (y_{\text{Fe}}^\gamma - y_{\text{Mn}}^\gamma) {}^1L_{(\text{Fe},\text{Mn}:\text{Va})}^\gamma \right) + y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{C}}^\gamma \left( {}^0L_{(\text{Fe},\text{Si}:\text{C})}^\gamma + (y_{\text{Fe}}^\gamma - y_{\text{Si}}^\gamma) {}^1L_{(\text{Fe},\text{Si}:\text{C})}^\gamma \right) + y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma \left( {}^0L_{(\text{Fe},\text{Si}:\text{Va})}^\gamma + (y_{\text{Fe}}^\gamma - y_{\text{Si}}^\gamma) {}^1L_{(\text{Fe},\text{Si}:\text{Va})}^\gamma + (y_{\text{Fe}}^\gamma - y_{\text{Si}}^\gamma)^2 {}^2L_{(\text{Fe},\text{Si}:\text{Va})}^\gamma \right) + y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma \left( {}^0L_{(\text{Mn},\text{Si}:\text{Va})}^\gamma + (y_{\text{Mn}}^\gamma - y_{\text{Si}}^\gamma) {}^1L_{(\text{Mn},\text{Si}:\text{Va})}^\gamma \right) + y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{C}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma {}^0L_{(\text{Fe}:\text{C},\text{Va})}^\gamma + y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{C}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma {}^0L_{(\text{Mn}:\text{C},\text{Va})}^\gamma + y_{\text{Fe}}^\gamma y_{\text{Mn}}^\gamma y_{\text{Si}}^\gamma y_{\text{Va}}^\gamma {}^0L_{(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si}:\text{Va})}^\gamma. \quad (2.70)$$

$$G_{m,\text{Mag}}^\gamma = RT \ln(\beta^\gamma (y_i^\gamma) + 1) g(\tau^\gamma), \quad \text{mit } \tau^\gamma = T / T_{\text{C}}^\gamma. \quad (2.71)$$

Im Programmcode der Maple-Routine (Anhang A.2) werden in weiterer Folge die molaren Gibbsenergien für die beiden Phasen berechnet, wobei für die krz-Phase die Gln. (2.64) bis (2.67) in Gl. (2.47) eingesetzt werden. Für die Berechnung der molaren Gibbsenergie der kfz-Phase werden nur die Gln. (2.68) bis (2.70) herangezogen, weil der magnetische Beitrag nach Gl. (2.71) zu numerischen Problemen bei der anschließenden Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems für das Gleichgewicht führt. Damit gelangt man zu folgenden Resultaten:

$$G_{\text{m}}^\alpha(x_i^\alpha) = (1 - x_{\text{C}}^\alpha) \cdot (G_{m,\text{Ref}}^\alpha + G_{m,\text{M}}^\alpha + G_{m,\text{Ex}}^\alpha + G_{m,\text{Mag}}^\alpha). \quad (2.72)$$

$$G_{\text{m}}^\gamma(x_i^\gamma) = (1 - x_{\text{C}}^\gamma) \cdot (G_{m,\text{Ref}}^\gamma + G_{m,\text{M}}^\gamma + G_{m,\text{Ex}}^\gamma + \cancel{G_{m,\text{Mag}}^\gamma}). \quad (2.73)$$

### 2.1.4 Berechnung des Orthoequilibriums (OE) für das FeMnSiC-System

#### Verfahren der Lagrangeschen Multiplikatoren – Extrema mit Nebenbedingung:

Im Band 1 des Lehrbuchs von W. I. Smirnov [2.16] ist die Berechnung der Maxima und Minima einer Funktion mit Nebenbedingungen dargestellt, welche an dieser Stelle als Grundlage der Berechnung von Phasengleichgewichten wiedergegeben wird. Es wird verlangt, die Maxima und Minima der Funktion  $f = f(x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n})$  der  $m + n$  Veränderlichen ( $m$  unabhängige und  $n$  abhängige)  $x_s$  zu finden, zwischen denen  $n$  Relationen bestehen:

$$\varphi_i = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n}) = 0, \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.74)$$

In einem gewissen Punkt  $M(x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n})$  möge die Funktion  $f$  ein Maximum oder ein Minimum erreichen. Setzt man die Existenz der Ableitungen im Punkt  $M$  voraus, so kann man behaupten, dass das vollständige Differential dieser Funktion als notwendige Voraussetzung im Punkt  $M$  Null werden muss:

$$\sum_{s=1}^{m+n} \frac{\partial f}{\partial x_s} dx_s = 0. \quad (2.75)$$

Durch Differentiation der Beziehung (2.74) in demselben Punkt  $M$  gelangt man zu den  $n$  Gleichungen:

$$\sum_{s=1}^{m+n} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_s} dx_s = 0, \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.76)$$

Multipliziert man diese  $n$  Gleichungen mit den zunächst unbestimmten Faktoren  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  und addiert diese gliedweise zu Gl. (2.75), so erhält man:

$$\sum_{s=1}^{m+n} \left( \frac{\partial f}{\partial x_s} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_s} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_s} + \dots + \lambda_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial x_s} \right) dx_s = \sum_{s=1}^{m+n} \left( \frac{\partial f}{\partial x_s} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_s} \right) dx_s = 0. \quad (2.77)$$

Man bestimmt die  $n$  Multiplikatoren so, dass die Koeffizienten der  $n$  Differentiale  $dx_{m+1}, dx_{m+2}, \dots, dx_{m+n}$  der abhängigen Veränderlichen gleich Null werden, d.h., die Faktoren  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  werden aus den  $n$  Gleichungen

$$\frac{\partial f}{\partial x_s} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_s} = 0, \quad \text{mit } s = m+1, m+2, \dots, m+n, \quad (2.78)$$

bestimmt. Dann bleiben auf der linken Seite der Gl. (2.77) nur Glieder, welche die Differentiale  $dx_1, dx_2, \dots, dx_m$  der unabhängigen Veränderlichen enthalten.

$$\sum_{s=1}^m \left( \frac{\partial f}{\partial x_s} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_s} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_s} + \dots + \lambda_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial x_s} \right) dx_s = \sum_{s=1}^m \left( \frac{\partial f}{\partial x_s} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_s} \right) dx_s = 0. \quad (2.79)$$

Die Differentiale  $dx_1, dx_2, \dots, dx_m$  der unabhängigen Veränderlichen sind aber willkürliche Größen. Setzt man jeweils eines von ihnen gleich Eins und die übrigen Null, so ergibt Gl. (2.79), dass alle ihre Koeffizienten gleich Null sein müssen, d.h.

$$\frac{\partial f}{\partial x_s} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_s} = 0, \quad \text{mit } s = 1, 2, \dots, m. \quad (2.80)$$

Somit drücken die  $m + 2n$  Gleichungen der Systeme (2.74), (2.78) und (2.80) die notwendigen Bedingungen dafür aus, dass im Punkt  $M(x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n})$  ein bedingtes Extremum erreicht wird. Aus den Systemen (2.74), (2.78) und (2.80) ist ersichtlich:

Zur Bestimmung der Werte der Veränderlichen  $x_s$ , an denen die Funktion  $f$  ein relatives Extremum erreicht, muss man die partiellen Ableitungen nach allen  $x_s$  und allen  $\lambda_i$ , d.h. die linken Seiten der Bedingungen (2.74), (2.78) und (2.80) für die durch die in Gl. (2.81) definierte Lagrangefunktion  $L$  der  $m + n$  Veränderlichen  $x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n}$  und der weiteren  $n$  Veränderlichen  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  gleich Null setzen, wobei man  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  als konstant ansieht:

$$L = f + \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 + \dots + \lambda_n \varphi_n = f + \sum_{i=1}^n \lambda_i \varphi_i. \quad (2.81)$$

#### Berechnung der Gleichgewichtsmolenbrüche und der Volumenfraktion Ferrit im OE:

Das OE eines thermodynamischen Systems bestehend aus  $K$  Komponenten und  $P$  Phasen ist definiert durch die gleichzeitige Erfüllung von  $K(P - 1)$  Gleichgewichtsbeziehungen der Form  $\mu_k^{\alpha_1} = \mu_k^{\alpha_l}$  für  $1 \leq k \leq K$  und für  $2 \leq l \leq P$  (Gleichheit der chemischen Potentiale der Komponente  $k$  in allen Phasen  $\alpha_1$  bis  $\alpha_p$ ) und der  $K - 1$  Massenbilanzen für  $K - 1$  unabhängige Komponenten je Phase. Damit erhält man im allgemeinen Fall ein Gleichungssystem bestehend aus  $PK - 1$  Gleichungen ( $K(P - 1)$  Gleichgewichtsbedingungen und  $K - 1$  Massenbilanzen) für die  $PK - 1$  unabhängigen Variablen ( $P(K - 1)$  unabhängige Molenbrüche und  $P - 1$  unabhängige Volumenfraktionen). Für den Spezialfall eines quaternären FeMnSiC-Systems mit den beiden Phasen  $\alpha$  und  $\gamma$  ergibt sich für die Berechnung des OE ein Gleichungssystem bestehend aus sieben Gleichungen (vier Gleichgewichtsbedingungen und drei Massenbilanzen). Am Beispiel des FeMnSiC-Systems wird nun gezeigt, dass die Definitionsgleichungen des OE eine direkte Konsequenz der Anwendung des Verfahrens der Lagrangeschen Multiplikatoren sind. In Bezugnahme auf Gl. (2.81) und unter Verwendung der Gln. (2.72) und (2.73) folgt für die Lagrangefunktion des OE:

$$L_{\text{OE}} = \xi^\alpha G_m^\alpha(x_C^\alpha, x_{\text{Mn}}^\alpha, x_{\text{Si}}^\alpha) + (1 - \xi^\alpha) G_m^\gamma(x_C^\gamma, x_{\text{Mn}}^\gamma, x_{\text{Si}}^\gamma) + \lambda_C(x_C^0 - \xi^\alpha x_C^\alpha - (1 - \xi^\alpha)x_C^\gamma) + \lambda_{\text{Mn}}(x_{\text{Mn}}^0 - \xi^\alpha x_{\text{Mn}}^\alpha - (1 - \xi^\alpha)x_{\text{Mn}}^\gamma) + \lambda_{\text{Si}}(x_{\text{Si}}^0 - \xi^\alpha x_{\text{Si}}^\alpha - (1 - \xi^\alpha)x_{\text{Si}}^\gamma). \quad (2.82)$$

Somit ist  $L_{\text{OE}}$  eine Funktion, die von zehn Variablen (Volumenfraktion Ferrit  $\xi^\alpha$  im OE, sechs Molenbrüche des OE und drei Lagrange-Multiplikatoren;  $x_C^0$ ,  $x_{\text{Mn}}^0$  und  $x_{\text{Si}}^0$  sind die bekannten Anfangszusammensetzungen) abhängt, womit sich unter Anwendung der zuvor beschriebenen Rechenvorschrift zur Minimierung der Funktion  $f = \xi^\alpha G_m^\alpha(x_C^\alpha, x_{\text{Mn}}^\alpha, x_{\text{Si}}^\alpha) + (1 - \xi^\alpha) G_m^\gamma(x_C^\gamma, x_{\text{Mn}}^\gamma, x_{\text{Si}}^\gamma)$  unter den drei Nebenbedingungen der Massenerhaltung, folgendes Gleichungssystem ergibt:

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial x_C^\alpha} = \xi^\alpha \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_C^\alpha} - \lambda_C \right) = 0, \quad (2.83)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial x_C^\gamma} = (1 - \xi^\alpha) \left( \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial x_C^\gamma} - \lambda_C \right) = 0, \quad (2.84)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial x_{\text{Mn}}^\alpha} = \xi^\alpha \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_{\text{Mn}}^\alpha} - \lambda_{\text{Mn}} \right) = 0, \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial x_{\text{Mn}}^\gamma} = (1 - \xi^\alpha) \left( \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial x_{\text{Mn}}^\gamma} - \lambda_{\text{Mn}} \right) = 0, \quad (2.86)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial x_{\text{Si}}^\alpha} = \xi^\alpha \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_{\text{Si}}^\alpha} - \lambda_{\text{Si}} \right) = 0, \quad (2.87)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial x_{\text{Si}}^\gamma} = (1 - \xi^\alpha) \left( \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial x_{\text{Si}}^\gamma} - \lambda_{\text{Si}} \right) = 0, \quad (2.88)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial \xi^\alpha} = (G_m^\alpha - G_m^\gamma) - \left( x_C^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_C^\alpha} - x_C^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial x_C^\gamma} \right) - \left( x_{\text{Mn}}^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_{\text{Mn}}^\alpha} - x_{\text{Mn}}^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial x_{\text{Mn}}^\gamma} \right) - \left( x_{\text{Si}}^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_{\text{Si}}^\alpha} - x_{\text{Si}}^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial x_{\text{Si}}^\gamma} \right) = 0, \quad (2.89)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial \lambda_C} = x_C^0 - \xi^\alpha x_C^\alpha - (1 - \xi^\alpha)x_C^\gamma = 0, \quad (2.90)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial \lambda_{\text{Mn}}} = x_{\text{Mn}}^0 - \xi^\alpha x_{\text{Mn}}^\alpha - (1 - \xi^\alpha)x_{\text{Mn}}^\gamma = 0, \quad (2.91)$$

$$\frac{\partial L_{\text{OE}}}{\partial \lambda_{\text{Si}}} = x_{\text{Si}}^0 - \xi^\alpha x_{\text{Si}}^\alpha - (1 - \xi^\alpha)x_{\text{Si}}^\gamma = 0. \quad (2.92)$$

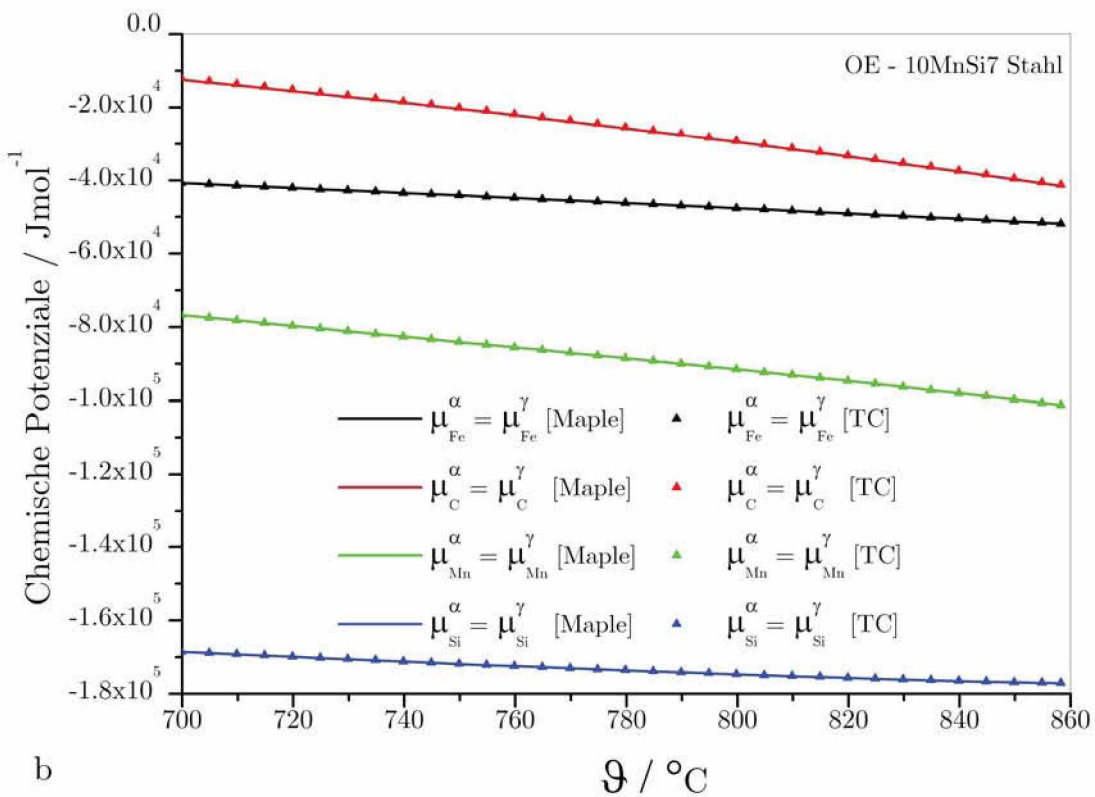
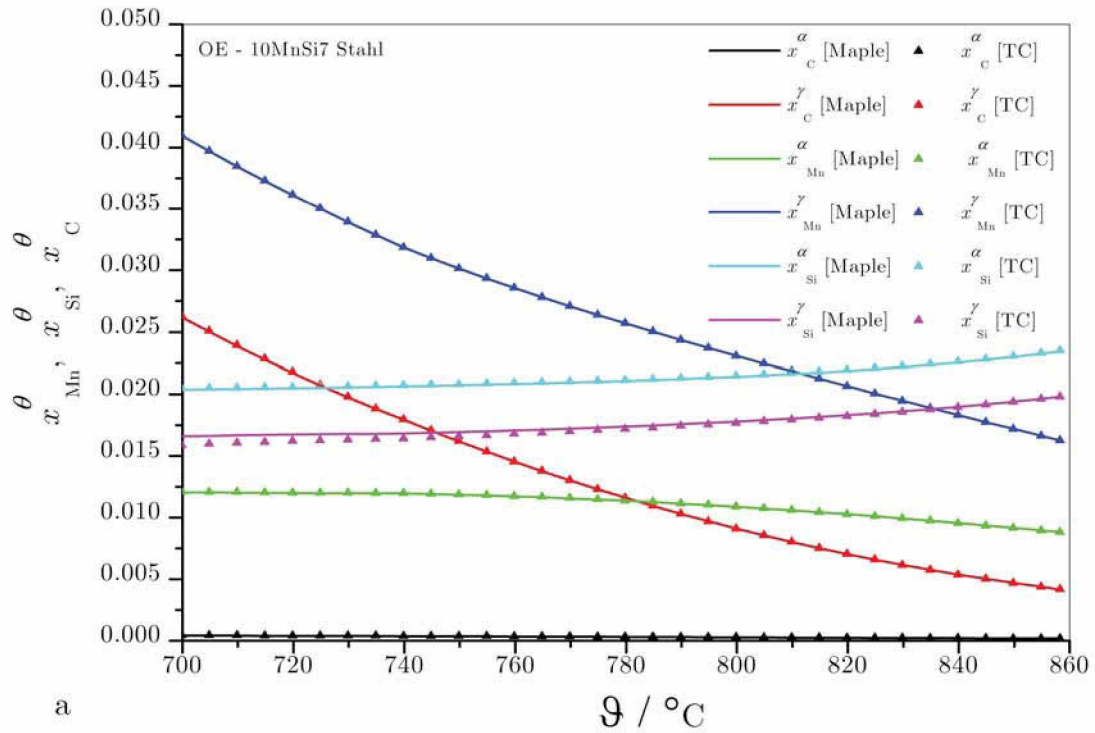
Aus den Gln. (2.83) bis (2.88) können die drei unbekanntenen Lagrange-Multiplikatoren ( $\lambda_{\text{Mn}}$ ,  $\lambda_{\text{Si}}$  und  $\lambda_C$ ) berechnet werden. Da jeder der drei Lagrange-Multiplikatoren aus zwei Gleichungen ausgedrückt werden kann reduzieren sich die ersten sechs Gleichungen auf drei Gleichheitsbeziehungen zwischen den partiellen Ableitungen. Diese drei Gleichungen ergeben zusammen mit den letzten vier Gln. (2.89) bis (2.92) des obigen Systems die verbleibenden sieben Gleichungen zur Berechnung des OE eines quaternären FeMnSiC-Systems.

$$\left. \begin{aligned}
 \lambda_{\text{C}} &= \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C}}^{\alpha}} = \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}}, \\
 \lambda_{\text{Mn}} &= \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\alpha}} = \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\gamma}}, \\
 \lambda_{\text{Si}} &= \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si}}^{\alpha}} = \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si}}^{\gamma}}, \\
 G_{\text{m}}^{\alpha} - x_{\text{C}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C}}^{\alpha}} - x_{\text{Mn}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\alpha}} - x_{\text{Si}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si}}^{\alpha}} &= G_{\text{m}}^{\gamma} - x_{\text{C}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}} - x_{\text{Mn}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\gamma}} - x_{\text{Si}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si}}^{\gamma}}, \\
 x_{\text{C}}^0 &= \xi^{\alpha} x_{\text{C}}^{\alpha} + (1 - \xi^{\alpha}) x_{\text{C}}^{\gamma}, \\
 x_{\text{Mn}}^0 &= \xi^{\alpha} x_{\text{Mn}}^{\alpha} + (1 - \xi^{\alpha}) x_{\text{Mn}}^{\gamma}, \\
 x_{\text{Si}}^0 &= \xi^{\alpha} x_{\text{Si}}^{\alpha} + (1 - \xi^{\alpha}) x_{\text{Si}}^{\gamma}.
 \end{aligned} \right\} \quad (2.93)$$

Vergleicht man die vierte Gleichung aus System (2.93) mit Gl. (2.38), so ist diese äquivalent mit dem Ausdruck  $\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma}$ . Durch Addition dieser letzten Relation zu den ersten drei Gleichungen des Systems und durch den anschließenden Vergleich mit den Gln. (2.39) bzw. (2.41) vereinfacht sich System (2.93) wie folgt:

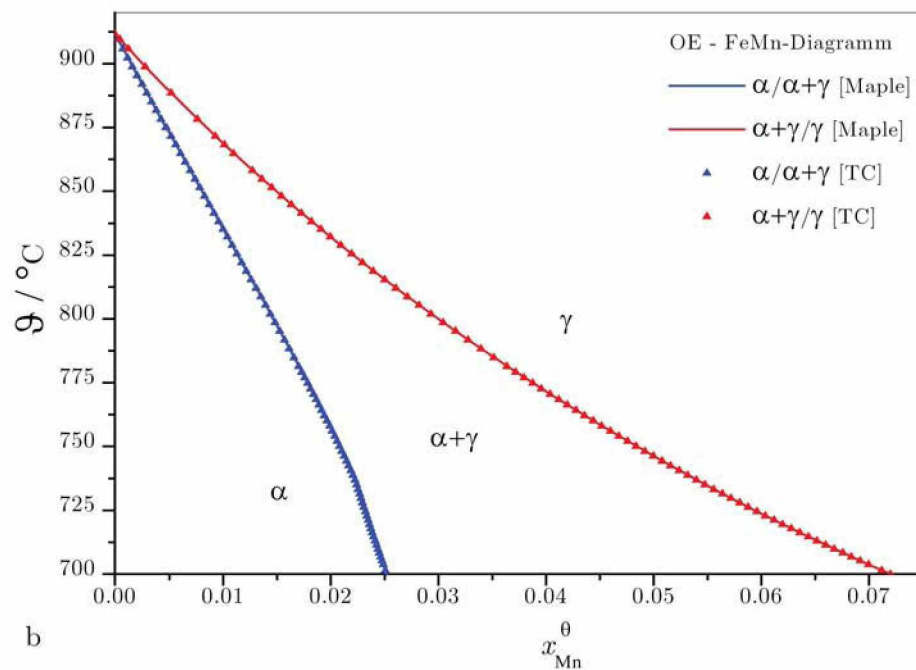
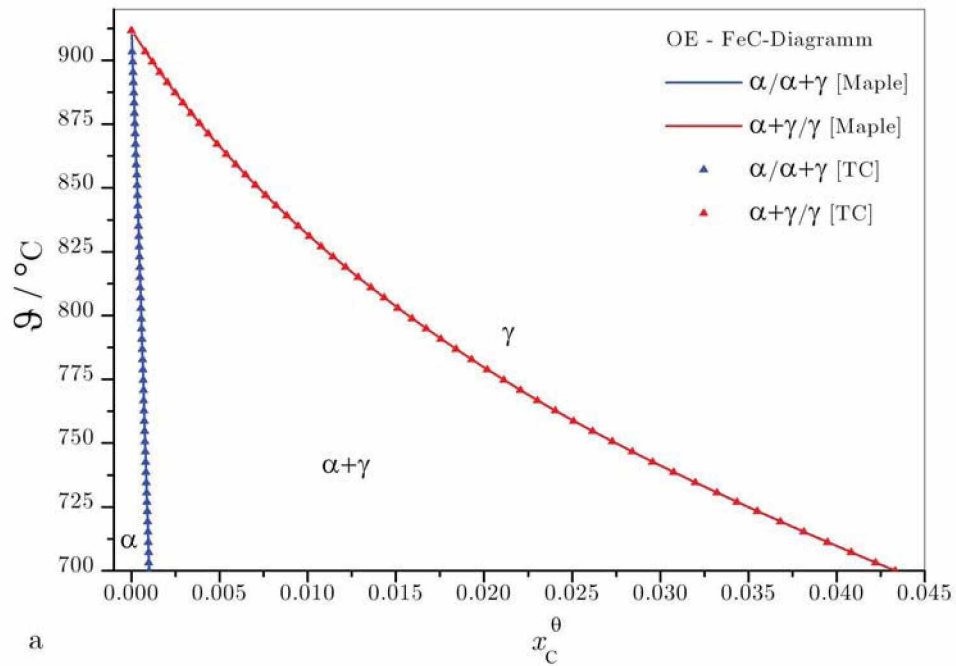
$$\left. \begin{aligned}
 \mu_{\text{C}}^{\alpha} &= \mu_{\text{C}}^{\gamma}, \\
 \mu_{\text{Mn}}^{\alpha} &= \mu_{\text{Mn}}^{\gamma}, \\
 \mu_{\text{Si}}^{\alpha} &= \mu_{\text{Si}}^{\gamma}, \\
 \mu_{\text{Fe}}^{\alpha} &= \mu_{\text{Fe}}^{\gamma}, \\
 x_{\text{C}}^0 &= \xi_{\text{OE}}^{\alpha} x_{\text{C,OE}}^{\alpha} + (1 - \xi_{\text{OE}}^{\alpha}) x_{\text{C,OE}}^{\gamma}, \\
 x_{\text{Mn}}^0 &= \xi_{\text{OE}}^{\alpha} x_{\text{Mn,OE}}^{\alpha} + (1 - \xi_{\text{OE}}^{\alpha}) x_{\text{Mn,OE}}^{\gamma}, \\
 x_{\text{Si}}^0 &= \xi_{\text{OE}}^{\alpha} x_{\text{Si,OE}}^{\alpha} + (1 - \xi_{\text{OE}}^{\alpha}) x_{\text{Si,OE}}^{\gamma}.
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow x_{\text{C,OE}}^{\alpha}, x_{\text{C,OE}}^{\gamma}, x_{\text{Mn,OE}}^{\alpha}, x_{\text{Mn,OE}}^{\gamma}, x_{\text{Si,OE}}^{\alpha}, x_{\text{Si,OE}}^{\gamma} \text{ und } \xi_{\text{OE}}^{\alpha}. \quad (2.94)$$

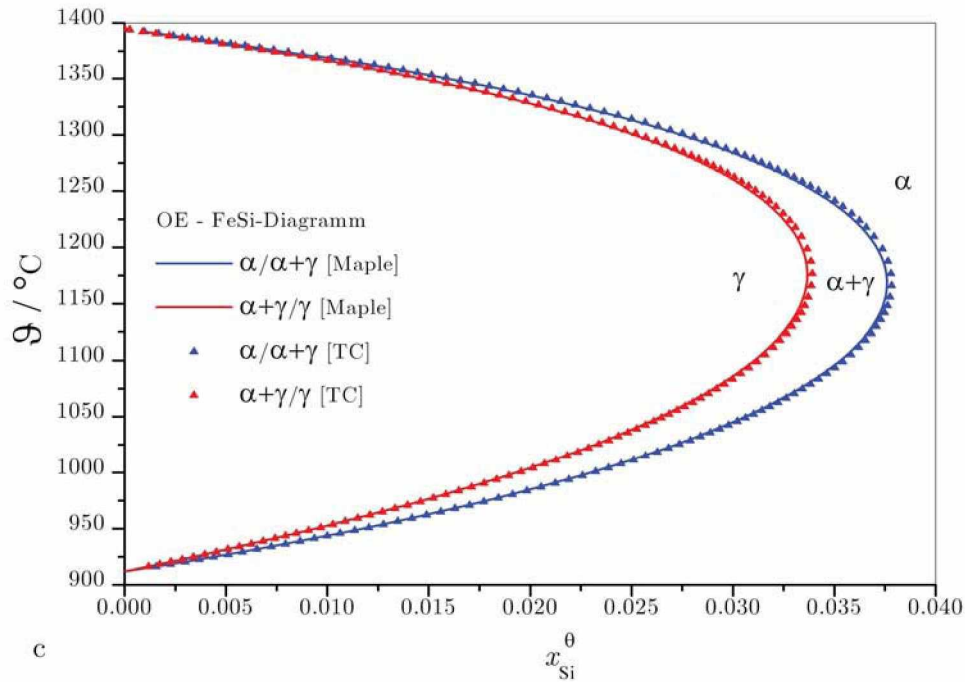
Die mathematische Äquivalenz der Systeme (2.93) und (2.94) beweist eindeutig, dass für die Berechnung des OE die chemischen Potentiale beider Phasen  $\alpha$  und  $\gamma$  in allen vier Komponenten übereinstimmen müssen und weiters die Massenbilanzen für die drei unabhängigen Komponenten (Mn, Si und C) zu erfüllen sind. In Anhang A.2 ist der Programmcode zur Berechnung des OE für das quaternäre FeMnSiC-System angegeben (die genaue Zusammensetzung des Stahles ist Tabelle 3.1 zu entnehmen) und die Resultate dieser Berechnungen sind in vergleichender Weise mit den entsprechenden Ergebnissen des Thermo-Calc Softwarepaketes (Version R mit TCFE3 Datenbank) in Abb. 2.5a-b dargestellt. In Abb. 2.5a sind die Gleichgewichtsmolenbrüche des OE in beiden Phasen für die drei unabhängigen Komponenten (Mn, Si und C) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Aus Abb. 2.5b ist ersichtlich, dass die Potentialgleichheit für alle Komponenten erfüllt ist.



**Abb. 2.5. a-b.** Berechnungsvergleich des OE für das quaternäre FeMnSiC-System. **a** Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. **b** Chemische Potentiale der krz- und der kfz-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit dem Programmcode für die Berechnung des OE werden auch die im quaternären System enthaltenen binären Diagramme (FeC, FeMn und FeSi) erzeugt und ebenfalls mit den Thermo-Calc Resultaten verglichen. Die berechneten binären Phasendiagramme sind in Abb. 2.6a-c dargestellt und diese zeigen, dass die Elemente C und Mn das  $\gamma$ -Gebiet erweitern ( $\gamma$ -Stabilisatoren) und Si zur Gruppe der  $\alpha$ -Stabilisatoren zu zählen ist, da dieses das  $\gamma$ -Gebiet einschnürt .





**Abb. 2.6. a-c.** Berechnungsvergleich des OE für die binären Systeme FeC, FeMn und FeSi. Das Phasensymbol  $\theta$  steht dabei für  $\alpha$  oder  $\gamma$ .

### 2.1.5 Berechnung des Paraequilibriums (PE) für das FeMnSiC-System

#### Berechnung der Gleichgewichtsmolenbrüche und der Volumenfraktion Ferrit im PE:

Im Fall des PE gilt die Gleichheit der chemischen Potentiale nur für die interstitiellen Komponenten (lokales Gleichgewicht für C). Für die substitutionellen Komponenten (Mn, Si) müssen die Verhältnisse des Molenbruchs Fe zu den Molenbrüchen der jeweiligen substitutionellen Legierungselemente in beiden Phasen konstant sein, wodurch die Massenbilanzen der substitutionellen Komponenten durch die konstanten Verhältnisrelationen zu ersetzen sind. Damit erhält man bei verschwindender Triebkraft  $\Delta f = \Delta f_{\text{chem}}$ , welche wie in der Arbeit von Gamsjäger [2.14] zu definieren ist, folgendes verbleibendes Gleichungssystem bestehend aus sieben Gleichungen zur Berechnung der sieben unabhängigen Variablen für den Fall des PE im FeMnSiC-System:



$$\left. \begin{aligned}
\mu_{\text{C}}^{\alpha} &= \mu_{\text{C}}^{\gamma}, \\
\Delta f &= x_{\text{Fe}}^{\alpha} (\mu_{\text{Fe}}^{\gamma} - \mu_{\text{Fe}}^{\alpha}) + x_{\text{Mn}}^{\alpha} (\mu_{\text{Mn}}^{\gamma} - \mu_{\text{Mn}}^{\alpha}) + x_{\text{Si}}^{\alpha} (\mu_{\text{Si}}^{\gamma} - \mu_{\text{Si}}^{\alpha}) = 0 \\
&= (\mu_{\text{Fe}}^{\gamma} - \mu_{\text{Fe}}^{\alpha}) + \frac{1}{K_{\text{Mn}}} (\mu_{\text{Mn}}^{\gamma} - \mu_{\text{Mn}}^{\alpha}) + \frac{1}{K_{\text{Si}}} (\mu_{\text{Si}}^{\gamma} - \mu_{\text{Si}}^{\alpha}) = 0, \\
x_{\text{C}}^0 &= \xi^{\alpha} x_{\text{C}}^{\alpha} + (1 - \xi^{\alpha}) x_{\text{C}}^{\gamma}, \\
K_{\text{Mn}} &= \frac{x_{\text{Fe}}^0}{x_{\text{Mn}}^0} = \frac{x_{\text{Fe}}^{\alpha}}{x_{\text{Mn}}^{\alpha}} = \frac{x_{\text{Fe}}^{\gamma}}{x_{\text{Mn}}^{\gamma}}, \quad (2 \text{ Gleichungen}) \\
K_{\text{Si}} &= \frac{x_{\text{Fe}}^0}{x_{\text{Si}}^0} = \frac{x_{\text{Fe}}^{\alpha}}{x_{\text{Si}}^{\alpha}} = \frac{x_{\text{Fe}}^{\gamma}}{x_{\text{Si}}^{\gamma}}. \quad (2 \text{ Gleichungen})
\end{aligned} \right\} \begin{aligned}
&\text{mit } \begin{cases} x_{\text{Fe}}^{\alpha} = 1 - x_{\text{Mn}}^{\alpha} - x_{\text{Si}}^{\alpha} - x_{\text{C}}^{\alpha}, \\ x_{\text{Fe}}^{\gamma} = 1 - x_{\text{Mn}}^{\gamma} - x_{\text{Si}}^{\gamma} - x_{\text{C}}^{\gamma}. \end{cases} \\
&\Rightarrow x_{\text{C,PE}}^{\alpha}, x_{\text{C,PE}}^{\gamma}, x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}, x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}, \\
&x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}, x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} \text{ und } \xi_{\text{PE}}^{\alpha}.
\end{aligned} \quad (2.95)$$

Es wird nun bewiesen, dass das System (2.95) mathematisch äquivalent mit dem Gleichungssystem ist, welches sich ergibt, wenn das Verfahren der Lagrangeschen Multiplikatoren unter den Nebenbedingungen des PE auf die gesamte Gibbsenergiefunktion  $f = \xi^{\alpha} G_{\text{m}}^{\alpha}(x_{\text{C}}^{\alpha}, x_{\text{Mn}}^{\alpha}, x_{\text{Si}}^{\alpha}) + (1 - \xi^{\alpha}) G_{\text{m}}^{\gamma}(x_{\text{C}}^{\gamma}, x_{\text{Mn}}^{\gamma}, x_{\text{Si}}^{\gamma})$  angewandt wird. In Bezugnahme auf Gl. (2.81) und unter Verwendung der Gln. (2.72) und (2.73) folgt für die Lagrangefunktion des PE:

$$\begin{aligned}
L_{\text{PE}} &= \xi^{\alpha} G_{\text{m}}^{\alpha}(x_{\text{C}}^{\alpha}, x_{\text{Mn}}^{\alpha}, x_{\text{Si}}^{\alpha}) + (1 - \xi^{\alpha}) G_{\text{m}}^{\gamma}(x_{\text{C}}^{\gamma}, x_{\text{Mn}}^{\gamma}, x_{\text{Si}}^{\gamma}) + \lambda_{\text{C}} (x_{\text{C}}^0 - \xi^{\alpha} x_{\text{C}}^{\alpha} - (1 - \xi^{\alpha}) x_{\text{C}}^{\gamma}) + \\
&+ \lambda_{\text{Mn}}^{\alpha} \left( \frac{1}{K_{\text{Mn}}} - \frac{x_{\text{Mn}}^{\alpha}}{x_{\text{Fe}}^{\alpha}} \right) + \lambda_{\text{Mn}}^{\gamma} \left( \frac{1}{K_{\text{Mn}}} - \frac{x_{\text{Mn}}^{\gamma}}{x_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right) + \lambda_{\text{Si}}^{\alpha} \left( \frac{1}{K_{\text{Si}}} - \frac{x_{\text{Si}}^{\alpha}}{x_{\text{Fe}}^{\alpha}} \right) + \lambda_{\text{Si}}^{\gamma} \left( \frac{1}{K_{\text{Si}}} - \frac{x_{\text{Si}}^{\gamma}}{x_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right). \quad (2.96)
\end{aligned}$$

Somit ist  $L_{\text{PE}}$  eine Funktion, die von zwölf Variablen (Volumenfraktion Ferrit  $\xi^{\alpha}$  im PE, sechs Molenbrüche im PE und fünf Lagrange-Multiplikatoren;  $x_{\text{C}}^0$ ,  $x_{\text{Mn}}^0$  und  $x_{\text{Si}}^0$  sind die bekannten Anfangszusammensetzungen;  $x_{\text{Fe}}^{\alpha}$  und  $x_{\text{Fe}}^{\gamma}$  sind abhängige Molenbrüche) abhängt, womit sich unter Anwendung der Rechenvorschrift zur Minimierung der gesamten Gibbsenergiefunktion unter den Nebenbedingungen des PE folgendes Gleichungssystem ergibt:

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial x_{\text{C}}^{\alpha}} = \xi^{\alpha} \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C}}^{\alpha}} - \lambda_{\text{C}} \right) - \lambda_{\text{Mn}}^{\alpha} \frac{x_{\text{Mn}}^{\alpha}}{(x_{\text{Fe}}^{\alpha})^2} - \lambda_{\text{Si}}^{\alpha} \frac{x_{\text{Si}}^{\alpha}}{(x_{\text{Fe}}^{\alpha})^2} = 0, \quad (2.97)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}} = (1 - \xi^{\alpha}) \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}} - \lambda_{\text{C}} \right) - \lambda_{\text{Mn}}^{\gamma} \frac{x_{\text{Mn}}^{\gamma}}{(x_{\text{Fe}}^{\gamma})^2} - \lambda_{\text{Si}}^{\gamma} \frac{x_{\text{Si}}^{\gamma}}{(x_{\text{Fe}}^{\gamma})^2} = 0, \quad (2.98)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\alpha}} = \xi^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\alpha}} - \lambda_{\text{Mn}}^{\alpha} \frac{x_{\text{Mn}}^{\alpha} + x_{\text{Fe}}^{\alpha}}{(x_{\text{Fe}}^{\alpha})^2} - \lambda_{\text{Si}}^{\alpha} \frac{x_{\text{Si}}^{\alpha}}{(x_{\text{Fe}}^{\alpha})^2} = 0, \quad (2.99)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\gamma}} = (1 - \xi^{\alpha}) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn}}^{\gamma}} - \lambda_{\text{Mn}}^{\gamma} \frac{x_{\text{Mn}}^{\gamma} + x_{\text{Fe}}^{\gamma}}{(x_{\text{Fe}}^{\gamma})^2} - \lambda_{\text{Si}}^{\gamma} \frac{x_{\text{Si}}^{\gamma}}{(x_{\text{Fe}}^{\gamma})^2} = 0, \quad (2.100)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial x_{\text{Si}}^{\alpha}} = \xi^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si}}^{\alpha}} - \lambda_{\text{Mn}}^{\alpha} \frac{x_{\text{Mn}}^{\alpha}}{(x_{\text{Fe}}^{\alpha})^2} - \lambda_{\text{Si}}^{\alpha} \frac{x_{\text{Si}}^{\alpha} + x_{\text{Fe}}^{\alpha}}{(x_{\text{Fe}}^{\alpha})^2} = 0, \quad (2.101)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial x_{\text{Si}}^{\gamma}} = (1 - \xi^{\alpha}) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si}}^{\gamma}} - \lambda_{\text{Mn}}^{\gamma} \frac{x_{\text{Mn}}^{\gamma}}{(x_{\text{Fe}}^{\gamma})^2} - \lambda_{\text{Si}}^{\gamma} \frac{x_{\text{Si}}^{\gamma} + x_{\text{Fe}}^{\gamma}}{(x_{\text{Fe}}^{\gamma})^2} = 0, \quad (2.102)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial \xi^{\alpha}} = (G_{\text{m}}^{\alpha} - G_{\text{m}}^{\gamma}) - \lambda_{\text{C}} (x_{\text{C}}^{\alpha} - x_{\text{C}}^{\gamma}) = 0, \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial \lambda_{\text{C}}} = x_{\text{C}}^{\alpha} - \xi^{\alpha} x_{\text{C}}^{\alpha} - (1 - \xi^{\alpha}) x_{\text{C}}^{\gamma} = 0, \quad (2.104)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial \lambda_{\text{Mn}}^{\alpha}} = \left( \frac{1}{K_{\text{Mn}}} - \frac{x_{\text{Mn}}^{\alpha}}{x_{\text{Fe}}^{\alpha}} \right) = 0, \quad (2.105)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial \lambda_{\text{Mn}}^{\gamma}} = \left( \frac{1}{K_{\text{Mn}}} - \frac{x_{\text{Mn}}^{\gamma}}{x_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right) = 0, \quad (2.106)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial \lambda_{\text{Si}}^{\alpha}} = \left( \frac{1}{K_{\text{Si}}} - \frac{x_{\text{Si}}^{\alpha}}{x_{\text{Fe}}^{\alpha}} \right) = 0, \quad (2.107)$$

$$\frac{\partial L_{\text{PE}}}{\partial \lambda_{\text{Si}}^{\gamma}} = \left( \frac{1}{K_{\text{Si}}} - \frac{x_{\text{Si}}^{\gamma}}{x_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right) = 0. \quad (2.108)$$

Aus den letzten vier Gln. (2.105) bis (2.108) ergeben sich die Molenbrüche im PE für die substitutionellen Elemente Mn und Si für beide Phasen in Abhängigkeit von  $x_{\text{C,PE}}^{\alpha}$  und  $x_{\text{C,PE}}^{\gamma}$ . Gl. (2.104) liefert die Volumenfraktion Ferrit im PE als Funktion der Molenbrüche des Kohlenstoffs (Hebelgesetz). Die Gln. (2.99) bis (2.102) ermöglichen es anschließend, die Lagrange-Multiplikatoren der Elemente Mn und Si durch  $x_{\text{C,PE}}^{\alpha}$  und  $x_{\text{C,PE}}^{\gamma}$  auszudrücken. Setzt man diese in weiterer Folge in die Gln. (2.97) und (2.98) ein, so können aus diesen beiden Gleichungen und aus der Gl. (2.103) die zwei verbleibenden Bestimmungsgleichungen des PE herausgefiltert werden, welche es ermöglichen, die Molenbrüche  $x_{\text{C,PE}}^{\alpha}$  und  $x_{\text{C,PE}}^{\gamma}$  für das PE zu bestimmen. Das zuvor beschriebene Lösungsschema führt nun zu folgenden Resultaten:

$$x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} = \frac{K_{\text{Si}} (1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha})}{K_{\text{Mn}} + K_{\text{Si}} + K_{\text{Mn}} K_{\text{Si}}}, \quad (2.109)$$

$$x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} = \frac{K_{\text{Si}} (1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma})}{K_{\text{Mn}} + K_{\text{Si}} + K_{\text{Mn}} K_{\text{Si}}}, \quad (2.110)$$

$$x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} = \frac{K_{\text{Mn}} (1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha})}{K_{\text{Mn}} + K_{\text{Si}} + K_{\text{Mn}} K_{\text{Si}}}, \quad (2.111)$$

$$x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} = \frac{K_{\text{Mn}} (1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma})}{K_{\text{Mn}} + K_{\text{Si}} + K_{\text{Mn}} K_{\text{Si}}}, \quad (2.112)$$

$$\xi_{\text{PE}}^{\alpha} = \frac{x_{\text{C,PE}}^{\gamma} - x_{\text{C}}^0}{x_{\text{C,PE}}^{\gamma} - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}}, \quad (2.113)$$

$$\lambda_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} = \xi_{\text{PE}}^{\alpha} \frac{1 - x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} - x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} \left| \left( 1 - x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\alpha} \right) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}} - x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}} \right|, \quad (2.114)$$

$$\lambda_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} = \left( 1 - \xi_{\text{PE}}^{\alpha} \right) \frac{1 - x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} - x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} \left| \left( 1 - x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma} \right) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}} - x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\gamma}} \right|, \quad (2.115)$$

$$\lambda_{\text{Si,PE}}^{\alpha} = \xi_{\text{PE}}^{\alpha} \frac{1 - x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} - x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} \left| \left( 1 - x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\alpha} \right) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}} - x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}} \right|, \quad (2.116)$$

$$\lambda_{\text{Si,PE}}^{\gamma} = \left( 1 - \xi_{\text{PE}}^{\alpha} \right) \frac{1 - x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} - x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} \left| \left( 1 - x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma} \right) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\gamma}} - x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}} \right|, \quad (2.117)$$

$$\lambda_{\text{C,PE}}^{\alpha} = \frac{\left( 1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha} \right) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} - x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}} - x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} = \frac{\mu_{\text{C}}^{\alpha} - G_{\text{m}}^{\alpha}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} = \frac{G_{\text{m}}^{\alpha} - G_{\text{m}}^{\gamma}}{x_{\text{C,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}, \quad (2.118)$$

$$\lambda_{\text{C,PE}}^{\gamma} = \frac{\left( 1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma} \right) \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} - x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}} - x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\gamma}}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} = \frac{\mu_{\text{C}}^{\gamma} - G_{\text{m}}^{\gamma}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} = \frac{G_{\text{m}}^{\alpha} - G_{\text{m}}^{\gamma}}{x_{\text{C,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}. \quad (2.119)$$

Um die mathematische Äquivalenz der Lösungen der Methode von Lagrange mit dem System (2.95) zu zeigen, muss lediglich nachgewiesen werden, dass die beiden ersten Gleichungen aus (2.95) in den verbliebenen Bestimmungsgleichungen (2.118) und (2.119) enthalten sind. Aus den beiden zuletzt genannten Gleichungen lassen sich die chemischen Potentiale des Kohlenstoffs wie folgt ausdrücken:

$$\mu_{\text{C}}^{\alpha} = G_{\text{m}}^{\alpha} + \frac{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}}{x_{\text{C,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} \left( G_{\text{m}}^{\alpha} - G_{\text{m}}^{\gamma} \right), \quad (2.120)$$

$$\mu_{\text{C}}^{\gamma} = G_{\text{m}}^{\gamma} + \frac{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}{x_{\text{C,PE}}^{\alpha} - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} \left( G_{\text{m}}^{\alpha} - G_{\text{m}}^{\gamma} \right). \quad (2.121)$$

Bildet man die Differenz der chemischen Potentiale aus den Gln. (2.120) und (2.121), so erhält man als Resultat Null, was beweist, dass die beiden Bestimmungsgleichungen (2.118) und (2.119) die Gleichheit der chemischen Potentiale des Kohlenstoffs beinhalten. Drückt man in System (2.95) die chemischen Potentiale der Triebkraftgleichung durch  $\mu_{\text{C}}^{\alpha}$  bzw.  $\mu_{\text{C}}^{\gamma}$  unter Verwendung der Beziehung (2.41) aus, so folgt für diese Potentiale:

$$\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\alpha} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\alpha}}, \quad \text{bzw.} \quad \mu_{\text{Fe}}^{\gamma} = \mu_{\text{C}}^{\gamma} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}. \quad (2.122)$$

$$\mu_{\text{Mn}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\alpha} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} + \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}}, \quad \text{bzw.} \quad \mu_{\text{Mn}}^{\gamma} = \mu_{\text{C}}^{\gamma} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} + \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}}. \quad (2.123)$$

$$\mu_{\text{Si}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\alpha} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} + \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}}, \quad \text{bzw.} \quad \mu_{\text{Si}}^{\gamma} = \mu_{\text{C}}^{\gamma} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} + \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\gamma}}. \quad (2.124)$$

Setzt man die Beziehungen (2.122) bis (2.124) in die Triebkraftgleichung (Gl. 2 des Systems (2.95)) ein und vereinfacht den erhaltenen Term, so gelangt man zu

$$\begin{aligned} \Delta f &= (\mu_{\text{Fe}}^{\gamma} - \mu_{\text{Fe}}^{\alpha}) + \frac{1}{K_{\text{Mn}}} (\mu_{\text{Mn}}^{\gamma} - \mu_{\text{Mn}}^{\alpha}) + \frac{1}{K_{\text{Si}}} (\mu_{\text{Si}}^{\gamma} - \mu_{\text{Si}}^{\alpha}) = K_{\text{Mn}} \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\gamma}} \right) + \\ &+ K_{\text{Si}} \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}} \right) + (K_{\text{Mn}} + K_{\text{Si}} + K_{\text{Mn}} K_{\text{Si}}) \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.125)$$

Subtrahiert man Gl. (2.118) von Gl. (2.119) und setzt in die erhaltene Gleichung die berechneten Molenbrüche von Mn und Si nach den Gln. (2.109) bis (2.112) ein, so gelangt man zum selben Ausdruck für die Triebkraft wie in Gl. (2.125), womit bewiesen ist, dass die Lösung der Methode von Lagrange äquivalent zum System (2.95) ist.

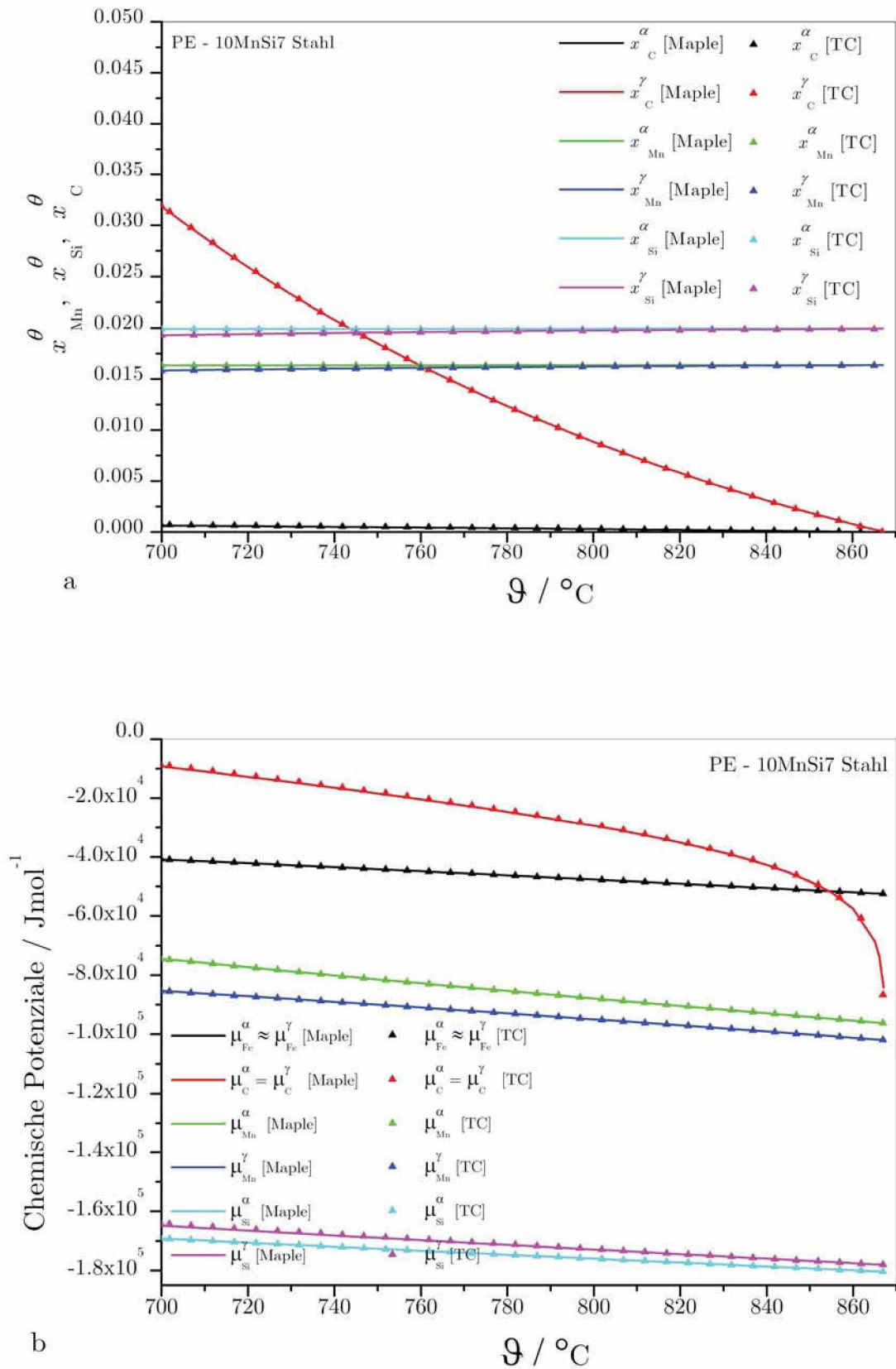
$$\begin{aligned} \lambda_{\text{C,PE}} \Big|_{\text{Gl. (2.119)}} - \lambda_{\text{C,PE}} \Big|_{\text{Gl. (2.118)}} &= 0 = \\ &= \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} \right) + \frac{x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}} + x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} - \frac{x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}} + x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\gamma}}}{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} = \\ &= K_{\text{Mn}} \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\alpha}} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Si,PE}}^{\gamma}} \right) + K_{\text{Si}} \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha}} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma}} \right) + (K_{\text{Mn}} + K_{\text{Si}} + K_{\text{Mn}} K_{\text{Si}}) \left( \frac{\partial G_{\text{m}}^{\gamma}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\gamma}} - \frac{\partial G_{\text{m}}^{\alpha}}{\partial x_{\text{C,PE}}^{\alpha}} \right) = \\ &= \Delta f. \end{aligned} \quad (2.126)$$

Ist man daran interessiert das PE für einen ternären Spezialfall (FeMnC oder FeSiC) zu berechnen, so reduziert sich das System (2.95) auf fünf Gleichungen, wobei die zwei Verhältnisgleichungen der nicht enthaltenen substitutionellen Komponente entfallen. Die Gleichgewichtsmolenbrüche der im ternären System verbleibenden unabhängigen substitutionellen Komponente hängen dann wie folgt von  $x_{\text{C,PE}}^{\alpha}$  und  $x_{\text{C,PE}}^{\gamma}$  ab:

$$x_{\text{Mn,PE}}^{\alpha} = \frac{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}}{1 + K_{\text{Mn}}}, \quad \text{bzw.} \quad x_{\text{Mn,PE}}^{\gamma} = \frac{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}{1 + K_{\text{Mn}}} \quad \text{mit} \quad K_{\text{Mn}} = \frac{x_{\text{Fe}}^0}{x_{\text{Mn}}^0}. \quad (2.127)$$

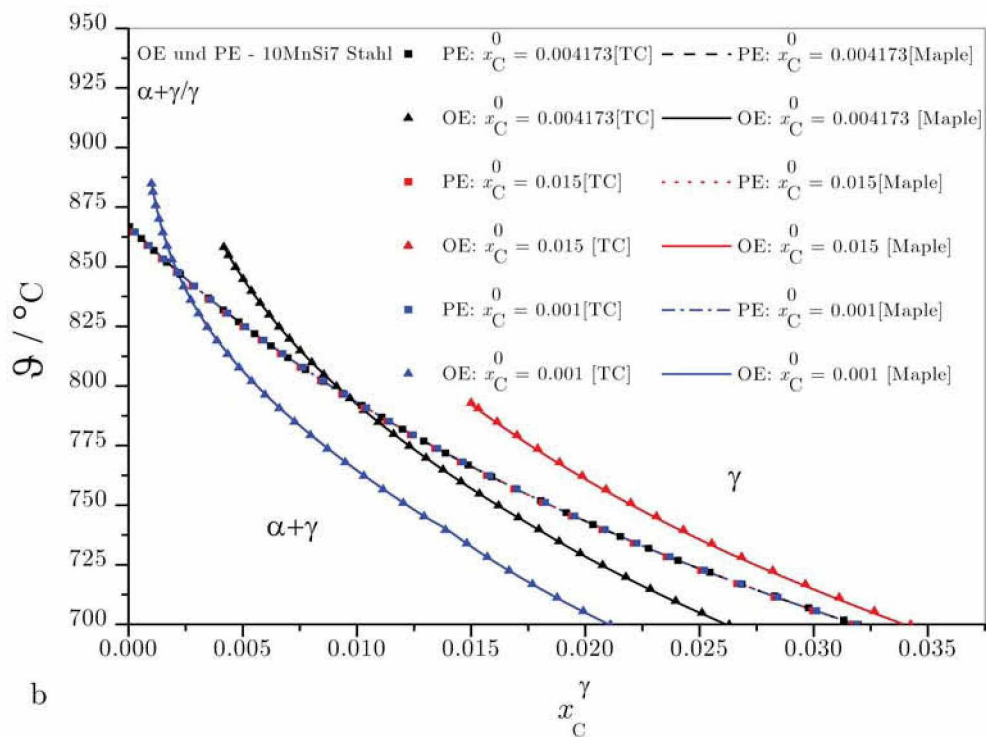
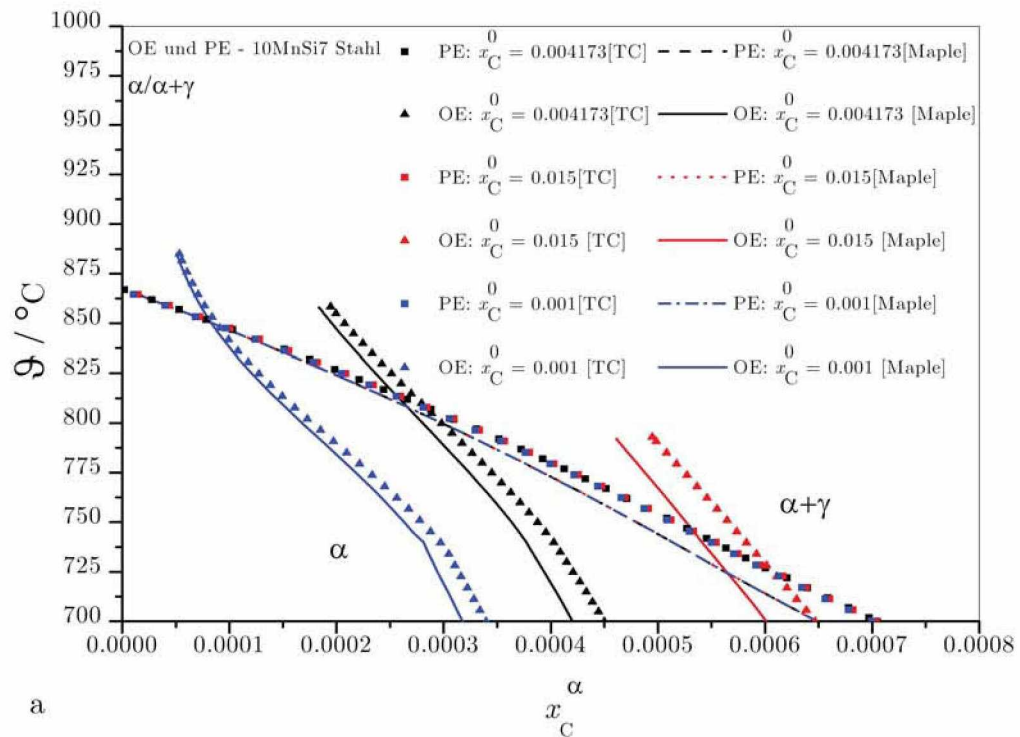
$$x_{\text{Si,PE}}^{\alpha} = \frac{1 - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}}{1 + K_{\text{Si}}}, \quad \text{bzw.} \quad x_{\text{Si,PE}}^{\gamma} = \frac{1 - x_{\text{C,PE}}^{\gamma}}{1 + K_{\text{Si}}} \quad \text{mit} \quad K_{\text{Si}} = \frac{x_{\text{Fe}}^0}{x_{\text{Si}}^0}. \quad (2.128)$$

Für ein allgemeines System aus  $K$  Komponenten ( $s$  substitutionelle und  $K - s$  interstitielle Komponenten) und  $P$  Phasen erhält man für die Berechnung des PE ein Gleichungssystem bestehend aus  $PK - 1$  Gleichungen [ $(K - s)(P - 1)$  Bedingungen für die substitutionellen Komponenten für PE,  $P - 1$  Triebkraftgleichungen,  $K - s$  Massenbilanzen der interstitiellen Komponenten und  $P(s - 1)$  Verhältnisgleichungen der substitutionellen Komponenten entsprechend dem System (2.95)] für die  $PK - 1$  unabhängigen Variablen ( $P(K - 1)$  unabhängige Molenbrüche und  $P - 1$  unabhängige Volumenfraktionen). In Anhang A.2 ist der Programmcode zur Berechnung des PE für das quaternäre FeMnSiC-System angegeben (die Zusammensetzung des untersuchten Stahles ist Tabelle 3.1 zu entnehmen) und die Resultate dieser Berechnungen sind in vergleichender Weise mit den entsprechenden Ergebnissen des Thermo-Calc Softwarepaketes (Version R mit TCFE3 Datenbank) in der Abb. 2.7a-b dargestellt. In Abb. 2.7a sind die Gleichgewichtsmolenbrüche des PE in beiden Phasen für die drei unabhängigen Komponenten (Mn, Si und C) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Aus Abb. 2.7b ist ersichtlich, dass die Potentialgleichheit nur für den interstitiell gelösten Kohlenstoff erfüllt ist. Die chemischen Potentiale der substitutionellen Komponenten (Mn und Si) sind wie die chemischen Potentiale des Zentralatoms (Fe) in beiden Phasen verschieden. Die beiden chemischen Potentiale des Eisens sind nahezu gleich groß, weshalb diese für die gewählte Skalierung in Abb. 2.7b nicht zu unterscheiden sind. Eine vergrößerte Detailaufnahme zeigt jedoch deutlich, dass keine Gleichheit zwischen  $\mu_{\text{Fe}}^{\alpha}$  und  $\mu_{\text{Fe}}^{\gamma}$  besteht, wie dies für das OE der Fall ist (Abb. 2.5b).

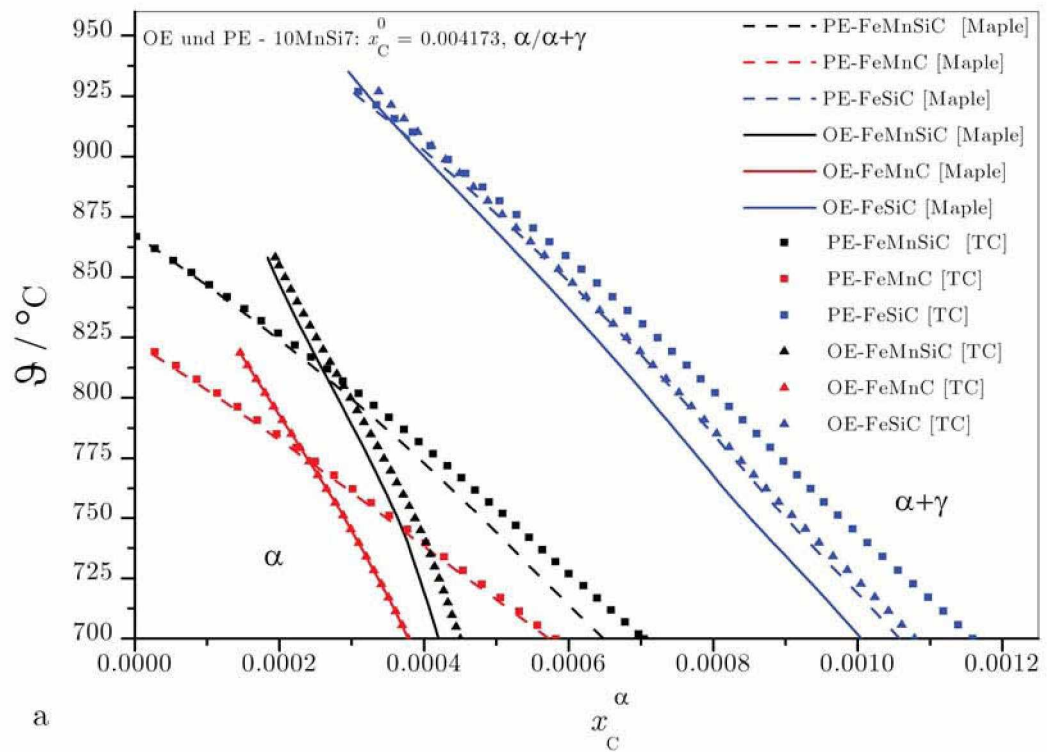


**Abb. 2.7. a-b.** Berechnungsvergleich des PE für das quaternäre FeMnSiC-System. **a** Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. **b** Chemische Potenziale der krz und der kfz-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur.

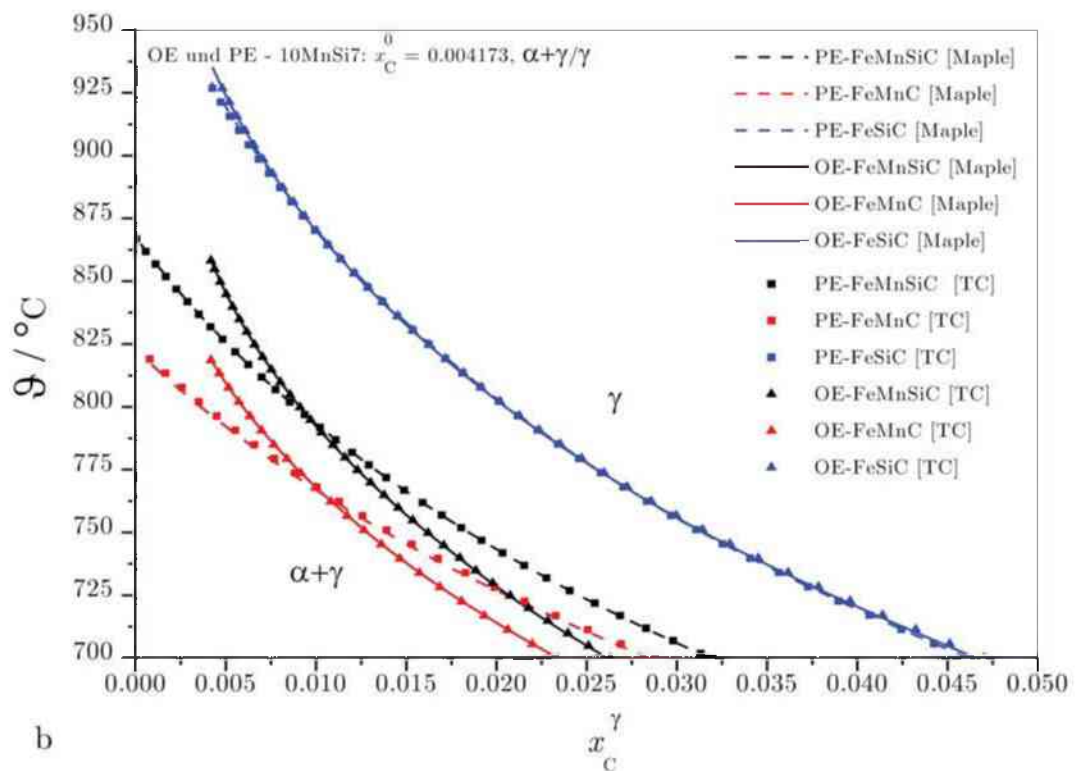
## 2.1.6 Vergleich von OE und PE für variable Stahlzusammensetzungen



**Abb. 2.8. a-b.** Vergleich von OE und PE für variable Anfangskonzentrationen des Kohlenstoffs  $x_C^0$  und konstante Anfangszusammensetzungen von Mn und Si im quaternären FeMnSiC-System. **a** Darstellung des Phasenübergangs  $\alpha/\alpha + \gamma$  für OE und PE. **b** Darstellung des Phasenübergangs  $\alpha + \gamma/\gamma$  für OE und PE.



a



b

**Abb. 2.9. a-b.** Vergleich von OE und PE für eine konstante Anfangskonzentrationen des Kohlenstoffs  $x_C^0$  im quaternären FeMnSiC-System und in dessen ternären Spezialfällen (FeMnC und FeSiC). **a** Darstellung des Phasenübergangs  $\alpha/\alpha+\gamma$  für OE und PE. **b** Darstellung des Phasenübergangs  $\alpha+\gamma/\gamma$  für OE und PE.



In den letzten beiden Abbildungsgruppen sind die Berechnungsergebnisse für OE und PE des in Tabelle 3.1 angegebenen Stahls 10MnSi7 (nur die Elemente Fe, Mn, Si und C gehen in die Rechnung ein) für verschiedene Anfangskonzentrationen des Kohlenstoffs ( $x_C^0$ ) und auch für die ternären Spezialfälle (FeMnC und FeSiC) gegenübergestellt. Der Vergleich zwischen den Resultaten der Maple-Routine (Anhang A.2) und dem Thermo-Calc Programm zeigt sehr gute Übereinstimmungen nahezu aller Gleichgewichtslinien im  $\alpha + \gamma/\gamma$  Übergang. Im  $\alpha/\alpha + \gamma$  Übergang treten leichte Unterschiede zwischen Maple und Thermo-Calc auf, was dadurch zu begründen ist, dass das ausgelesene GES-file (Anhang A.3) für den erstellten Maple-Programmcode einer älteren Datenbasis (TCFE2 Datenbank) entstammt. Die Kontrollrechnungen sind alle mit einer neueren Thermo-Calc Version erstellt worden, welche bereits auf die TCFE3 Datenbank Zugriff hat (Version R). Da jedoch ab Version M keine GES-files mehr ausgelesen werden können, muss auf eine ältere Datenbasis zurückgegriffen werden, wenn man die Funktionen der benötigten Wechselwirkungsparameter in Form eines GES-files auslesen möchte. Die Resultate der Abb. 2.8a-b zeigen eindeutig, dass die OE-Gleichgewichtslinien mit zunehmendem Anfangsgehalt an Kohlenstoff nach rechts zu höheren Kohlenstoffkonzentrationen verschoben werden, und die Lage der PE-Linien von  $x_C^0$  unabhängig ist. Dies lässt sich dadurch begründen, dass bei der Berechnung des PE nach dem System (2.95) die Gleichgewichtskonzentrationen des Kohlenstoffs ( $x_{C,PE}^\alpha$  und  $x_{C,PE}^\gamma$ ) aus den ersten beiden Gleichungen unabhängig von der Massenbilanzgleichung des Kohlenstoffs berechnet werden können und daher unabhängig von  $x_C^0$  sind. Dies ist bei der Berechnung des OE nicht der Fall. Betrachtet man das Gleichungssystem (2.94), so ist klar ersichtlich, dass die drei Massenbilanzgleichungen von den vier Gleichgewichtsbedingungen nicht entkoppelt sind und daher für die Berechnung von  $x_{C,OE}^\alpha$  und  $x_{C,OE}^\gamma$  die Anfangskonzentration  $x_C^0$  einen Einfluss auf die Resultate dieser Gleichgewichtskonzentrationen hat. In Abb. 2.9a-b wird für alle Berechnungen  $x_C^0$  konstant gehalten. Neben dem quaternären FeMnSiC-System werden auch die ternären Systeme (FeMnC und FeSiC) bezüglich OE und PE untersucht. Im Vergleich zum FeMnSiC-System verschieben sich beim ternären FeMnC-System die OE- und die PE-Linien nach links, was zu verstehen ist, da Mn und C  $\gamma$ -Stabilisatoren sind. Im Falle des ternären FeSiC-Systems verlagern sich die OE- und die PE-Linien nach rechts zu höheren Kohlenstoffkonzentrationen, weil nun ohne Mn das Legierungselement Si die  $\alpha$ -Phase stärker stabilisiert. Zusammenfassend wird an dieser Stelle festgestellt, dass die Lage der Gleichgewichtslinien im OE und im PE sehr stark von den Anfangskonzentrationen der substitutionellen Komponenten (Mn und Si) abhängt.

## 2.2 Mathematische Grundlagen der Diffusion

### 2.2.1 Grundbegriffe und Definitionen

#### Thermisch aktivierte Vorgänge:

Diffusion bezeichnet Vorgänge des Stoff- bzw. Materialtransports, welche mit der Wanderung von Atomen, Ionen oder Molekülen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern verbunden sind. Die Atome oder Ionen eines Kristallgitters führen bei der Zufuhr thermischer Energie (bei  $T > 0$  K) Wärmeschwingungen um ihre Gitterplätze aus, deren Amplitude mit der Temperatur zunimmt. Erreicht die Energie einen Schwellwert, die Aktivierungsenergie  $Q$ , so werden die Atome befähigt, ihren Platz zu verlassen und im Gitter zu wandern (Abb. 2.2). Dieser thermisch aktivierte Platzwechsel wird als Diffusion bezeichnet. Der Materialtransport zufolge Diffusion kontrolliert viele Vorgänge im Werkstoff wie beispielsweise:

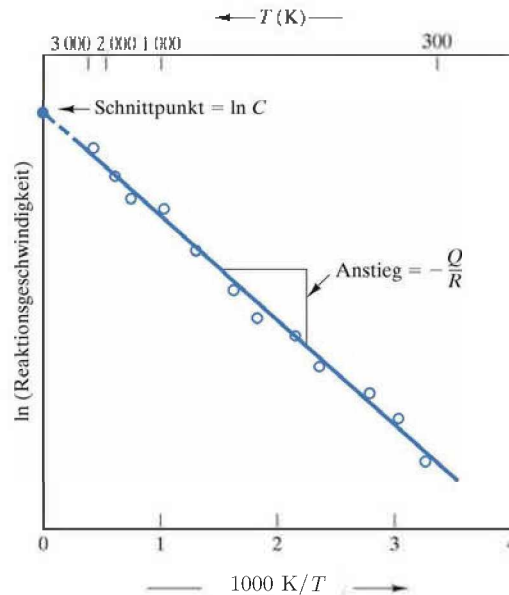
- Konzentrationsausgleich
- Phasenumwandlungen
- Oxidation und Korrosion
- Kriechen metallischer Legierungen und von Keramiken
- Wärmebehandlungen (Diffusionsglühen, Oberflächenhärtung und Ausscheidungshärtung, Sintern von Keramiken)

Bei diesen Vorgängen kommt es meist unter Temperatureinfluss in Abhängigkeit von der Zeit zu einer lokalen Änderung der Konzentration der Legierungselemente. Bei der Erstarrung von Mehrkomponentensystemen kommt es während einer langsamen Abkühlung zur diffusionskontrollierten Umverteilung der Legierungselemente. Dies ermöglicht das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes und die Anwendbarkeit von Gleichgewichts-Zustandsschaubildern. Steigende Temperaturen und abnehmende Ordnung der Atomgruppierung begünstigen die Diffusion in kristallinen Festkörpern. In Metallen mit ihren dicht gepackten Atomgittern wird der Platzwechsel von Atomen durch Punktdefekte ermöglicht. Meist wird die Beobachtung gemacht, dass die Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  der Atome exponentiell mit der Temperatur  $T$  ansteigt:

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad \text{mit } C = v_0 \dots \text{extrapolierte Konstante.} \quad (2.129)$$

Das Logarithmieren von Gl. (2.129) liefert die *Arrhenius-Darstellung* des thermisch aktivierten Vorgangs (Gl. (2.130) bzw. Abb. 2.10):

$$\ln(v) = \ln(v_0) - \frac{Q}{RT} = \ln(C) - \frac{Q}{RT}, \quad \text{mit } C = v_0 \dots \text{extrapolierte Konstante.} \quad (2.130)$$



**Abb. 2.10.** Arrhenius-Darstellung (schematisch) der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  eines thermisch aktivierten Vorganges (aus [2.17]).

Für jeden Vorgang gibt es eine dafür typische Aktivierungsenergie  $Q$ . Je größer diese Energie ist, desto langsamer verläuft der Diffusionsprozess.

#### Diffusionsarten:

Diffusionsarten unterscheiden die möglichen irreversiblen Platzwechsellvorgänge hinsichtlich ihrer Ursache. Diffusion ist möglich infolge von lokalen Konzentrationsunterschieden und/oder Unterschieden in der Eigenenergie der diffundierenden Spezies. Die starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Platzwechsellvorgänge führt daher zu folgender Einteilung:

- *Thermodiffusion:* Die Wärmeschwingungen der Atome um ihre Gitterplätze bedingen eine kinetische Energie. In einem abgeschlossenen System ist die kinetische Energie verschiedener Atome zu einem bestimmten Zeitpunkt nicht gleich. Es liegt bei einer entsprechenden Zahl von Atomen eine Energieverteilung vor. Das Bestreben der Atome, einen Ausgleich der kinetischen Energie durch Platzwechsel herbeizuführen heißt Thermodiffusion.

- *Selbstdiffusion*: Da bei der Thermodiffusion nur Atome einer Art, d.h. Atome des reinen Metalls beteiligt sind, bezeichnet man diese Art der Diffusion auch als Selbstdiffusion.
- *Fremddiffusion*: Sind in einem Gitter einer Komponente die Atome einer zweiten Komponente unregelmäßig verteilt, erfolgt bei entsprechender Aktivierung (Temperatureinfluss) eine Diffusion, die nach Ablauf eines bestimmten Zeitraums zu einem Konzentrationsausgleich führt. Die Atome erreichen damit den stabilsten thermodynamischen Energiezustand. Die Diffusion als Folge eines Konzentrationsunterschieds wird als Fremddiffusion bezeichnet.

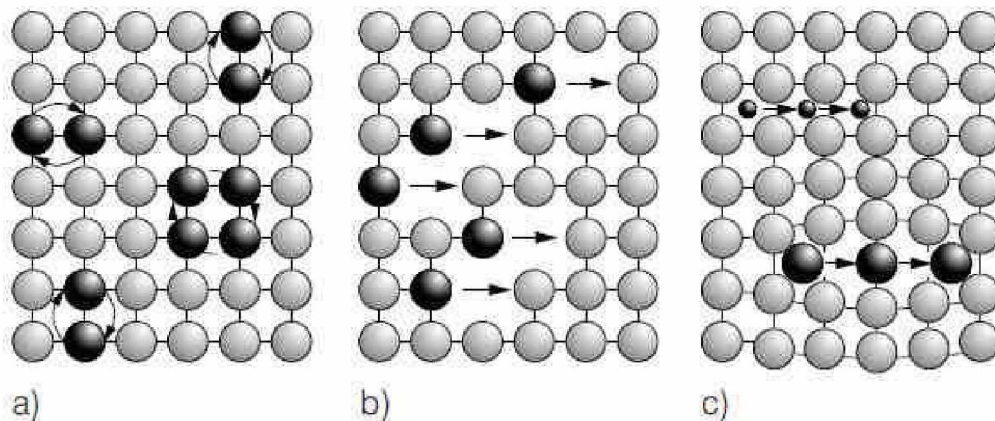
In der Werkstoffkunde steht die Diffusion in metallischen Festkörpern im Vordergrund. In den meisten Fällen führt die Diffusion zu einem Konzentrationsausgleich, d.h. nach einer gewissen Zeit ist die Konzentration der wandernden Atome überall gleich und die Wanderung der Atome hört auf. Nicht immer steht am Ende eines Diffusionsvorgangs der Ausgleich eines lokalen Konzentrationsunterschieds. In binären Systemen mit Mischungslücke im festen Zustand werden die Atome beider Komponenten nicht gleichmäßig verteilt, sondern ungleichmäßig auf zwei Phasen aufgeteilt.

#### Diffusionsmechanismen:

Diffusionsmechanismen beschreiben die Art des Platzwechselforgangs während der Diffusion. In einem idealen, kristallinen Festkörper erfolgt die Diffusion in der Gitterstruktur. Im Idealkristall treten folgende charakteristische Platzwechselmechanismen auf:

- *Direkter Platzwechsel oder Austauschmechanismus*: Dieser Mechanismus erfordert lose gepackte Kristallstrukturen und beschreibt einen direkten Austausch zweier Atome der gleichen Art (Selbstdiffusion) oder zweier verschiedener Atome (Fremddiffusion) (Abb. 2.11a)).
- *Leerstellenmechanismus*: Der nach *Wagner* und *Schottky* benannte Mechanismus wird durch die Anwesenheit von Gitterleerstellen ermöglicht, wobei das diffundierende Atom seinen Gitterplatz verlässt und eine Leerstelle besetzt (Abb. 2.11b)). Leerstellen werden entweder thermisch aktiviert gebildet oder durch energiereiche Bestrahlung erzeugt. Der Leerstellenmechanismus ist der wichtigste Diffusionsprozess für die Selbstdiffusion und für die Diffusion von substitutionell gelösten Fremdatomen.

- *Zwischengittermechanismus*: Dieser auf thermisch aktivierten Platzwechseln von Fremdatomen auf benachbarte Zwischengitterplätze beruhende Vorgang vollzieht sich sehr rasch (Abb. 2.11c)). Der Mechanismus ist besonders relevant bei der Diffusion von interstitiell gelösten Fremdatomen, deren Atomradien deutlich kleiner sind als der Radius der Atome des Matrixgitters, z.B. die Diffusion von C, N, O und H im Gitter von Metallatomen.



**Abb. 2.11.** a)-c). Darstellung der drei wichtigsten Diffusionsmechanismen in idealen, kristallinen Festkörpern. a) Direkter Platzwechsel oder Ringtausch; b) Leerstellenmechanismus; c) Zwischengittermechanismus (aus [2.18]).

### Diffusionswege:

Diffusionswege beschreiben die in realen, fehlerbehafteten Kristallen möglichen Orte für irreversible Platzwechselforgänge. In realen Kristallen treten neben der reinen Gitterdiffusion auch Platzwechselforgänge an bevorzugten (energetisch begünstigten) Stellen auf. Eine Einteilung nach der Dimension dieser Stellen ergibt folgende Diffusionswege:

- *Gitter-, Volumendiffusion*: Die Platzwechselforgänge im kristallinen Festkörper erfolgen entlang oder zwischen den *0-dimensionalen* Atompositionen des Kristallgitters (Abb. 2.12(a)).
- *Versetzungs-, Schlauchdiffusion*: In realen Kristallen erleichtern Versetzungen die Platzwechselforgänge. Die Gitterstörung unmittelbar um eine *1-dimensionale* Versetzungslinie (Abb. 2.12(b)) begünstigt insbesondere die Diffusion von interstitiell gelösten Fremdatomen. Entlang der geringfügig vergrößerten Gitterabstände unterhalb der Gleitebene einer Stufenversetzung können kleine Fremdatome schneller diffundieren als durch das ungestörte Gitter. Die Versetzungsli-

nie kann als Diffusionsschlauch betrachtet werden, weshalb diese Diffusion auch als Schlauchdiffusion bezeichnet wird.

- *Grenzflächendiffusion*: In realen Kristallen bilden Korngrenzen und freie Oberflächen (Poren, Lunker, Kristallaussenflächen) 2-dimensionale Diffusionswege. Eine zunehmende Störung der regelmäßigen Atomanordnung in den Korngrenzen erleichtert die Diffusion. Atomare Platzwechsel auf freien Oberflächen erfordern die geringsten Aktivierungsenergien, da hier die Bewegung der Atome nur wenig behindert wird (Abb. 2.12(a) und Abb. 2.12(c)). Die Diffusion entlang von Korngrenzen beeinflusst wesentlich das Verformungsverhalten von metallischen und keramischen Werkstoffen bei hohen Temperaturen.

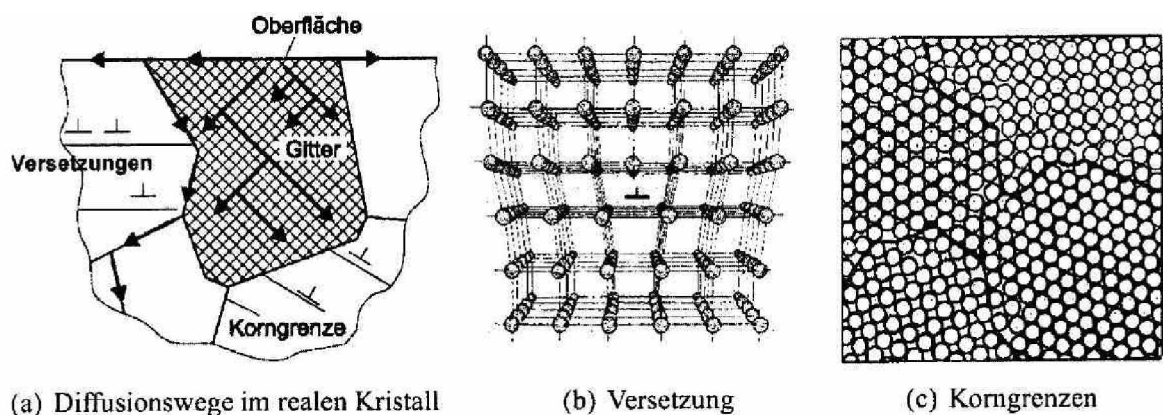


Abb. 2.12. (a)-(c). Darstellung der Diffusionswege in realen, fehlerbehafteten Kristallen (aus [2.2]).

## 2.2.2 Diffusionsgleichung – die Fick'schen Gesetze

Ein Konzentrationsunterschied führt zu einem Teilchenstrom, der einen Konzentrationsunterschied ausgleicht. Das 1. Fick'sche Gesetz stellt eine Verknüpfung her zwischen der Teilchenstromdichte ( $\underline{j}_D(x, y, z) = (j_{D,x}, j_{D,y}, j_{D,z})^T$ ), welche die ungleiche Stoffverteilung auszugleichen versucht, und dem im Allgemeinen nicht linearen Konzentrationsgefälle ( $\text{grad } c = \underline{\nabla} c = \left( \frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z} \right)^T$ ). Damit schreibt sich das 1. Fick'sche

Gesetz im Ein- bzw. im Mehrdimensionalen als

$$j_D(x) = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{bzw.} \quad \underline{j}_D(r) = -\underline{D} \underline{\nabla} c \quad \text{mit} \quad \underline{D} = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.131)$$

$\frac{dN}{dt}$ [mol/s]:	Anzahl der Mole, die in der Zeiteinheit $dt$ durch $A$ treten,
$A$ [m <sup>2</sup> ]:	Wandfläche,
$c(x,t), c(\underline{r},t)$ [mol/m <sup>3</sup> ]:	Ort und zeitabhängige molare Konzentration,
$\underline{j}_D(x), \underline{j}_D(\underline{r})$ [mol/(m <sup>2</sup> · s)]:	Diffusionsstromdichte (Skalar bzw. Vektor),
$x, \underline{r}$ [m]:	Ortskoordinate bzw. Ortsvektor $\underline{r} = (x, y, z)^T$ ,
$D, \underline{D}$ [m <sup>2</sup> /s]:	Diffusionskoeffizient (Skalar bzw. Tensor),
$\frac{\partial c}{\partial x}, \underline{\nabla} c$ [mol/m <sup>4</sup> ]:	Konzentrationsgradient (Skalar bzw. Vektor).

Das negative Vorzeichen berücksichtigt, dass der Strom von hoher zu niedriger Konzentration, dem Konzentrationsgradienten entgegen fließt. Für die meisten Anwendungen ist die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Ort und Zeit von Bedeutung. Diese erhält man aus dem 1. Fick'schen Gesetz unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung, die im Ein- bzw. im Mehrdimensionalen lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j_D}{\partial x} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \underline{j}_D = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j_{D,x}}{\partial x} + \frac{\partial j_{D,y}}{\partial y} + \frac{\partial j_{D,z}}{\partial z} = 0. \quad (2.132)$$

Die Gl. (2.132) besagt, dass die Differenz der Ströme, die in ein Volumenelement hinein- und hinausfließen, der Konzentrationsänderung im Volumenelement entsprechen muss und sich daher die Gesamtzahl der Teilchen nicht ändert. Das 2. Fick'sche Gesetz wird durch Einsetzen von Gl. (2.132) in Gl. (2.131) erhalten.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot (\underline{D} \underline{\nabla} c). \quad (2.133)$$

Hängt die Diffusionskonstante nicht vom Ort ab ( $D \neq D(x)$  bzw.  $D \neq D(x, y, z)$ ) so lautet das 2. Fick'sche Gesetz für ein kubisches Kristallsystem mit isotropem Diffusionskoeffizienten wie folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \underline{\nabla} \cdot (\underline{\nabla} c) = D \Delta c = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad \text{mit } \underline{D} = \begin{vmatrix} D & 0 & 0 \\ 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & D \end{vmatrix}. \quad (2.134)$$

Die analytische Lösung dieser partiellen Differentialgleichung ist selbst im eindimensionalen Fall (Ortskoordinate  $x$ ) sehr aufwendig, jedoch existieren Monographien, welche sich der analytischen Lösung von Diffusionsgleichungen widmen [2.19, 2.20]. Als Lösung tritt meist die sehr wichtige tabellierte Gauss'sche Fehlerfunktion auf, welche als das Integral (2.135) definiert ist (engl. Error-Function):

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\xi^2} d\xi, \quad \text{mit } y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1, \quad \operatorname{erf}(-y) = -\operatorname{erf}(y). \quad (2.135)$$

### 2.2.3 Der Diffusionskoeffizient $D$

Eine atomistische Betrachtung der Diffusion nach [2.21] liefert die fundamentale Beziehung:

$$D = \frac{\lambda^2}{6} \nu = \frac{\lambda^2}{6\tau} = A \cdot \nu \cdot \alpha = a^2 \cdot \nu \cdot \alpha. \quad (2.136)$$

Hierin ist  $\lambda = a/2$  die Sprungweite eines diffundierenden Atoms,  $\tau = 1/\nu$  die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen,  $A$  die von den Atomen durchwanderte Fläche (z.B. die Seitenfläche einer Elementarzelle  $A = a^2$ ) und  $\nu$  ihre Sprungfrequenz, welche die Häufigkeit ausdrückt, mit welcher die Atome ihren Platz verlassen. Der Geometriefaktor  $\alpha$  berücksichtigt den Diffusionsmechanismus. Für den Zwischengittermechanismus erhält man  $\alpha^Z = 1/24$  und für den Leerstellenmechanismus ergibt sich ein Geometriefaktor von  $\alpha^L = z \cdot c_m^L / 24$ .  $z$  ist die Zahl der nächsten Nachbarn eines Gitteratoms.  $c_m^L = e^{-G_{m,B}^L/(RT)} = e^{S_{m,B}^L/R} \cdot e^{-H_{m,B}^L/(RT)}$  ist die molare Leerstellenkonzentration, die den Bruchteil von unbesetzten Gitterplätzen in einem Kristall angibt und  $G_{m,B}^L = H_{m,B}^L - TS_{m,B}^L$  ist die molare Freie Bildungsenthalpie der Leerstellen. Damit bezeichnet das Produkt  $z \cdot c_m^L$  die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebiger Nachbarplatz frei ist. Der Term der Sprungfrequenz  $\nu$  beinhaltet den Ausdruck für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Platzwechsels und kann daher geschrieben werden als:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-\frac{G_{m,W}}{RT}} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{S_{m,W}}{R}} \cdot e^{-\frac{H_{m,W}}{RT}}, \quad \text{mit } G_{m,W} = H_{m,W} - TS_{m,W}. \quad (2.137)$$

$\nu_0 \approx 10^{13} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ : Debye-Frequenz,  
 $G_{m,W} \text{ [kJ/mol]}$ : molare Freie Wanderungsenthalpie des aktiven Diffusionsmechanismus,  
 $H_{m,W} = Q_D \text{ [kJ/mol]}$ : molare Aktivierungsenergie des aktiven Diffusionsmechanismus,  
 $S_{m,W} \text{ [kJ/(K} \cdot \text{mol)]}$ : molare Wanderungsentropie des aktiven Diffusionsmechanismus.

Die temperaturabhängigen Vorfaktoren in den Gln. (2.136) und (2.137) werden zur Diffusionskonstanten  $D_0$  zusammengefasst:



$$D_0 = A \cdot \alpha \cdot \nu_0 \cdot e^{\frac{S_{m,W}}{R}}. \quad (2.138)$$

Für eine vereinfachte Darstellung können einige Größen in Gl. (2.138) abgeschätzt werden. Für Zwischengitteratome in krz Metallen wird für  $S_{m,W} / R \approx 2 \dots 3$  der Ausdruck  $e^{S_{m,W}/R} \approx 10$ . Der Geometriefaktor liegt in der Größenordnung von  $\alpha \approx 0.1$  und die Seitenfläche einer Elementarzelle in der Größenordnung von  $A = (3 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \approx 10^{-19} \text{ m}^2$ . Mit diesen Abschätzungen ergibt sich für die Diffusionskonstante im Zwischengittermechanismus ein Wert von  $D_0^Z \approx 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Für die Diffusion über Leerstellen (bei Selbstdiffusion wichtig) tritt in  $D_0$  noch der Faktor  $e^{S_{m,B}^L/R} \approx 10$  auf, mit der molaren Bildungsentropie der Leerstellen  $S_{m,B}^L$ , welche in der selben Größenordnung wie  $S_{m,W}$  ist. Daraus ergibt sich beim Leerstellenmechanismus ein Wert von  $D_0^L \approx 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ . Für den Diffusionskoeffizienten  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] gilt häufig folgende Näherung bei der Selbstdiffusion:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{Q_D}{RT}} \approx D_0 \cdot e^{\frac{150}{8.3145} \frac{T_s}{T}}. \quad (2.139)$$

$T_s$  [K]: Schmelztemperatur,

$T$  [K]: aktuelle Temperatur des betrachteten Prozesses.

Typische Größenordnungen von  $D$  in Metallen für Selbstdiffusion nach Gl. (2.139):

$$\begin{aligned} T = 1/2 \cdot T_s \text{ [K]: } & D \approx 2.1 \cdot 10^{-21} \text{ [m}^2/\text{s]}, \\ T = 2/3 \cdot T_s \text{ [K]: } & D \approx 1.8 \cdot 10^{-17} \text{ [m}^2/\text{s]}, \\ T = T_s \text{ [K]: } & D \approx 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ [m}^2/\text{s]}. \end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung einer gleichen Diffusionskonstante  $D_0$  ergeben sich in der Arrhenius-Darstellung für die verschiedenen Diffusionswege Geraden unterschiedlicher Steigung. Die Aktivierungsenergie  $Q_D$  nimmt dabei in der Reihenfolge Oberflächendiffusion, Korngrenzendiffusion und Gitter- oder Volumendiffusion zu. Interstitielle Atome haben einen größeren Diffusionskoeffizienten als Substitutionsatome und diffundieren um viele Zehnerpotenzen schneller als Gitteratome (Abb. 2.13).

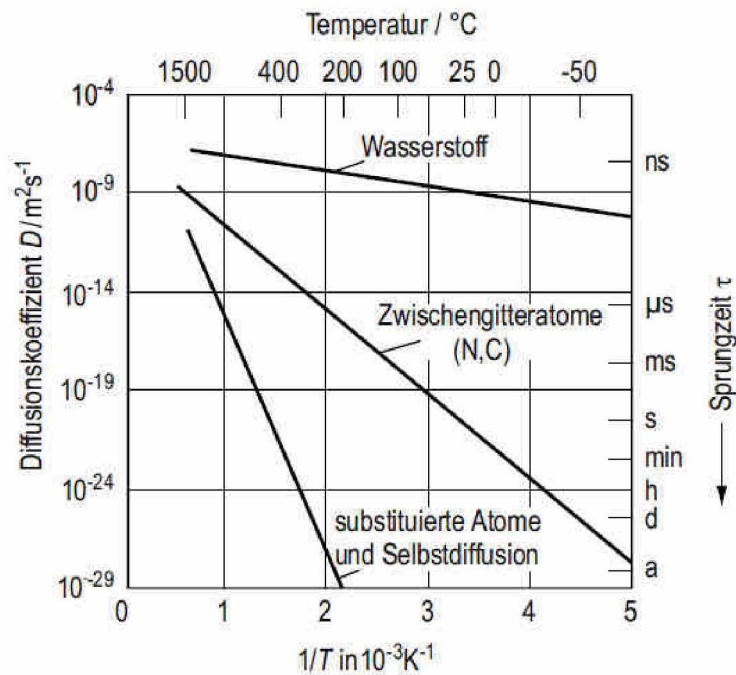


Abb. 2.13. Arrhenius-Darstellung des Diffusionskoeffizienten und Zeit für einen Platzwechsel verschiedener Elemente im  $\alpha$ -Eisen. Im  $\gamma$ -Eisen sind die Werte hundertmal kleiner (aus [2.22]).

### 2.3 Beschreibung einer Kinetikroutine zur Berechnung der diffusiven $\gamma/\alpha$ -Phasenumwandlung

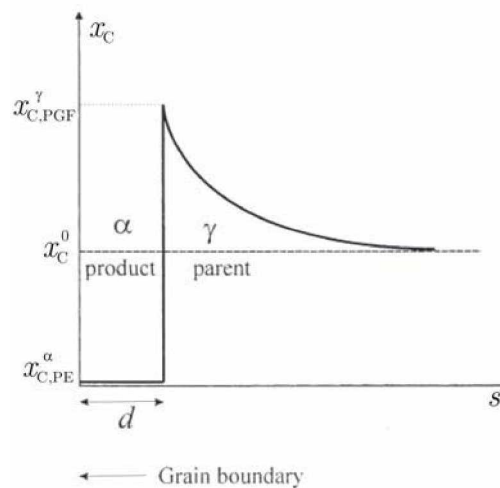


Abb. 2.14. Schematische Darstellung der Verteilung des Kohlenstoffs im Austenit ( $\gamma$ -Korn) während der  $\gamma/\alpha$  Phasenumwandlung.  $d$  ist die aktuelle Position der Phasengrenzfläche (PGF), (aus [2.23]).

Auf Basis einer bereits bestehenden Routine, welche in der Arbeit von Gamsjäger [2.14] zur Beschreibung der diffusiven  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung in einem ternären FeMnC-System zur Anwendung kommt, erfolgt in dieser Arbeit eine Erweiterung dieser Kinetikroutine für die Beschreibung des Umwandlungsverhaltens eines quaternären

FeMnSiC-Systems. Die Kinetik der  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung wird mittels eines Fortranprogramms beschrieben. Die Hauptroutine besteht aus einem Finite-Differenzen Programm, mit dessen Hilfe die Kinetik der diffusiven Phasenumwandlung berechnet werden kann, wobei die Bewegung der Phasengrenzfläche (PGF) einerseits von ihrer Mobilität, andererseits von der Kohlenstoffdiffusion abhängt. Wie schon zuvor erwähnt, sind die Mn- und die Si-Diffusivität wesentlich kleiner als die C-Diffusivität, sodass die Diffusion der substitutionellen Komponenten bei geringer Konzentration und ausreichender Unterkühlung vernachlässigt werden kann. In diesem Fall bleiben die molaren Verhältnisse Fe/Mn und Fe/Si während der gesamten Umwandlung konstant und in beiden Phasen gleich groß; das System strebt nach Beendigung der Umwandlung einem Paraequilibrium (PE) zu. Die Umwandlungsroutine berücksichtigt, dass nur der im  $\alpha$ -Fe lösliche C-Anteil im Ferrit verbleibt und sich der dort unlösliche C-Anteil im Austenit vor der Grenzfläche aufstaut (Abb. 2.14). Weiters wird eine endliche effektive Mobilität der Grenzfläche angenommen ( $M_{\text{eff}}$  erreicht die intrinsische Mobilität  $M_{\text{int}}$  nur im Grenzfall vernachlässigbarer diffusiver Prozesse in der Grenzfläche) und die C-Diffusion im  $\gamma$ -Fe berücksichtigt. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs ist im Ferrit sehr gering und die Diffusivität ist dort sehr hoch im Vergleich zur C-Diffusivität im Austenit, weshalb eine konstante C-Konzentration im Ferrit während der gesamten Umwandlung angenommen wird ( $x_{\text{C,PE}}^{\alpha}$  nach Abb. 2.7a bzw. Abb. 2.8a). Die partielle Differentialgleichung, welche das gekoppelte Problem der Grenzflächenmobilität und der C-Diffusion beschreibt, ist in der Arbeit von Gamsjäger [2.14] und sehr ausführlich in der Arbeit von Svoboda et al. [2.23] hinsichtlich der analytischen und numerischen Lösung diskutiert worden. An dieser Stelle wird daher nur kurz der Weg zur Herleitung der beschreibenden Diffusionsgleichung samt Randbedingungen wiedergegeben, welche mit Hilfe des Finite-Differenzen Programms gelöst wird. In den folgenden Formeln wird mit der Schreibweise  $[[A]] = A^{\gamma} - A^{\alpha}$  der Sprung einer physikalischen Größe  $A$  an der  $\gamma/\alpha$ -Phasengrenzfläche bezeichnet. In der Zweiphasenanordnung nach Abb. 2.15 ist die wachsende Ferritschicht dargestellt und die Phasengrenzfläche kann vereinfacht als planare Fläche angesehen werden. Das Rechteck soll die Einheitszelle darstellen, wobei die Höhe ( $y$ -Richtung) als sehr klein gegenüber der Umwandlungsrichtung ( $s$ -Richtung) angenommen wird. Damit kann die diffusive Umwandlung als eindimensionaler Prozess betrachtet werden. Der Pfeil weist von der Korngrenze ( $s = 0$ ) Richtung Kornmitte ( $s = a/2$ ) und gibt die Wachstumsrichtung an. Die Kinetik der Grenzflächenbewegung wird sowohl durch die C-Diffusion als auch durch die Mobilität der Phasengrenzfläche bestimmt. In [2.23] wird ein linearer Zusammenhang zwischen der treibenden Kraft für die Um-

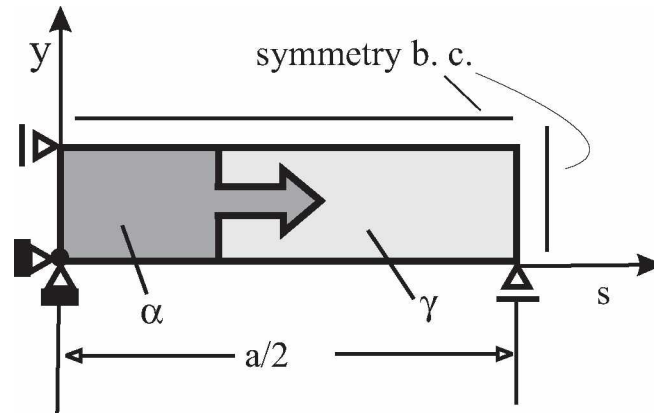
wandlung ( $\Delta f = \Delta f_{\text{chem}} + \Delta f_{\text{mech}}$ ) und der Grenzflächengeschwindigkeit  $v(t)$  angenommen, mit der temperaturabhängigen effektiven Mobilität  $M_{\text{eff}}$  als Proportionalitätsfaktor.

$$v(t) = \frac{M_{\text{eff}} \Delta f}{V_{\text{m}}}, \quad \text{mit} \quad M_{\text{eff}} = M_{0,\text{eff}} \cdot e^{-\frac{Q_{\text{M}}}{RT}}. \quad (2.140)$$

$V_{\text{m}} \approx V_{\text{m,Fe}} = M_{\text{Fe}} / \rho_{\text{Fe}} \approx 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  : konstantes Molvolumen für beide Phasen  
( $V_{\text{m,C}}$  von Kohlenstoff wird vernachlässigt),

$M_{0,\text{eff}}$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]: Vorfaktor der effektiven Mobilität (angepasst),

$Q_{\text{M}} = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  : Aktivierungsenergie der Grenzflächenmobilität.



**Abb. 2.15.** Schematische Darstellung einer rechteckigen Einheitszelle der Zweiphasenanordnung während der  $\gamma/\alpha$  Phasenumwandlung.  $a$  ...Austenitkorngröße (aus [2.14]).

Die Triebkraft  $\Delta f$  setzt sich allgemein aus einem mechanischen ( $\Delta f_{\text{mech}}$ ) und einem chemischen Anteil ( $\Delta f_{\text{chem}} = \Delta f_{\text{chem}}^{\text{m}} + \Delta f_{\text{chem}}^{\text{t}}$ ) zusammen, wobei der mechanische Anteil in der vorliegenden Studie Null gesetzt werden kann, da keine äußeren Belastungen (Spannungen) berücksichtigt werden. Der chemische Triebkraftanteil setzt sich nach [2.23] aus zwei Beiträgen zusammen ( $\Delta f_{\text{chem}}^{\text{m}}$  zufolge der Gittertransformation und  $\Delta f_{\text{chem}}^{\text{t}} = (\mu_{\text{C}}^{\alpha} - \mu_{\text{C}}^{\gamma})(x_{\text{C,PGF}}^{\gamma} - x_{\text{C}}^{\alpha}) / (1 - x_{\text{C,PGF}}^{\gamma})$  zufolge der Diffusion der gelösten C-Atome von der neuen  $\alpha$ - in die alte  $\gamma$ -Phase). Für die in der Routine verwendete Näherung einer sehr dünnen Grenzfläche (sharp interface-Näherung) gilt  $\Delta f_{\text{chem}}^{\text{t}} = 0$ , womit man für die chemischen Potentiale erhält:

$$\mu_{\text{C}}^{\gamma} = \mu_{\text{C}}^{\alpha}, \quad \mu_i^{\gamma} \neq \mu_i^{\alpha} \quad \text{bzw.} \quad [[\mu_{\text{C}}]] = 0, \quad [[\mu_i]] \neq 0 \quad \text{für} \quad i \neq \text{C}. \quad (2.141)$$

Dies hat zur Konsequenz, dass sich für den chemischen Triebkraftanteil im quaternären System folgender Ausdruck ergibt:

$$\Delta f_{\text{chem}} = \Delta f_{\text{chem}}^{\text{in}} = x_{\text{Fe}}^{\alpha} (\mu_{\text{Fe}}^{\gamma} - \mu_{\text{Fe}}^{\alpha}) + x_{\text{Mn}}^{\alpha} (\mu_{\text{Mn}}^{\gamma} - \mu_{\text{Mn}}^{\alpha}) + x_{\text{Si}}^{\alpha} (\mu_{\text{Si}}^{\gamma} - \mu_{\text{Si}}^{\alpha}). \quad (2.142)$$

Mit  $[[x_{\text{C}}]] = x_{\text{C,PGF}}^{\gamma} - x_{\text{C,PE}}^{\alpha}$  und Gl. (2.140) lautet die Diffusionsstromdichte des Kohlenstoffs  $J_{\text{C,Mob}}$  für den eindimensionalen Prozess entsprechend Abb. 2.15 zufolge der Bewegung (Mobilität) der  $\gamma/\alpha$ -Grenzfläche:

$$J_{\text{C,Mob}} = \frac{[[x_{\text{C}}]]v(t)}{V_{\text{m}}} = \frac{[[x_{\text{C}}]]M_{\text{eff}}\Delta f}{V_{\text{m}}^2}. \quad (2.143)$$

Der diffusive Fluss  $J_{\text{C,Diff}}$  des gelösten Kohlenstoffs an der Grenzfläche innerhalb der  $\gamma$ -Phase wird durch das 1. Fick'sche Gesetz nach Gl. (2.131) beschrieben.

$$J_{\text{C,Diff}} = - \left. \frac{D}{V_{\text{m}}} \frac{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}}{\partial s} \right|_{s=d}. \quad (2.144)$$

Da sich an der dünnen Grenzfläche die Kohlenstoffatome nicht anhäufen können, muss  $J_{\text{C,Mob}} = J_{\text{C,Diff}}$  gelten, woraus sich folgende Randbedingung ableiten lässt:

$$\left. \frac{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}}{\partial s} \right|_{s=d} = - \frac{1}{V_{\text{m}}D} M_{\text{eff}} [[x_{\text{C}}]] \Delta f. \quad (2.145)$$

Es ergibt sich für die Entwicklung der  $\gamma/\alpha$ -Grenzfläche das nachfolgende partielle Differentialgleichungssystem:

- Die Diffusionsgleichung der Volumendiffusion (2. Fick'sche Gesetz, Gl. (2.134))

$$\frac{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x_{\text{C}}^{\gamma}}{\partial s^2}, \quad (2.146)$$

- mit der Anfangsbedingung

$$x_{\text{C}}^{\gamma}(s, t = 0) = x_{\text{C}}^0, \quad (2.147)$$

- und der Randbedingung nach Gl. (2.145) an der  $\gamma/\alpha$ -Grenzfläche,
- sowie der Randbedingung für kleine bzw. große Körner

$$\text{Kleines Korn: } \left. \frac{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}}{\partial s} \right|_{s=a/2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \text{Großes Korn: } \lim_{s \rightarrow \infty} x_{\text{C}}^{\gamma} = x_{\text{C}}^0. \quad (2.148)$$

Das partielle Differentialgleichungssystem (parabolische Anfangswertaufgabe) wird numerisch mit dem Differenzenverfahren gelöst, indem die partiellen Ableitungen des 2. Fick'schen Gesetzes durch entsprechende Differenzenquotienten ersetzt werden, wodurch Gl. (2.146) durch eine Differenzgleichung angenähert wird. Die erste partielle Ableitung nach  $t$  wird durch den vorderen Differenzenquotienten und die zweite partielle Ableitung nach  $s$  wird durch den zentralen Differenzenquotienten 2. Ordnung angenähert. Hierbei ist es wichtig zu erwähnen, dass aus numerischen Gründen die Schrittweite in  $s$ -Richtung mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche größer wird ( $\Delta s_i = \Delta s_{i-1} \cdot k_s$ ,  $k_s > 1$   $k_s \dots$ konstanter Netzvergrößerungsfaktor) und daher die Gitterpunkte nicht äquidistant angeordnet sind. Die Gitterpunkte haben die Koordinaten  $s_i = i\Delta s_{i-1}$  und  $t_j = j\Delta t$ , ( $i, j = 0, 1, 2, \dots$ ). Die Näherungswerte für die gesuchten Kohlenstoffkonzentrationen  $x_C^\gamma(s_i, t_j)$  werden mit  $x_{C;i,j}^\gamma$  bezeichnet. Für die Approximation der partiellen Differentialgleichung (2.146) in einem inneren Punkt  $P(s_i, t_j)$  der  $\gamma$ -Phase ergeben sich nach [2.24] folgende Näherungen:

$$\frac{\partial x_{C;i,j}^\gamma}{\partial t} \approx \frac{x_{C;i,j+1}^\gamma - x_{C;i,j}^\gamma}{\Delta t}, \quad (2.149)$$

$$\frac{\partial^2 x_{C;i,j}^\gamma}{\partial s^2} \approx 2 \frac{x_{C;i+1,j}^\gamma \Delta s_{i-1} + x_{C;i-1,j}^\gamma \Delta s_i - x_{C;i,j}^\gamma (\Delta s_{i-1} + \Delta s_i)}{\Delta s_{i-1} \Delta s_i (\Delta s_{i-1} + \Delta s_i)}. \quad (2.150)$$

Die Umwandlungsroutine liefert damit in den Abständen des Zeitinkrements  $\Delta t$  die aktuelle Position der  $\gamma/\alpha$ -Grenzfläche, sowie das Kohlenstoffkonzentrationsprofil in der  $\gamma$ -Phase (Abb. 2.14). Zur Berechnung der dazu erforderlichen aktuellen Triebkraft  $\Delta f = \Delta f_{\text{chem}}$  nach Gl. (2.142) greift das Hauptprogramm auf zwei Unterrouinen zu, welche in Abhängigkeit der aktuellen Stahlzusammensetzung die chemischen Potenziale sämtlicher Komponenten in den beiden Phasen nach den Gln. (2.38) und (2.39) berechnen. Dazu ist es notwendig, den in Maple implementierten Quellcode (Anhang A.3) für die Berechnung der molaren Gibbsenergien nach den Gln. (2.72) und (2.73), in das Fortranprogramm zu übertragen.

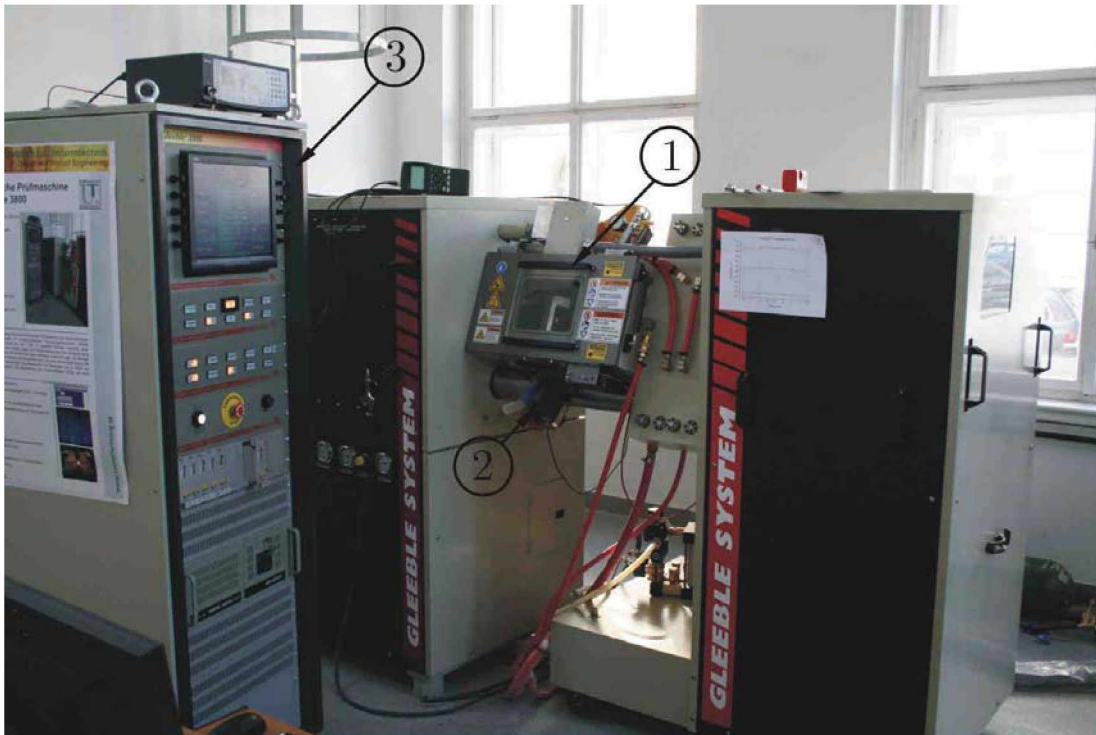
Die entwickelte Kinetikroutine kann nun als Simulationswerkzeug zur Berechnung der diffusiven  $\gamma/\alpha$ -Phasenumwandlung verwendet werden. Für eine konkrete Anwendung der entwickelten Routine erfolgt in Kap. 4 dieser Arbeit ein Vergleich zwischen dem experimentell ermittelten Umwandlungsverhalten des Stahls 10MnSi7 (Tabelle 3.1) und den Resultaten der Computersimulation.

### 3 Versuchsaufbau und experimentelle Durchführung

Die Dilatometerversuche werden mit der thermomechanischen Prüfmaschine Gleeble 3800 durchgeführt (Abb. 3.1). Mit dieser Anlage können Zug- und Druckversuche vorgenommen werden, wobei die Möglichkeit besteht, die evakuierten Proben auf Temperaturen bis zu 1700 °C aufzuheizen. Zur Aufheizung der Proben werden diese als elektrische Widerstände in einen Stromkreis gebracht. Es ist möglich durch ein Laser- und Dilatometermesssystem Längenänderungen aufzunehmen.

#### 3.1 Messprinzip

Mit dem Dilatometer bzw. Lasermesssystem kann die thermische Ausdehnung von Materialien gemessen werden. Zusätzlich können durch Phasenumwandlungen hervorgerufene Längenänderungen erfasst werden. Mittels eines Lasers, der sich an der Unterseite der Probenprüfkammer befindet, wird der aktuelle Durchmesser der Probe gemessen. Die Probe ist über Kupferklemmbanken eingespannt (Abb. 3.2). Die Temperatur der aufgeheizten Probe kann mit Hilfe zweier Thermoelemente bestimmt werden, welche genau in der Mitte der Probe angebracht sind.



**Abb. 3.1.** Überblicksdarstellung der thermomechanischen Prüfmaschine (Gleeble 3800) am Institut für Umformtechnik der Montanuniversität Leoben.

1 ... Probenkammer, 2 ... Lasermesssystem, 3 ... Steuereinheit

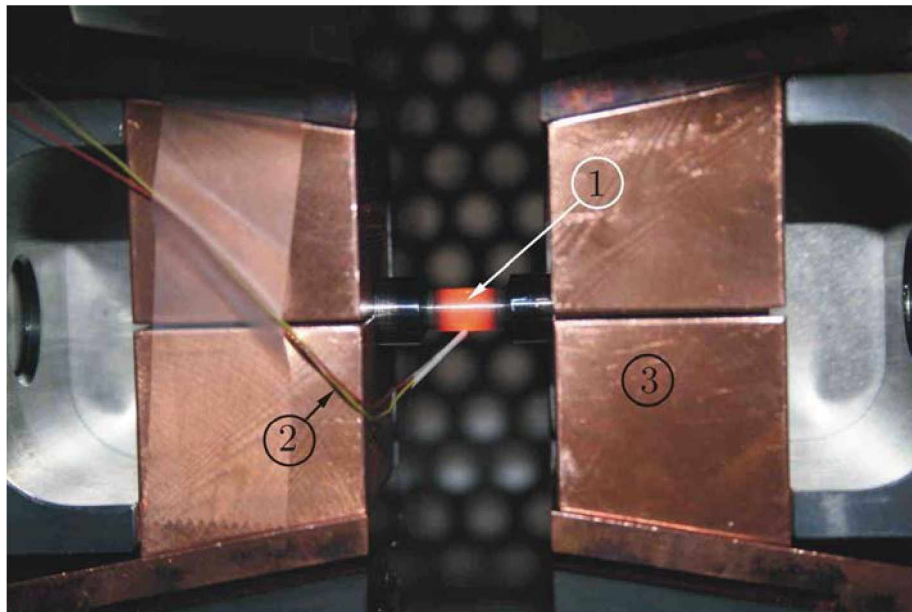


Abb. 3.2. Aufgeheizte Probe in der Messkammer mit zwei angeschweißten Thermoelementen.

- 1 ... Aufgeheizte Probe
- 2 ... Elektrische Zuführungen zu den an der Probe angebrachten Thermoelementen.
- 3 ... Kupferbacken

### 3.2 Durchführung der Messungen

Alle Dilatometerversuche werden an zwei Zylinderstauchproben derselben chemischen Zusammensetzung (Länge 12 cm, Durchmesser 18 mm) mit den Bezeichnungen P1 und P2 durchgeführt. Bei dem untersuchten Werkstoff handelt es sich um den Stahl 10MnSi7, dessen chemische Zusammensetzung vom Hersteller (voestalpine Austria Draht GmbH) in Masseprozent angegeben wurde. In der nachstehenden Tabelle 3.1 sind nun alle Legierungselemente des Stahles in Masseprozent ( $= w_i \cdot 100$ ) und die nach Gl. (2.3) umgerechneten Werte in Molprozent ( $= x_i \cdot 100$ ) angegeben. Darin bezeichnen  $x_i$ ,  $w_i$  und  $M_i$  den Molenbruch, den Massenbruch sowie das relative Atomgewicht der jeweiligen Komponente  $i$ .

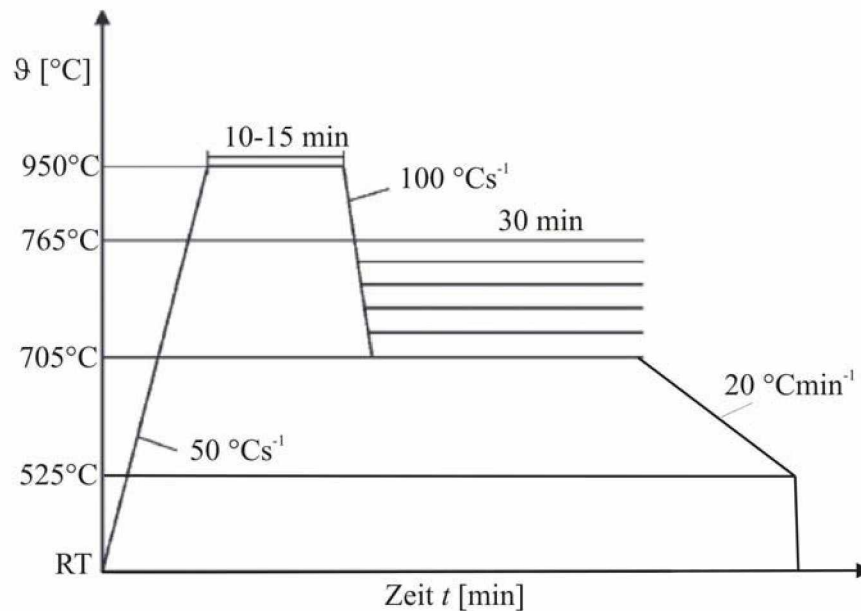
Tabelle 3.1. Chemische Zusammensetzung des Stahls 10MnSi7

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Al	Ti	V	Nb
$M_i$	12.01	54.94	28.09	30.97	32.07	52	58.69	26.98	47.88	50.94	92.91
$w_i \cdot 100$	0.091	1.622	1.01	0.0123	0.0072	0.03	0.02	0.029	0.04	0.005	0.003
$x_i \cdot 100$	0.4173	1.6259	1.9802	0.0219	0.0124	0.0318	0.0188	0.0592	0.0460	0.0054	0.0018



Der Zeit-Temperaturzyklus enthält für alle 3 Proben 6 Teilschritte (Abb. 3.3).

1. Aufheizen: Raumtemperatur (RT)  $\rightarrow$  Temperaturniveau 1 (TN1, 950 °C)/ Aufheizrate (AHR1): 50 K/s
2. Haltephase 1: Haltezeit 1 (HZ1) beträgt 10-15 min auf TN1 (950 °C, Austenitisierung)
3. Abkühlphase 1: 950 °C  $\rightarrow$  isothermes Temperaturniveau 2 (TN2, 705-765 °C)/ Abkühlrate: (AKR1) 100 K/s
4. Haltephase 2: Haltezeit 2 (HZ2) beträgt 30 min auf TN2 (isotherme  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung) bzw. kein TN2 (Korngrößenbestimmung (KG))
5. Abkühlphase 2: Isothermes TN2  $\rightarrow$  TN3 (525 °C)/Abkühlrate (AKR2): 20 K/min
6. Abkühlphase 3: TN3 (525 °C)  $\rightarrow$  Raumtemperatur, RT, (rasche Abkühlung)



**Abb. 3.3.** Schematische Darstellung des gefahrenen Zeit-Temperaturverlaufes der Proben P1 und P2.

Die Probe P1 wird ausschließlich bei 725°C thermisch hinsichtlich ihres Umwandlungsverhaltens geprüft. Probe P2 erfährt eine zyklische Beanspruchung bei sieben äquidistanten Temperaturen, wobei anzumerken ist, dass P1 und P2 ohne äußere mechanische Belastung untersucht werden. Der letzte Versuch der zyklisch beanspruchten Probe P2 dient der Korngrößenbestimmung, weshalb nach der Haltephase 1 (Austenitisierung) eine rasche Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt, was den Zweck hat, die ursprüngliche Austenitkorngröße bestimmen zu können. Das Schlibbild der ursprünglichen Austenitkörner, welche teilweise sehr deutlich von einem fei-

nen Ferritsaum umschlossen sind, ist in Abb. 3.4 dargestellt. Eine metallographische Auswertung (computergestützte Auswertung mittels einer Grauwertanalyse) ergibt, dass die mittlere Austenitkorngröße  $\bar{d}^\gamma$  ca.  $20\ \mu\text{m}$  beträgt. Die Prozessführung der einzelnen Proben ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst.



**Abb. 3.4.** Schlibbild der vereinzelt von einem Ferritsaum umschlossenen ursprünglichen Austenitkörner des untersuchten Stahls; der mittlere Korndurchmesser beträgt  $\bar{d}^\gamma \approx 20\ \mu\text{m}$ . Durch die rasche Abkühlung ist nahezu 100% Martensit entstanden.

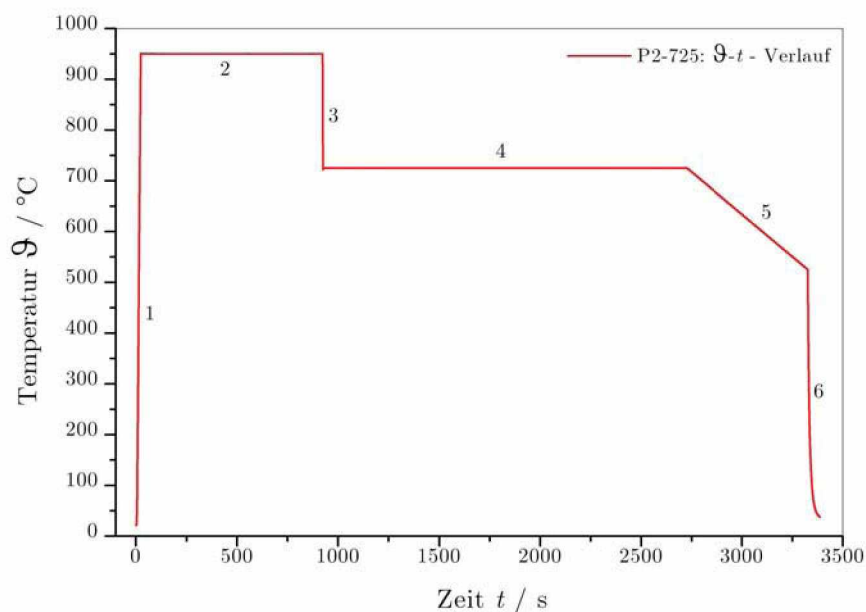
**Tabelle 3.2.** Details der Prozessführung für die Proben P1 und P2

Proben-Nr.	Start $\varnothing$ [mm]	AHR1 [K/s]	TN1 [°C]	HZ1 [min]	AKR1 [K/s]	TN2 [°C]	HZ2 [min]	AKR2 [K/min]	TN3 [°C]
P1-725	6.05	50	950	10	100	725	30	20	525
P2-705	6.03	50	950	10	100	705	30	20	525
P2-715	6.03	50	950	12	100	715	30	20	525
P2-725	6.02	50	950	15	100	725	30	20	525
P2-735	6.03	50	950	12	100	735	30	20	525
P2-745	6.02	50	950	15	100	745	30	20	525
P2-755	6.02	50	950	15	100	755	30	20	525
P2-765	6.02	50	950	15	100	765	30	20	525
P2-725/KG	6.02	50	950	15	100	-	-	-	-

## 4 Auswertung der durchgeführten Versuche

Das Austenit/Ferrit-Umwandlungsverhalten wird bei konstanten Temperaturen untersucht. Es werden Dilatationskurven (Lasersignal der Durchmesseränderung in Abhängigkeit der Prozessstemperatur) aufgenommen, aus denen der zeitliche Verlauf des Volumenanteils Ferrit bestimmt werden kann.

### 4.1 Auswertung der experimentell erfassten Dilatationskurven



**Abb. 4.1.** Darstellung der 6 Zyklen des Zeit-Temperaturverlaufes für die Probe P2-725.

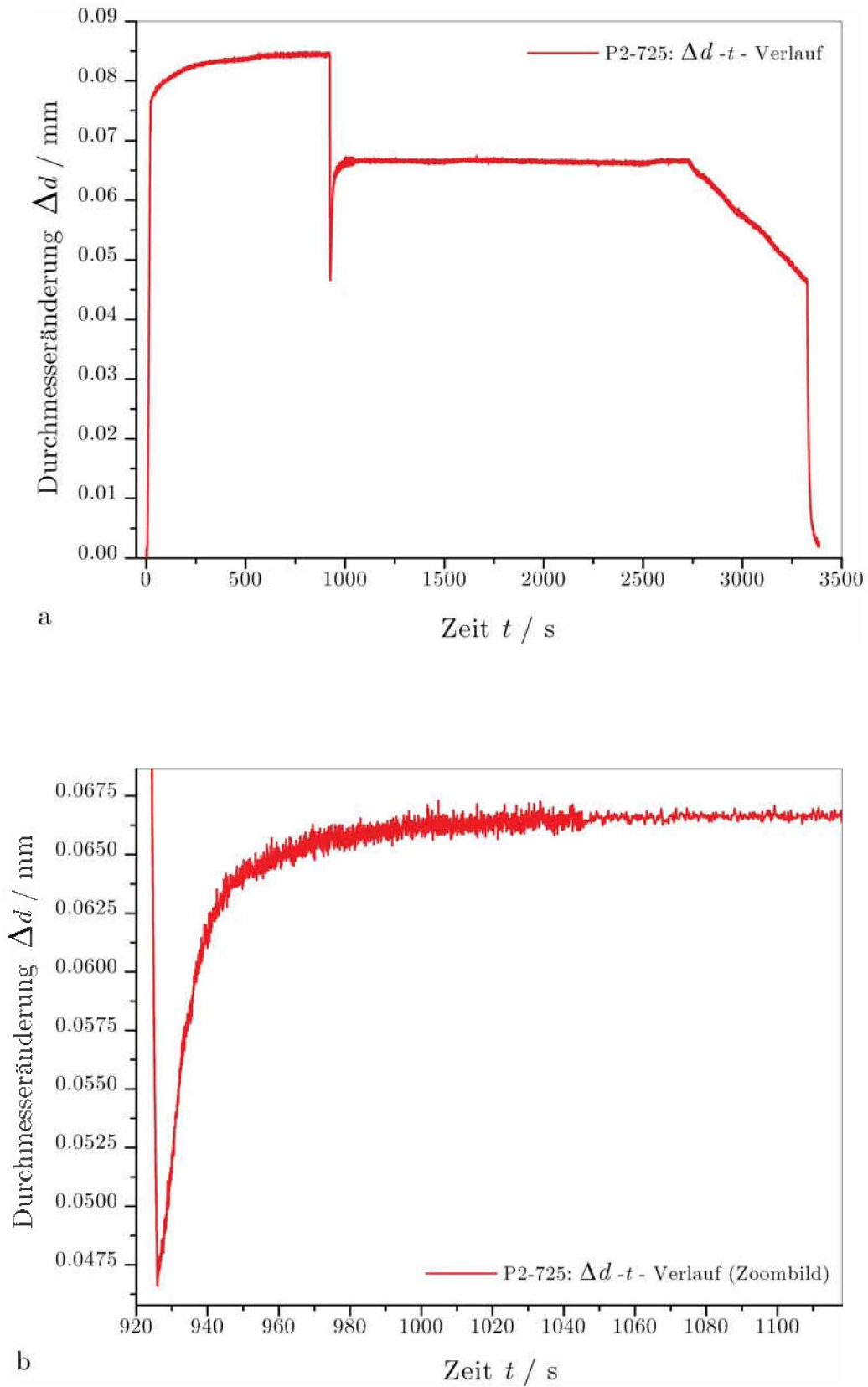
Am Beispiel der Probe P2-725 wird nun die Auswertung des erfassten Lasersignales beschrieben. Die Abb. 4.1 stellt den Temperatur-Zeitverlauf für die Probe P2-725 dar, wobei die zuvor beschriebenen 6 Teilschritte eingezeichnet sind. In Abb. 4.2a und Abb. 4.2b ist eine Gesamtdarstellung und ein Detailbild des Lasersignals als Funktion der Prozesszeit dargestellt. Aus dem Detailbild lässt sich erkennen, dass die Durchmesseränderung nach ca. 100 s einen Plateauwert erreicht, was bedeutet, dass die Phasenumwandlung in der Haltephase 2 zu diesem Zeitpunkt schon abgeschlossen ist. Abb. 4.3b stellt wieder einen Detailausschnitt des in Abb. 4.3a veranschaulichten Lasersignals als Funktion der Temperatur dar. Die Auswertung zur Bestimmung des

umgewandelten Ferritanteils lässt sich nach Abb. 4.3b in folgende Teilschritte aufspalten:

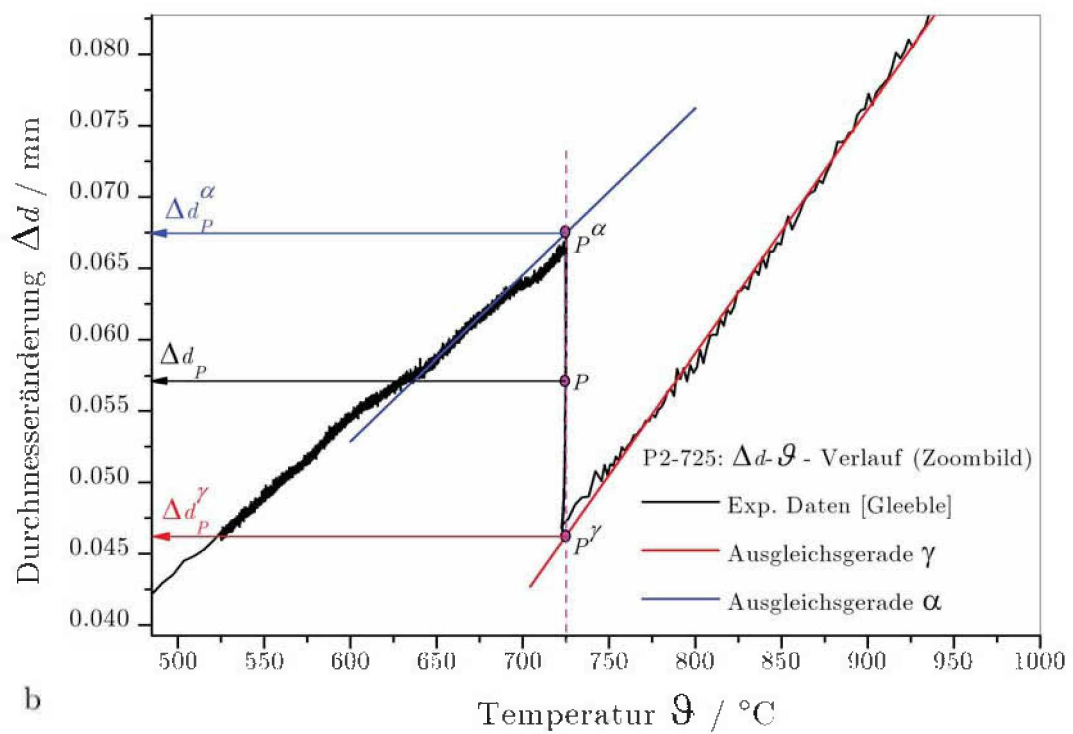
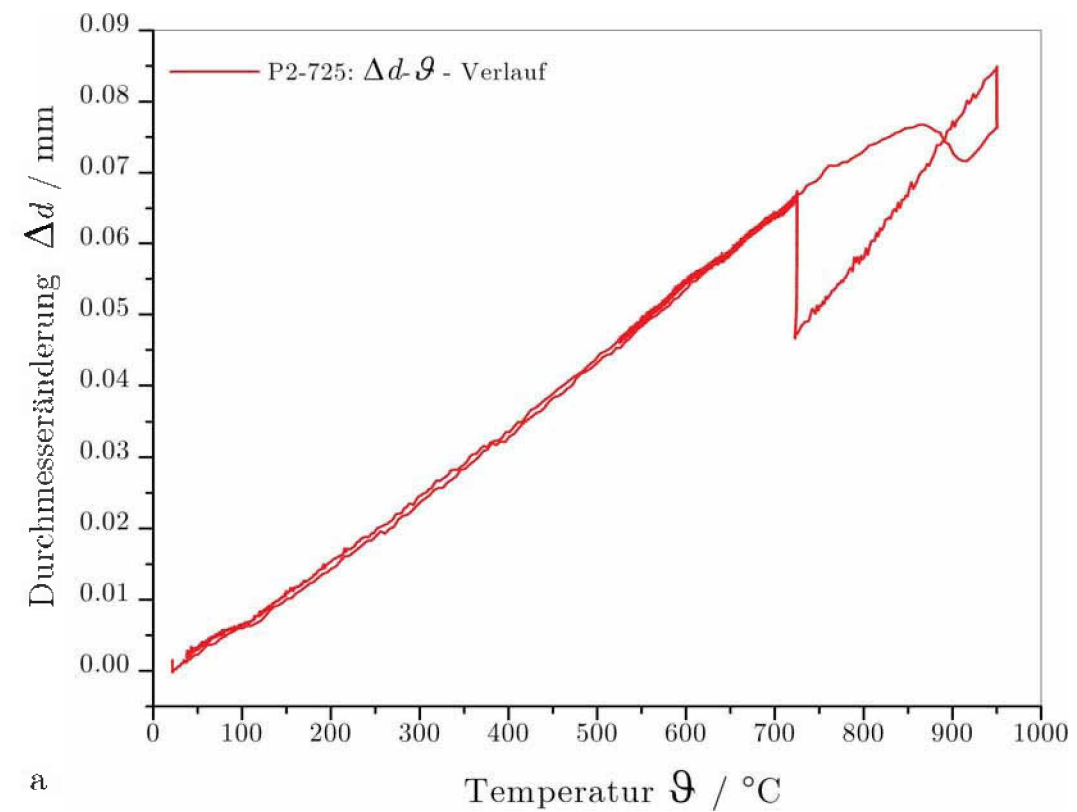
1. Bestimmung der Gleichungen der Ausgleichsgeraden im  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Gebiet.
2. Berechnung der dem Datenpunkt  $P$  zugeordneten Werte der Durchmesseränderung im  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Gebiet ( $\Delta d_p^\alpha$  und  $\Delta d_p^\gamma$ ) durch Auswertung der nach Schritt 1 ermittelten Funktionsgleichungen für die Prozesstemperatur  $\vartheta_p$  des Datenpunktes  $P$ .
3. Berechnung des Volumenanteils Ferrit zum Zeitpunkt  $t_p$ , welcher nach Abb. 4.1 und Abb. 4.2b eine umkehrbar eindeutige Zuordnung zur Prozesstemperatur  $\vartheta_p$  aufweist. Die Berechnung erfolgt nach

$$\xi_p^\alpha(t) = \frac{\Delta d_p - \Delta d_p^\gamma}{\Delta d_p^\alpha - \Delta d_p^\gamma}. \quad (4.1)$$

Für den Teilschritt 1 der Auswertung ist wichtig, dass der zu verwendende Datenbereich für die Berechnung der Regressionsgeraden im  $\alpha$ -Gebiet zwischen 650 °C und 700 °C (linearer Bereich in Abb. 4.3b) liegen sollte, da zu Beginn der Abkühlphase 2 (zwischen TN2 und ca. 700 °C) der noch nicht umgewandelte Austenit in Ferrit umwandelt. Unterhalb von ca. 640 °C erfolgt eine weitere Phasenumwandlung (bainitische Umwandlung), deren Datenpunkte für die Berechnung der Ausgleichsgeraden im  $\alpha$ -Gebiet nicht verwendet werden dürfen, da sonst die Auswertung und die anschließende Berechnung der Volumenfraktion Ferrit nach Gl. (4.1) verfälscht wäre. Die Steigung der Ausgleichsgeraden im  $\alpha$ -Gebiet reagiert sehr sensibel auf den verwendeten Datenbereich, weshalb hier besonders darauf zu achten ist, jenen Datenbereich zu verwenden, welcher einen eindeutig linearen Trend ohne Umwandlung zeigt. Dies ist bei allen Auswertungen für den Bereich zwischen 650 °C und 700 °C der Fall. Es ist auch wichtig anzumerken, dass für eine präzisere Bestimmung des Volumenanteils Ferrit der Restaustenitgehalt, welcher bei derartigen Stahlzusammensetzungen zumindest in kleinen Mengen vorhanden ist, mittels einer Magnetjochmethode [4.1] bestimmt werden müsste. Eine derartige Messung ist in dieser Arbeit nicht erfolgt, hätte jedoch zur Konsequenz, dass die Regressionsgeraden des Ferrits bei gleichem Steigungswert nach oben zu verschieben wären (der Ordinatenabschnitt nimmt zu). Als Folge dieser Verschiebung der Ausgleichsgeraden im  $\alpha$ -Gebiet liefert dann Gl. (4.1) einen etwas niedrigeren Plateauwert der Umwandlungsfraction des Ferrits  $\xi_p^\alpha(t)$ .



**Abb. 4.2.** Lasersignal (Durchmesseränderung) als Funktion der Zeit. **a** Darstellung des Gesamtverlaufes der 6 Glühabschnitte. **b** Vergrößerter Bereich der isothermen Haltephase 2 zur Veranschaulichung des Umwandlungsverhaltens.



**Abb. 4.3.** Lasersignal als Funktion der Prozesstemperatur. **a** Gesamtdarstellung der 6 Glühabschnitte. **b** Vergrößerte Abbildung für die Erklärung der Berechnung der Umwandlungsfraction Ferrit.

## 4.2 Resultat der experimentellen Auswertung

In Abb. 4.4 wird das nach Gl. (4.1) ausgewertete Dilatometersignal für die Probe P2-725 dargestellt. Hierin ist die Umwandlungsfraction Ferrit in Abhängigkeit der Prozesszeit aufgetragen. Es ist klar ersichtlich, dass der Ferritanteil nach ca. 100 s einen Plateauwert annimmt.

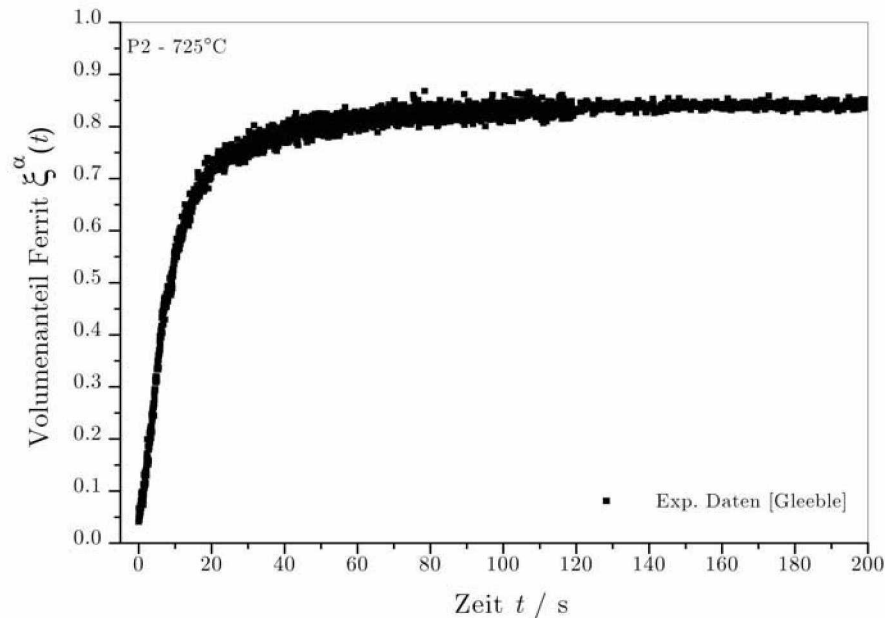


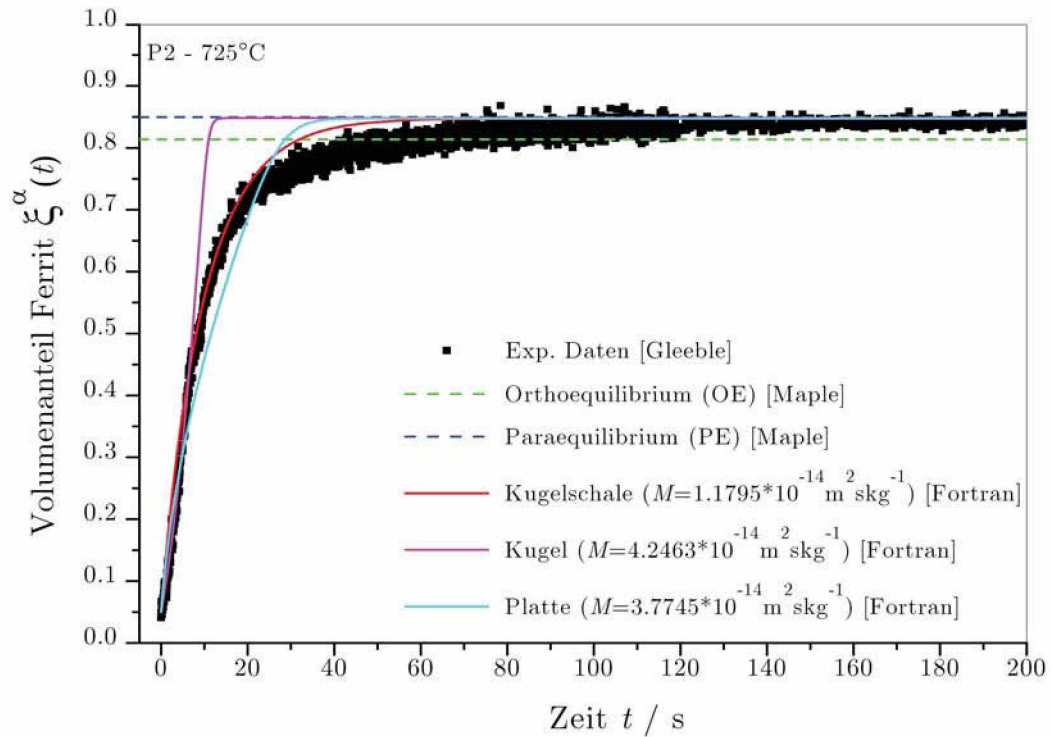
Abb. 4.4. Auswertung des aufgenommenen Dilatometersignals am Beispiel der Probe P2-725.

## 4.3 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

Der nach Abb. 4.4 aus den experimentellen Daten ermittelte Volumenanteil an Ferrit wird in Abb. 4.5 mit den Resultaten der Kinetikroutine verglichen. Dabei sollen die Erläuterungen für die Probe P2-725 wieder repräsentativ für alle anderen Proben gelten. Die grün und blau strichlierten Linien geben die Gleichgewichtswerte des Orthoequilibriums (OE) und des Paraequilibriums (PE) für den Stahl bei 725 °C an, welche den Berechnungen aus Kap. 2 zu entnehmen sind (überprüfbar durch Anwendung des Hebelgesetzes in den in Abb. 2.5a und Abb. 2.7a dargestellten Phasendiagrammen). Das OE wird erhalten, indem das nichtlineare Gleichungssystem zur Berechnung der Phasengleichgewichts (System (2.94)) unter der Berücksichtigung der Massenbilanzen für die Komponenten (Mn, Si und C) bei einer Temperatur von 725 °C gelöst wird. Unter der Bedingung des lokalen Gleichgewichtes für die interstitiel-

len Komponenten und unter den Randbedingungen, dass die Verhältnisse der substitutionellen Komponenten in beiden Phasen komponentenweise gleich sein müssen, erhält man bei verschwindender Triebkraft das PE (System (2.95)). Die Potenzialsprünge der substitutionellen Komponenten können im Gegensatz zu der Situation im OE alle unterschiedlich sein. Für die in den Proben P1 und P2 untersuchten Halte-temperaturen liegt die Umwandlungsfraction Ferrit im PE etwas über der des OE. Ein genauer Vergleich zwischen PE und OE ergibt, dass bei der gegebenen Stahlzusammensetzung erst bei höheren Temperaturen die OE-Linie über der PE-Linie liegt (Abschn. 2.1.6). Mittels der Kinetikroutine wird unter der Randbedingung immobil substitutioneller Komponenten (Mn und Si) das diffusive Umverteilungsverhalten des interstitiell gelösten Kohlenstoffs im Austenit berechnet. Die Diffusion des Kohlenstoffs im Ferrit wird dabei vernachlässigt. Mit Hilfe der Routine kann für verschiedene 1-dimensionale Austenit/Ferritanordnungen der wachsenden  $\alpha$ -Phase das Umwandlungsverhalten berechnet werden, wobei die Kohlenstoffkonzentration im Austenit erst am Ende der diffusiven Phasenumwandlung der PE-Gleichgewichtskonzentration entspricht. In Abb. 4.5 ist klar ersichtlich, dass die experimentellen Daten nach ca. 100 s einen Plateauwert des umgewandelten Ferritanteils erreichen, was bedeutet, dass während der isothermen Haltephase keine weitere Umwandlung erfolgt. In der Kinetikroutine werden drei unterschiedliche Geometrien (Kugel nach außen, Platten nach innen sowie Kugelschale nach innen) hinsichtlich des Umwandlungsverhaltens untersucht. Das Wachsen des Ferrits ausgehend von einem geschlossenen Saum um das Austenitkorn ( $\bar{d}^\gamma \approx 20 \mu\text{m}$ ) in Form einer nach innen fortschreitenden Kugelschale wird als die geeignete Wachstumsmorphologie erkannt. Durch der Annahme des geschlossenen Ferritsaums um das Austenitkorn, welche durch das Schliffbild nach Abb. 3.4 zumindest teilweise bestätigt wird, erfolgt die Berechnung der Umwandlung mit einem anfänglichen Volumenanteil Ferrit von 5% (Abb. 4.5). Die Simulationsrechnungen stimmen hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes der Volumenfraction Ferrit mit den ausgewerteten experimentellen Daten befriedigend überein, was darauf schließen lässt, dass das anfängliche Umwandlungsverhalten im Werkstoff mit guter Näherung unter der Nebenbedingung des PE erfolgt. Aufgrund des stark streuenden Dilatometersignals ist eine eindeutige Aussage, ob nach längerer Umwandlungszeit das PE oder das OE erreicht wird, nicht möglich.





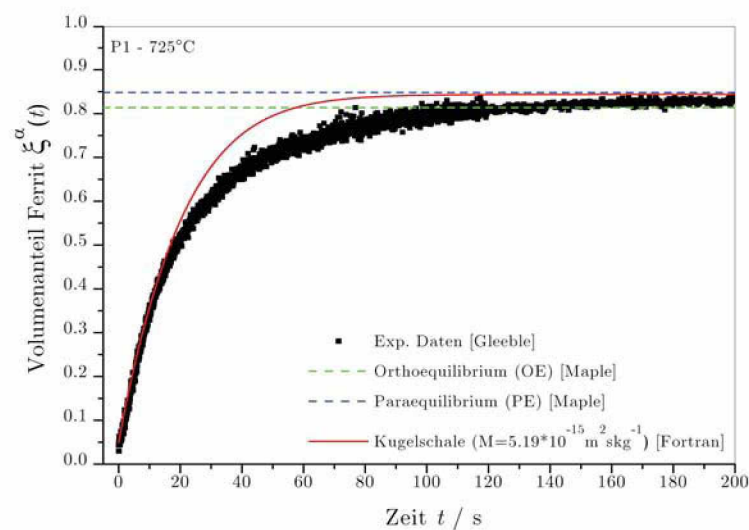
**Abb. 4.5.** Vergleichende Darstellung der Simulationsrechnung mit unterschiedlichen Wachstumsmorphologien der entstehenden  $\alpha$ -Phase für die Probe P2-725.

In Kap. 5 dieser Arbeit sind alle mit den Simulationsrechnungen verglichenen Versuchsergebnisse der Proben P1 und P2 dargestellt (Abschn. 5.1). Eine detaillierte Diskussion der erhaltenen Resultate erfolgt im Anschluss in den Abschnitten 5.2 und 5.3 dieser Diplomarbeit.

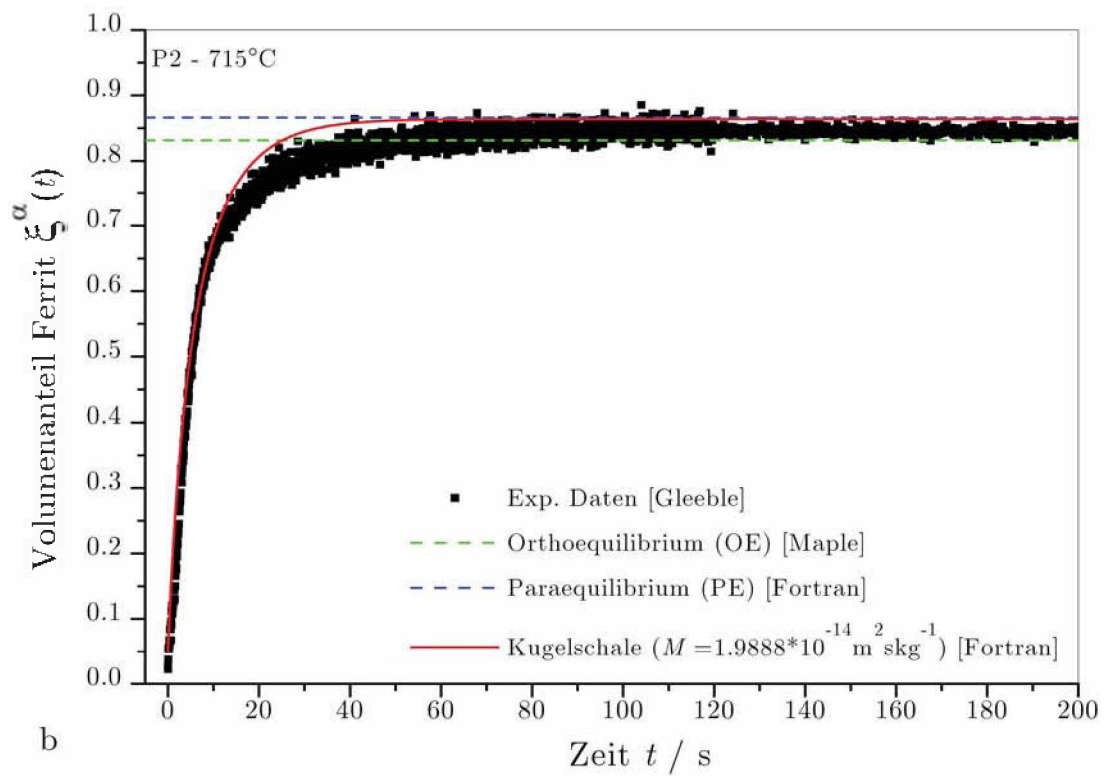
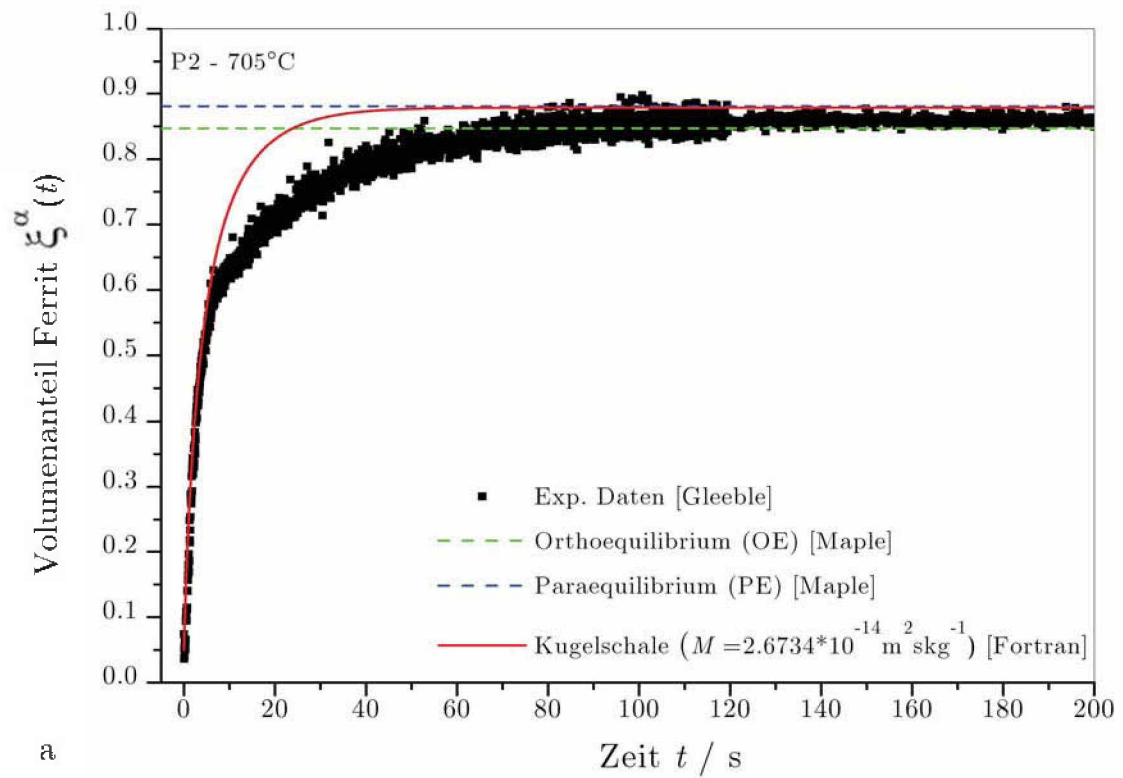
## 5 Diskussion der Ergebnisse aus Experiment und Simulation

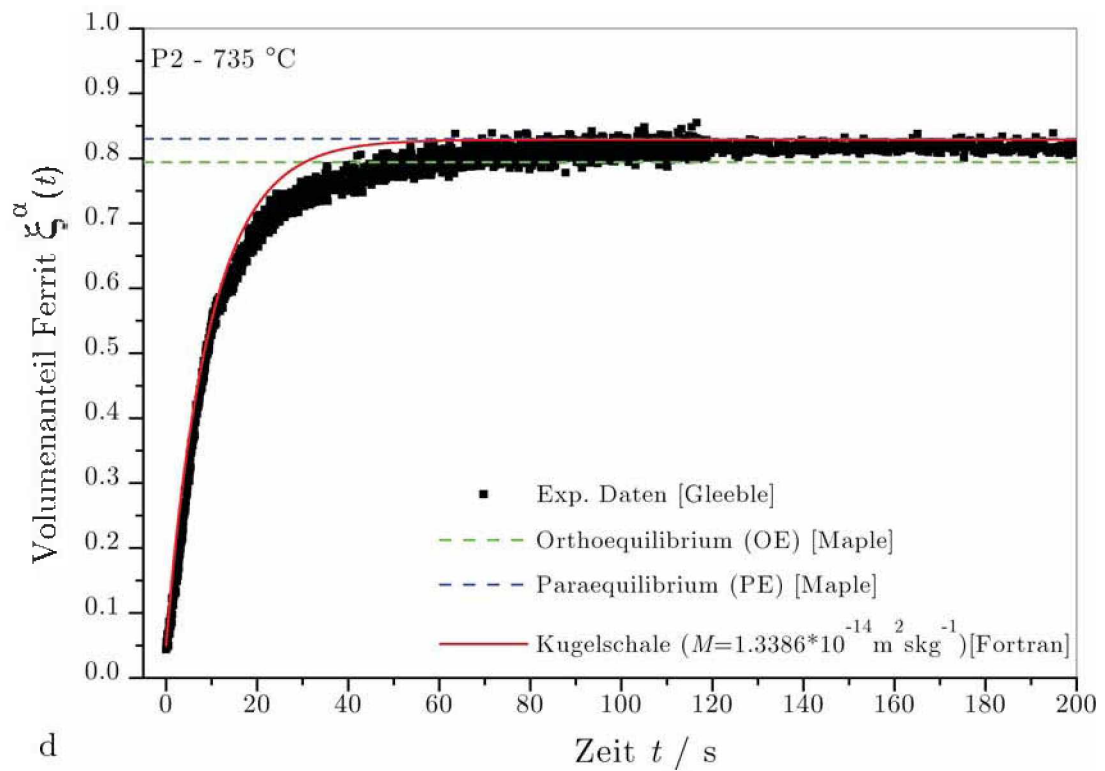
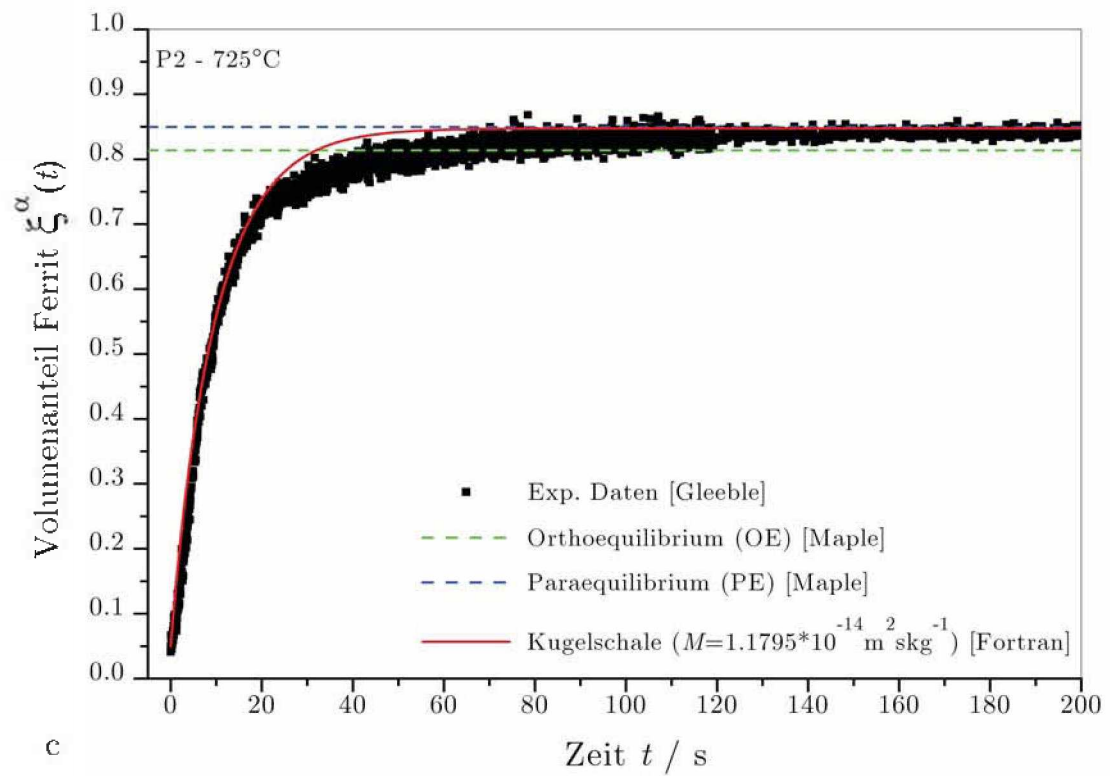
### 5.1 Experimentalbefund im Vergleich mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen

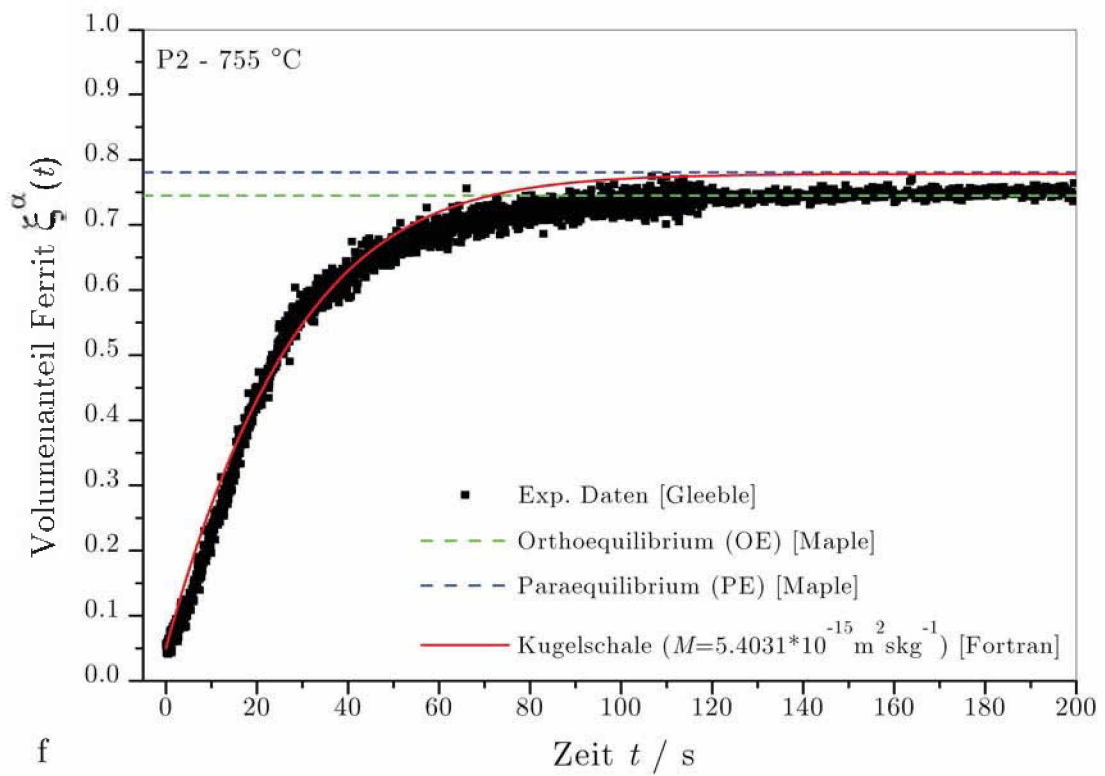
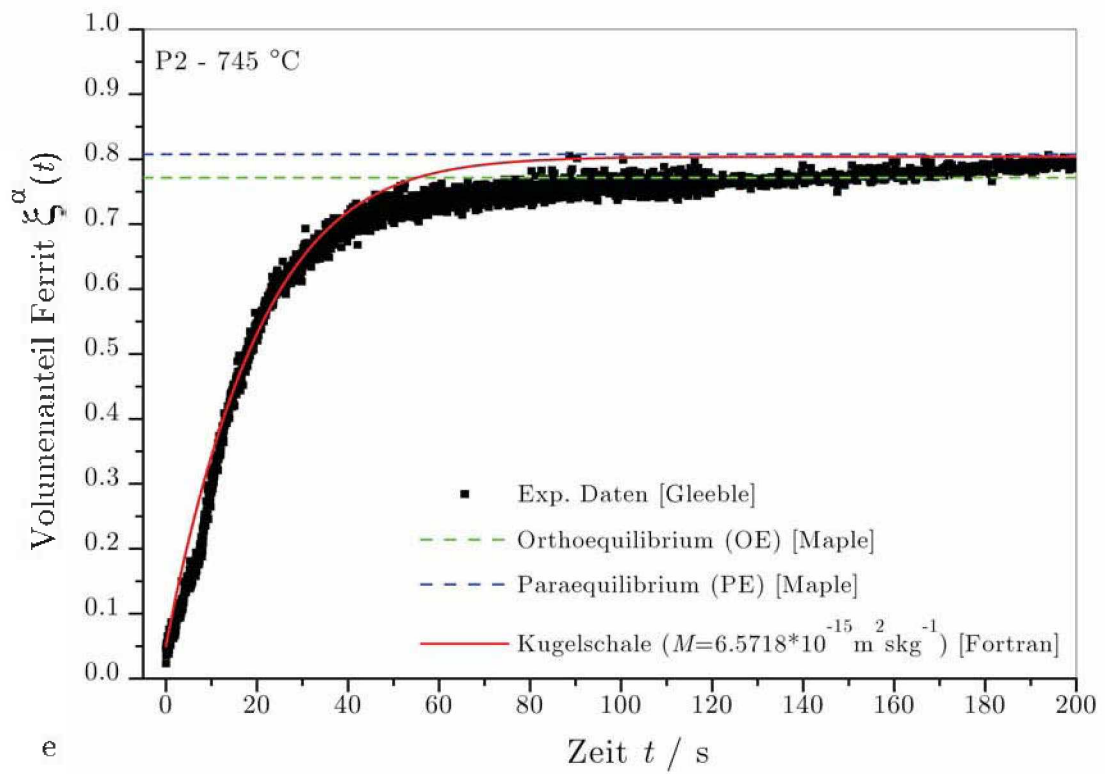
Der Vergleich der Resultate aus Experiment und Simulation (Abb. 5.1 und Abb. 5.2a-g) lässt den Schluss zu, dass die  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung im betrachteten Temperaturbereich (705 °C bis 765 °C) sehr gut mit Hilfe der Umwandlungsroutine beschreibbar ist, wenn als Wachstumsgeometrie eine nach innen fortschreitende Kugelschale gewählt wird. Der umgewandelte Volumenanteil Ferrit erreicht bei der Probe P1-725 nach ca. 180 s einen Plateauwert (Abb. 5.1). Bei der zyklisch wärmebehandelten Probe P2 wird dieser Plateauwert für die Haltetemperaturen im Bereich von 705 °C bis 755 °C schon nach ca. 100 s erreicht. Ein längeres Umwandlungsverhalten (ca. 200 s) zeigt die Probe P2-765 (Abb. 5.2g), was auch zu erwarten ist, da die Triebkraft für die Umwandlung bei niedriger Unterkühlung (hohe Haltetemperatur) kleiner ist als bei hoher Unterkühlung (niedrige Haltetemperatur) und daher die Grenzflächengeschwindigkeit  $v(t)$  nach Gl. (2.140) mit zunehmender Temperatur abnehmen muss (die effektiven Mobilitätswerte sinken ebenfalls, siehe Abb. 5.2a-g). Die Probe P1-725 (Abb. 5.1) zeigt im Vergleich mit der Probe P2-725 (Abb. 5.2c) ein wesentlich langsames Umwandlungsverhalten, obwohl beide Proben bei 725 °C isotherm umwandeln. Dies ist am ehesten dadurch zu verstehen, dass die chemische Zusammensetzung der untersuchten Stahlproben gewissen Schwankungen unterliegt und daher nicht als vollkommen homogen aufgefasst werden kann.

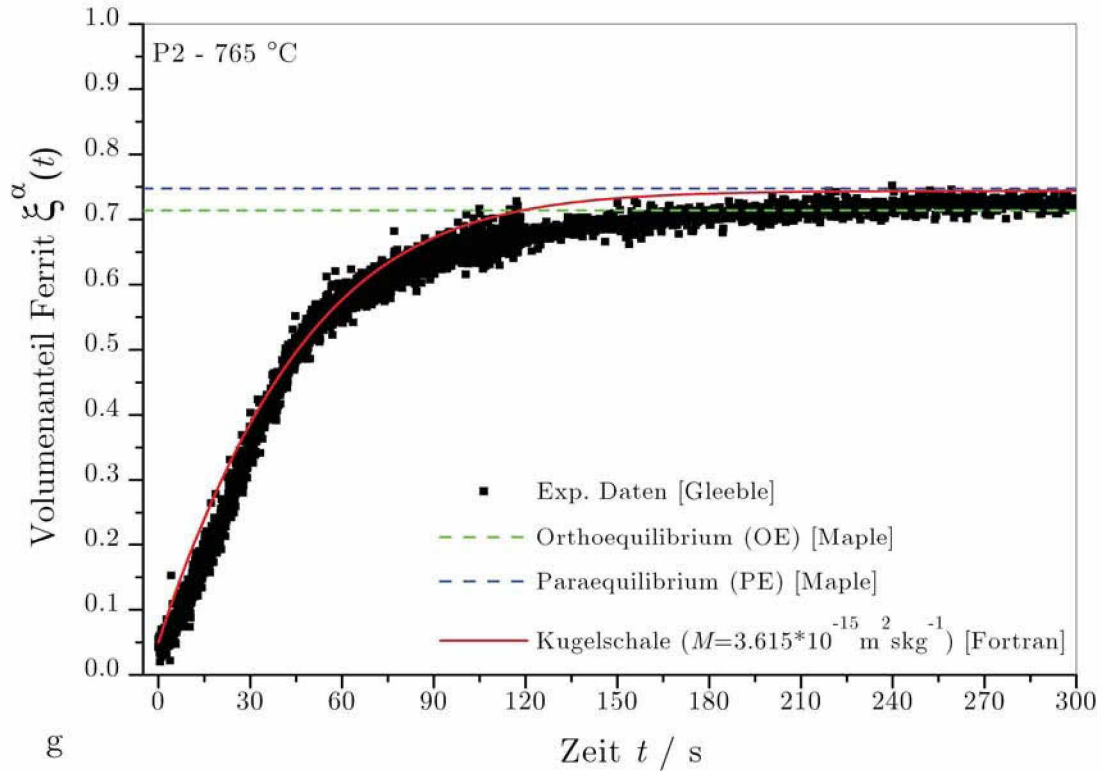


**Abb. 5.1.** Vergleichende Darstellung der experimentellen Auswertung mit den Resultaten der Computersimulation für die Probe P1-725 bei einer Haltetemperatur von 725 °C.









**Abb. 5.2 a-g.** Vergleichende Darstellung der experimentellen Auswertung mit den Resultaten der Computersimulation für die Probe P2. Die Haltetemperaturen liegen zwischen 705 °C und 765 °C und die Intervallschritte betragen 10 °C. Für jede Haltetemperatur ist die dazugehörige OE- und PE-Linie eingezeichnet und die in der Routine berechneten effektiven Mobilitätswerte ( $M = M_{\text{eff}}$ ) für die verschiedenen Haltetemperaturen sind ebenfalls angegeben.

## 5.2 Betrachtungen hinsichtlich intrinsischer und effektiver Mobilität

Die in den Umwandlungsdiagrammen angegebenen effektiven Mobilitätswerte  $M_{\text{eff}}$  (Abschn. 5.1) werden nach Gl. (5.1) berechnet und mit der intrinsischen Mobilität  $M_{\text{int}}$  verglichen.

$$M_{\text{eff}} = M_{0,\text{eff}} \cdot e^{-\frac{Q_M}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad M_{\text{int}} = M_{0,\text{int}} \cdot e^{-\frac{Q_M}{RT}}. \quad (5.1)$$

Hierin bezeichnet  $M_{0,\text{eff}}$  den präexponentiellen Faktor der effektiven Mobilität (dies ist der einzige Anpassungsparameter der Kinetikroutine) und  $Q_M = 140$  kJ/mol ist die Aktivierungsenergie für die Mobilität der Phasengrenzfläche (PGF). In Gl. (5.1)

bezeichnet  $M_{\text{int}}$  die intrinsische Mobilität der PGF und  $M_{0,\text{int}}$  ist deren präexponentieller Faktor, der nach [5.1] mit  $\log\left[M_{0,\text{int}}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})\right] = -3.7 \pm 0.5$  abgeschätzt wird. Sowohl die intrinsischen als auch die effektiven Mobilitätswerte sind in Tabelle 5.1 für sämtliche Haltetemperaturen der Proben P1 und P2 vergleichend gegenübergestellt. Das Konzept der effektiven Mobilität beruht auf der Annahme, dass während der Grenzflächenbewegung zwei gekoppelte dissipative Prozesse an der PGF stattfinden:

1. Gitterumbau der das Kristallgitter aufbauenden Atome (Fe und immobile substitutionelle Komponenten) vom kfz in das krz Gitter gleichbedeutend mit der Grenzflächenbewegung ( $\dot{Q}_{\text{mig}}$ ).
2. Segregation der gelösten Atome (C und mobile substitutionelle Komponenten) an die PGF und Bewegung dieser Atome mit der Grenzfläche (solute segregation und solute drag-Effekt,  $\dot{Q}_{\text{sd}}$ ).

In einer Arbeit von Svoboda et al. [5.2] wird die Annahme gemacht, dass die Abnahme der Gibbsenergie des Systems ausschließlich durch die dissipativen Prozesse 1 und 2 bewirkt wird. Die gesamte Dissipation pro  $\text{m}^2$  Grenzfläche ( $\dot{Q} = v \cdot \Delta p$  [ $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2} = \text{Wm}^{-2}$ ]) ist das Produkt der Grenzflächengeschwindigkeit mit dem resultierenden Druck ( $\Delta p = \Delta f / V_{\text{m}}$  [ $\text{Nm}^{-2}$ ]) der Umwandlung.  $\dot{Q}$  setzt sich aus den zuvor beschriebenen zwei dissipativen Prozessen ( $\dot{Q}_{\text{mig}}$  und  $\dot{Q}_{\text{sd}}$ ) zusammen und lautet unter Verwendung der Gl. (2.140):

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{mig}} + \dot{Q}_{\text{sd}} \Leftrightarrow v\Delta p = v\Delta p_{\text{int}} + \dot{Q}_{\text{sd}} \Leftrightarrow v\frac{\Delta f}{V_{\text{m}}} = v\frac{\Delta f_{\text{int}}}{V_{\text{m}}} + \dot{Q}_{\text{sd}} \Leftrightarrow \frac{v^2}{M_{\text{eff}}} = \frac{v^2}{M_{\text{int}}} + \dot{Q}_{\text{sd}} \quad (5.2)$$

Löst man Gl. (5.2) nach  $M_{\text{eff}}$  auf, so erhält man:

$$M_{\text{eff}} = \left[ \frac{1}{M_{\text{int}}} + \frac{\dot{Q}_{\text{sd}}}{v^2} \right]^{-1}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{M_{\text{eff}}} = \frac{1}{M_{\text{int}}} + \frac{\dot{Q}_{\text{sd}}}{v^2}. \quad (5.3)$$

Aus Gl. (5.3) erkennt man sehr gut, dass die effektive Mobilität nur im Spezialfall vernachlässigbarer Diffusion in der PGF ( $\dot{Q}_{\text{sd}} = 0$ ) mit der intrinsischen Mobilität übereinstimmt. Der Reziprokwert der effektiven Mobilität nach Gl. (5.3) kann als resultierender Reibungsterm für die bewegte PGF aufgefasst werden. Dividiert man

Gl. (5.2) durch  $v$ , so kann aus der erhaltenen Gleichung der Druck zufolge des solute drag-Effektes ( $\Delta p_{sd} = \dot{Q}_{sd} / v$ ) berechnet werden [5.3].

$$\Delta p_{sd} = \Delta p - \Delta p_{int} = v \left( \frac{1}{M_{eff}} - \frac{1}{M_{int}} \right) = \Delta p \left( 1 - \frac{M_{eff}}{M_{int}} \right). \quad (5.4)$$

Dividiert man Gl. (5.4) durch  $\Delta p$ , so wird der relative Anteil des solute drag-Effektes (Prozess 2) am gesamten dissipativen Umwandlungsprozess berechnet und man erhält mit dem Zusammenhang  $\Delta p_{sd} = \Delta f_{sd} / V_m$ :

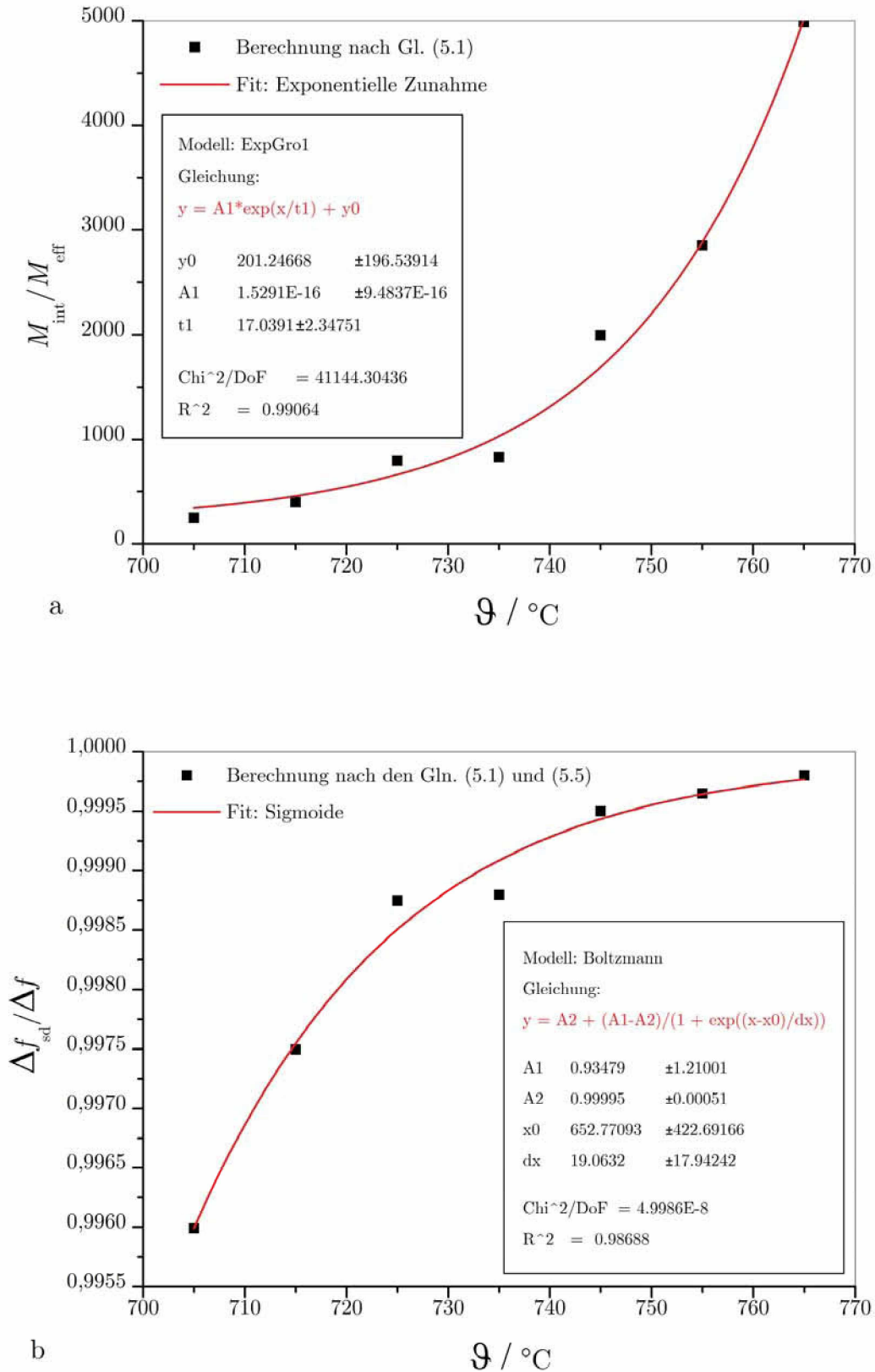
$$\frac{\Delta p_{sd}}{\Delta p} = \frac{\Delta f_{sd}}{\Delta f} = 1 - \frac{M_{eff}}{M_{int}}. \quad (5.5)$$

In Abb. 5.3a ist das Verhältnis der für die Probe P2 berechneten Mobilitätswerte ( $M_{int} / M_{eff}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. In Abb. 5.3b ist das nach Gl. (5.5) berechnete Druck- bzw. Triebkraftverhältnis ( $\Delta f_{sd} / \Delta f$ ) für die Probe P2 in Abhängigkeit der Temperatur angegeben. Da das Triebkraftverhältnis für alle Temperaturen sehr nahe bei 1 liegt, ist der Prozess 2 (Diffusionsprozesse in der Grenzfläche) der dominierende dissipative Prozess. Der Anstieg des Mobilitätsverhältnisses ( $M_{int} / M_{eff}$ ) nach Abb. 5.3a mit zunehmender Temperatur muss einen Anstieg von ( $\Delta f_{sd} / \Delta f$ ) bewirken, da nach Gl. (5.5) der Kehrwert des Mobilitätsverhältnisses ( $M_{eff} / M_{int}$ ) mit steigender Temperatur abnimmt. Somit wird der solute drag-Effekt noch zusätzlich mit steigender Haltetemperatur bedeutsamer.

**Tabelle 5.1.** Vergleich zwischen effektiver und intrinsischer Mobilität nach Gl. (5.1) und Berechnung von  $\Delta f_{sd} / \Delta f$  nach Gl. (5.5)

Probe	TN2 / °C	$M_{0,eff} / \text{m}^2\text{skg}^{-1}$	$M_{eff} / \text{m}^2\text{skg}^{-1}$	$M_{int} / \text{m}^2\text{skg}^{-1}$	$M_{int} / M_{eff}$	$\Delta f_{sd} / \Delta f$
P1	725	$1.10 \cdot 10^7$	$5.1900 \cdot 10^{15}$	$9.4140 \cdot 10^{12}$	$1.8139 \cdot 10^3$	$9.9945 \cdot 10^{-1}$
P2	705	$8.00 \cdot 10^7$	$2.6734 \cdot 10^{14}$	$6.6677 \cdot 10^{12}$	$2.4941 \cdot 10^2$	$9.9599 \cdot 10^{-1}$
P2	715	$5.00 \cdot 10^7$	$1.9888 \cdot 10^{14}$	$7.9366 \cdot 10^{12}$	$3.9906 \cdot 10^2$	$9.9749 \cdot 10^{-1}$
P2	725	$2.50 \cdot 10^7$	$1.1795 \cdot 10^{14}$	$9.4140 \cdot 10^{12}$	$7.9813 \cdot 10^2$	$9.9875 \cdot 10^{-1}$
P2	735	$2.40 \cdot 10^7$	$1.3386 \cdot 10^{14}$	$1.1129 \cdot 10^{11}$	$8.3139 \cdot 10^2$	$9.9880 \cdot 10^{-1}$
P2	745	$1.00 \cdot 10^7$	$6.5718 \cdot 10^{15}$	$1.3112 \cdot 10^{11}$	$1.9952 \cdot 10^3$	$9.9950 \cdot 10^{-1}$
P2	755	$7.00 \cdot 10^8$	$5.4031 \cdot 10^{15}$	$1.5401 \cdot 10^{11}$	$2.8504 \cdot 10^3$	$9.9965 \cdot 10^{-1}$
P2	765	$4.00 \cdot 10^8$	$3.6150 \cdot 10^{15}$	$1.8032 \cdot 10^{11}$	$4.9881 \cdot 10^3$	$9.9980 \cdot 10^{-1}$





**Abb. 5.3 a** Verhältnis der intrinsischen zur effektiven Mobilität in Abhängigkeit von der Haltetemperatur der Probe P2 mit eingezeichneter Fitfunktion. **b** Verhältnis des Triebkraftanteiles zufolge des solute drag-Effektes zur gesamten Triebkraft (intrinsischer Anteil und solute drag Anteil) in Abhängigkeit von der Haltetemperatur der Probe P2 mit eingezeichneter Fitfunktion.

### 5.3 Die effektive Mobilität in Zusammenhang mit der Péclet Zahl $Pe$

Die Abnahme der effektiven Mobilität mit zunehmender Temperatur kann durch die Zunahme diffusiver Prozesse der substitutionellen Elemente (Mn, Si) an der PGF qualitativ erklärt werden (solute drag-Effekt). Um einen quantitativen Ausdruck zur Erklärung dieses phänomenologischen Sachverhaltes zur Verfügung zu haben, muss man sich einer dimensionslosen Kennzahl der Strömungsmechanik (Péclet  $Pe$ ) bedienen, welche als normierte Geschwindigkeit  $v_n$  aufgefasst werden kann.  $Pe$  stellt ein Geschwindigkeitsverhältnis zwischen der Grenzflächenbewegung und der Beweglichkeit der diffundierenden Komponenten dar und gibt an, ob die Transformationskinetik von diffusiven Prozessen beeinflusst wird oder nicht.

- $Pe \gg 1$ : Die Diffusionsprozesse beeinflussen die PGF-Kinetik nicht.
- $Pe \approx 1$ : Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten sind in derselben Größenordnung wie die Geschwindigkeit der Grenzflächenbewegung. Die PGF-Kinetik wird stark beeinflusst.
- $Pe \ll 1$ : Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten sind viel größer als die Grenzflächengeschwindigkeit. Die Kinetik der PGF wird durch die Diffusion nur schwach beeinflusst.

In der Arbeit von Gamsjäger et al. [5.3] wird die Péclet-Zahl in Bezug auf die Gitterdiffusion (im  $\gamma$ -Fe) und die Grenzflächendiffusion (an der PGF  $\alpha/\gamma$ ) definiert. Mit  $i = \text{Mn, Si, C}$  folgt:

$$Pe_i^\gamma = v_{n,i}^\gamma = \frac{va}{D_i^\gamma}, \quad \text{bzw.} \quad Pe_i^{\text{PGF}} = v_{n,i}^{\text{PGF}} = \frac{v\delta}{D_i^{\text{PGF}}}, \quad \text{mit} \quad \frac{D_i^{\text{PGF}}}{\delta} \approx 10^2 \cdot \frac{D_i^\gamma}{a}. \quad (5.6)$$

$v = M_{\text{eff}} V_m^{-1} \Delta f$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]: Geschwindigkeit der bewegten PGF,

$\delta \approx 0.5$  nm: Halbe Dicke der PGF,

$a \approx 0.2$  nm: Abstand zwischen den nächsten Nachbaratomen.

Die für die Berechnung der Péclet-Zahlen notwendigen Diffusionskoeffizienten der Gitterdiffusion werden nach Gl. (5.7) berechnet, wobei die dafür benötigten Daten der Diffusionskonstanten  $D_{i,0}^\gamma$  und der Aktivierungsenergien  $Q_{D,i}^\gamma$  für die Diffusion der Komponenten im  $\gamma$ -Fe der Literatur entnommen werden [5.4]. Die Diffusionskoeffizienten (Diffusionsgeschwindigkeiten) an der PGF werden nach der angegebenen Beziehung in Gl. (5.6) abgeschätzt, weil genaue Daten hierfür kaum vorhanden sind. Die berechneten Diffusionskoeffizienten der Elemente Mn, Si und C sind in den Tabellen

5.2, 5.3 und 5.4 aufgelistet. Diese werden in die Kinetikroutine implementiert, wodurch eine zeitabhängige Berechnung der Péclet-Zahlen für die Volumen und die Grenzflächendiffusion erfolgt ist. Die erhaltenen Resultate für die verschiedenen Temperaturen der Probe P2 sind für alle drei Komponenten in Abb. 5.4a-c und in Abb. 5.5a-c veranschaulicht.

$$D_i^\gamma = D_{i,0}^\gamma \cdot e^{-\frac{Q_{D,i}^\gamma}{RT}} \quad \text{mit } i = \text{Mn, Si, C} \quad (5.7)$$

**Tabelle 5.2.** Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Mangan im Austenit nach Gl. (5.7)

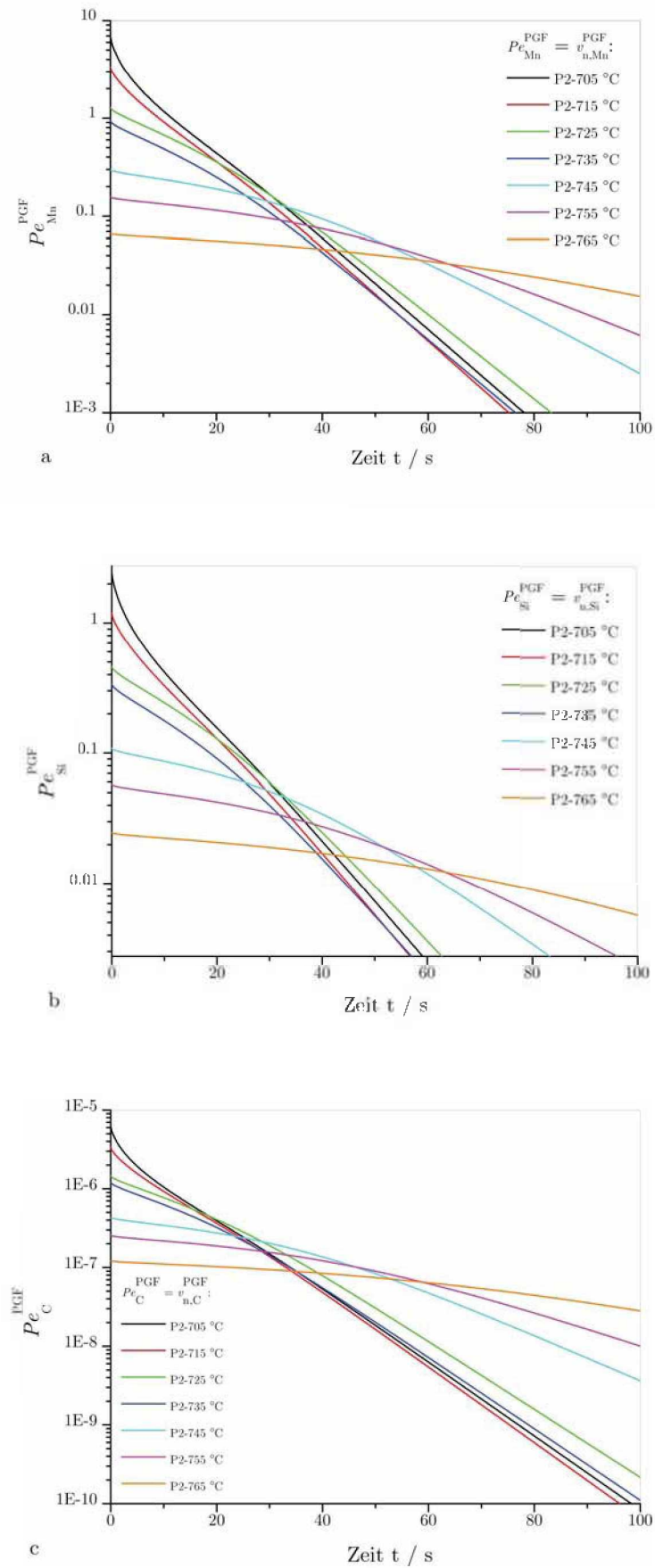
Probe	TN2 / °C	$Q_{D,\text{Mn}}^\gamma / \text{kJmol}^{-1}$	$D_{\text{Mn},0}^\gamma / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{Mn}}^\gamma / \text{m}^2\text{s}^{-1}$
P1	725	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$4.81495 \cdot 10^{-19}$
P2	705	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$2.60353 \cdot 10^{-19}$
P2	715	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$3.55164 \cdot 10^{-19}$
P2	725	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$4.81495 \cdot 10^{-19}$
P2	735	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$6.48834 \cdot 10^{-19}$
P2	745	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$8.69220 \cdot 10^{-19}$
P2	755	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1.15786 \cdot 10^{-18}$
P2	765	249.486	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1.53385 \cdot 10^{-18}$

**Tabelle 5.3.** Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Silizium im Austenit nach Gl. (5.7)

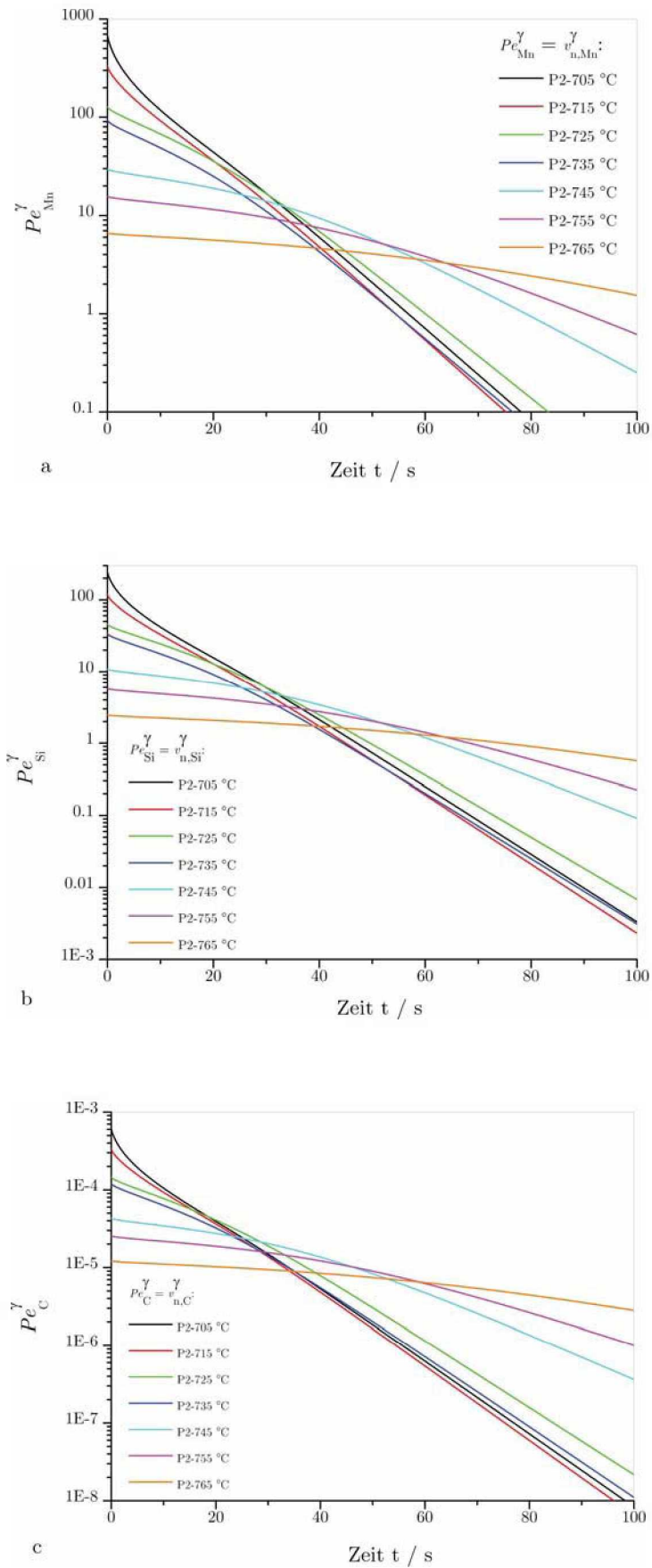
Probe	TN2 / °C	$Q_{D,\text{Si}}^\gamma / \text{kJmol}^{-1}$	$D_{\text{Si},0}^\gamma / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{Si}}^\gamma / \text{m}^2\text{s}^{-1}$
P1	725	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.33905 \cdot 10^{-18}$
P2	705	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$7.35713 \cdot 10^{-19}$
P2	715	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$9.95562 \cdot 10^{-19}$
P2	725	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.33905 \cdot 10^{-18}$
P2	735	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.79048 \cdot 10^{-18}$
P2	745	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$2.38048 \cdot 10^{-18}$
P2	755	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$3.14741 \cdot 10^{-18}$
P2	765	243	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$4.13908 \cdot 10^{-18}$

**Tabelle 5.4.** Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff im Austenit nach Gl. (5.7)

Probe	TN2 / °C	$Q_{D,\text{C}}^\gamma / \text{kJmol}^{-1}$	$D_{\text{C},0}^\gamma / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{C}}^\gamma / \text{m}^2\text{s}^{-1}$
P1	725	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$4.2160 \cdot 10^{-13}$
P2	705	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$2.9278 \cdot 10^{-13}$
P2	715	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$3.5199 \cdot 10^{-13}$
P2	725	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$4.2160 \cdot 10^{-13}$
P2	735	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$5.0318 \cdot 10^{-13}$
P2	745	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$5.9847 \cdot 10^{-13}$
P2	755	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$7.0939 \cdot 10^{-13}$
P2	765	148	$2.343 \cdot 10^{-5}$	$8.3813 \cdot 10^{-13}$



**Abb. 5.4. a-c.** Berechnung der Péclet-Zahlen für die Diffusion an der Phasengrenzfläche (PGF) der Komponenten Mn, Si und C im  $\gamma$ -Fe als Funktion der Umwandlungszeit  $t$ .



**Abb. 5.5. a-c.** Berechnung der Péclet-Zahlen für die Diffusion im Austenit ( $\gamma$ -Fe) der Komponenten Mn, Si und C als Funktion der Umwandlungszeit  $t$ .

## (a) Einfluss der substitutionellen Komponenten auf die Umwandlungskinetik

- Diffusionsprozesse in der PGF (Abb. 5.4a und Abb. 5.4b):

Die Péclet-Zahlen in der PGF werden abgeschätzt, in dem die Diffusionsgeschwindigkeiten  $D_i^{\text{PGF}} / \delta$  für die substitutionellen Komponenten  $i$ , um den Faktor 100 größer angenommen werden als die entsprechenden Diffusionsgeschwindigkeiten im Austenit  $D_i^\gamma / a$ , siehe Gl. (5.6). Die Funktionsgraphen der zeitabhängigen Péclet-Zahlen liegen bei Mn,  $Pe_{\text{Mn}}^{\text{PGF}}$ , sowie bei Si,  $Pe_{\text{Si}}^{\text{PGF}}$ , in den ersten Sekunden der Umwandlung bereits in der Nähe von 1. Die Geschwindigkeit der PGF ist also schon mit beginnender Phasenumwandlung im Bereich der Diffusionsgeschwindigkeit,  $D_i^{\text{PGF}} / \delta$  der substitutionellen Komponenten  $i$ . Der solute drag-Effekt spielt also für die Komponenten Mn und Si für die gesamte Umwandlung eine Rolle, und wird mit Hilfe einer effektiven Grenzflächenmobilität berücksichtigt.

- Diffusionsprozesse in der Ausgangsphase  $\gamma$  (Abb. 5.5a und Abb. 5.5b):

Bei den tieferen Temperaturen (705 °C – 735 °C) liegen die Péclet-Zahlen zu Beginn der Umwandlung weit über 1. Während der Umwandlung nehmen die Péclet-Zahlen aber stark ab, sodass nach ca. 40 s die Péclet-Zahlen in der Nähe von 1 liegen. Diese aus dem Umwandlungsmodell erhaltenen Befunde weisen darauf hin, dass bei den tieferen Temperaturen die Gitterdiffusion erst bei hohen Umwandlungszeiten eine Rolle spielt. Tatsächlich kann man anhand des Vergleiches der experimentellen Daten mit den berechneten Kurven erkennen, dass der aus dem Experiment bestimmte Volumenanteil Ferrit ab einem Volumenanteil von ca. 60% von der berechneten Kurve abweicht (Abb. 5.2a-d). Anhand der theoretischen Kurve wird der Ferritanteil bei höheren Umwandlungszeiten ( $\geq 20$  s) überschätzt. Die in der Umwandlungsroutine nicht berücksichtigten Diffusionsprozesse der substitutionellen Komponenten im  $\gamma$ -Fe führen zu einer etwas langsameren Umwandlung. Es kann, entsprechend dem in [5.5] vorgestellten Modell 3, angenommen werden, dass die Kinetik in Bezug auf die Diffusion der substitutionellen Komponenten in der  $\gamma$ -Phase wie eine massive Umwandlung erfolgt. D. h., dass sich vor der PGF ein dünner Konzentrationsspike bildet, während an allen anderen Orten die Konzentration dieser substitutionellen Komponente konstant bleibt. Bei den höheren Temperaturen (745 °C – 765 °C) sind die Péclet-Zahlen schon zu Beginn der Umwandlung in der Nähe von 1. Die hier schon zu Beginn der Phasenumwandlung auftretende massive Umwandlung bezüglich der substitutionellen Komponenten wird durch eine deutlich verringerte effektive Mobilität berücksichtigt.

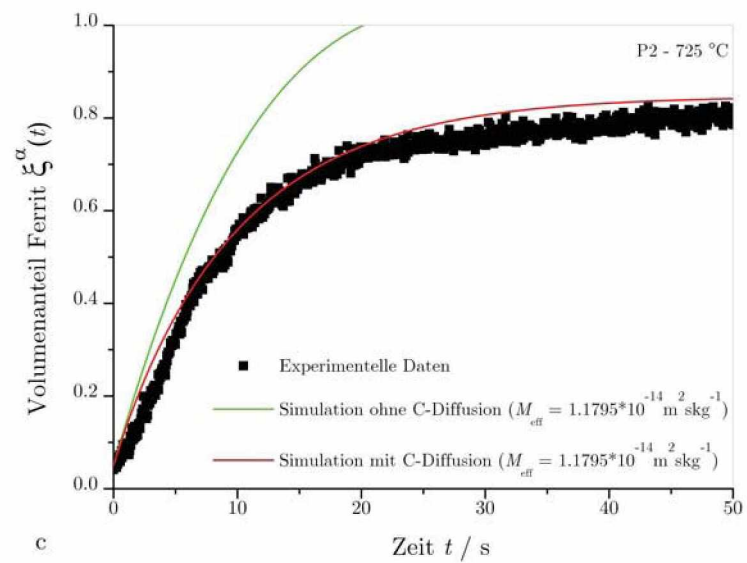
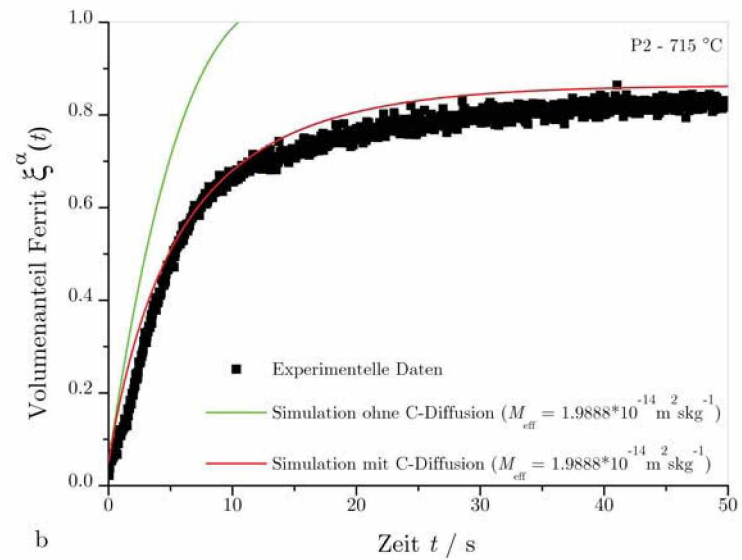
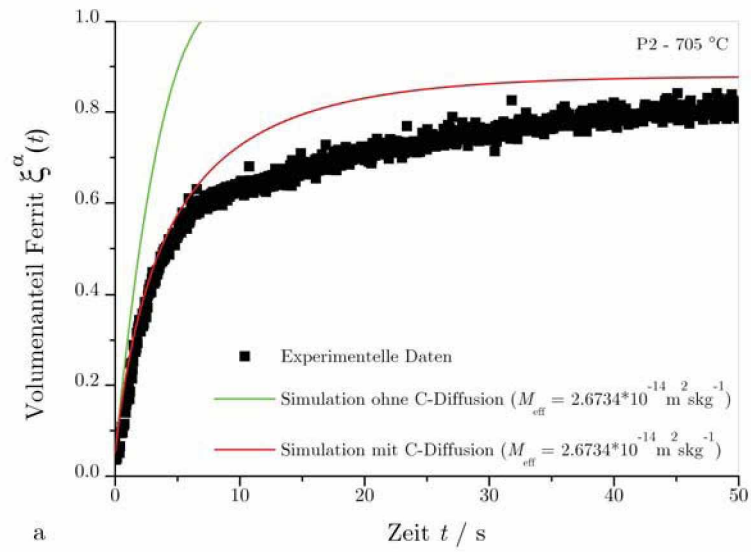
## (b) Einfluss der interstitiellen Komponenten auf die Umwandlungskinetik

- Diffusionsprozesse der Komponente Kohlenstoff in der PGF (Abb. 5.4c):

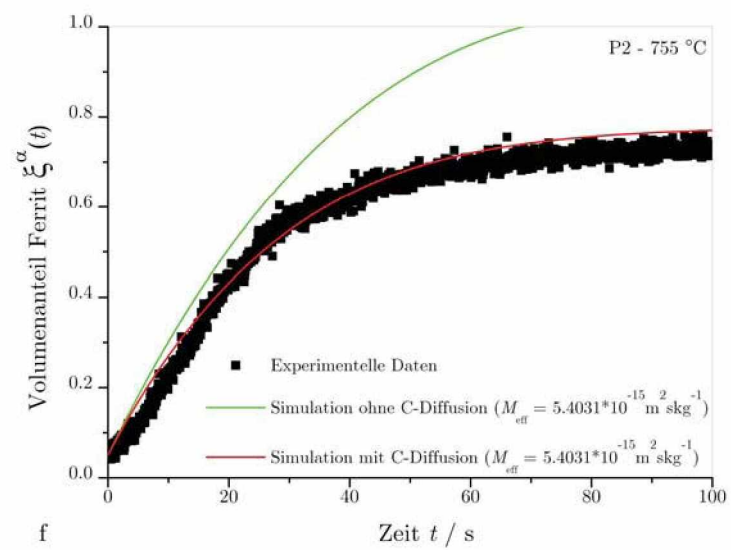
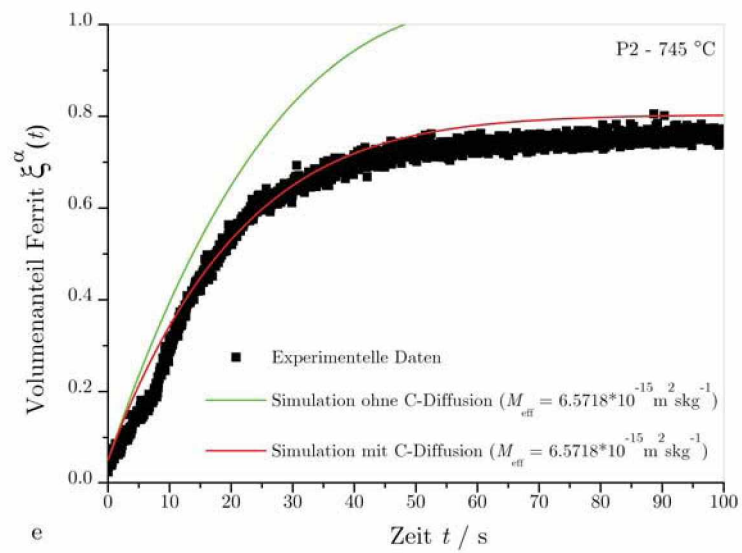
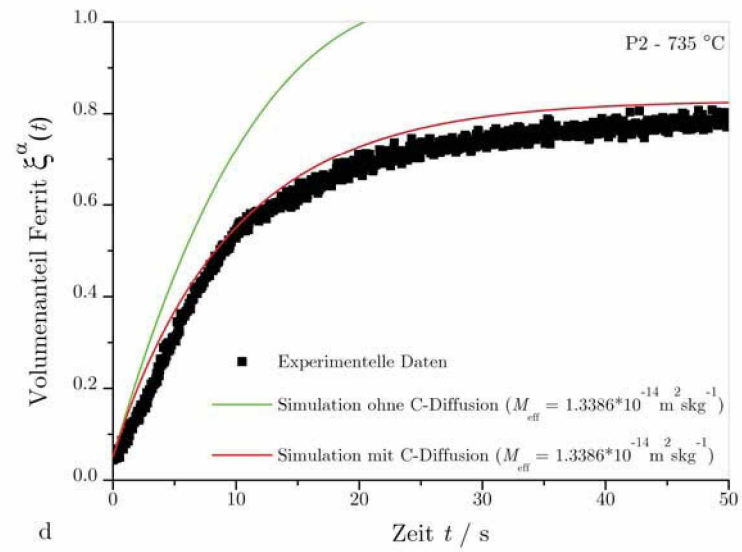
Die berechneten Péclet-Zahlen,  $Pe_C^{PGF}$ , für den interstitiell gelösten Kohlenstoff sind um das  $10^6$ -fache kleiner als die Péclet-Zahlen der substitutionellen Komponenten (Mn und Si). Dies bedeutet, dass die PGF für den sehr rasch diffundierenden Kohlenstoff als stehend angenommen werden kann und damit die Annahme, dass sich interstitielle Komponenten auch während der kinetischen Umwandlung im lokalen Gleichgewicht befinden, gut erfüllt ist. Der solute drag-Effekt hat bei der untersuchten Stahlzusammensetzung für Kohlenstoff keine Bedeutung.

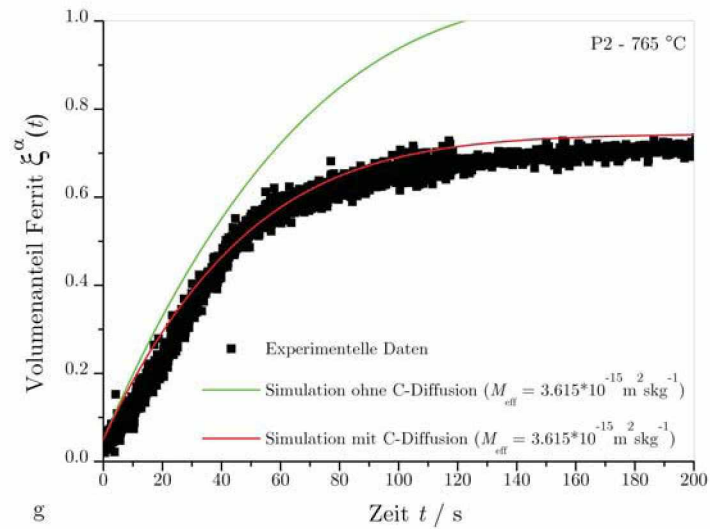
- Diffusionsprozesse der Komponente Kohlenstoff im Austenit (Abb. 5.5c):

Die  $Pe_C^\gamma$ -Werte dieser konkreten Stahlzusammensetzung liegen im Bereich von  $1 \cdot 10^{-8}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$ . Da die Kohlenstoffdiffusion im Ferrit um Größenordnungen rascher erfolgt als im Austenit (das führt zu noch wesentlich kleineren Péclet-Zahlen), erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Kohlenstoffdiffusion nur im Austenit in die Rechnung eingeht, während in der Ferritphase ein konstanter Gleichgewichtsmolenbruch  $x_{C,PE}^\alpha$  herrscht. Obwohl die Péclet-Zahlen für die C-Diffusion im Austenit vergleichsweise klein sind, beeinflusst die C-Diffusion im Austenit die Kinetik der Phasenumwandlung. Dazu wird die Umwandlungskinetik für den Fall, dass Diffusionsprozesse im  $\gamma$ -Fe vollständig vernachlässigt werden berechnet (konstante Triebkraft, ermittelt aus der Ausgangszusammensetzung und dem linearen Zusammenhang zwischen Triebkraft und Grenzflächengeschwindigkeit verknüpft über die effektive Mobilität). Die erhaltenen Kurven werden in Abb. 5.6a-g mit den aus Experimenten erhaltenen Werten und den Kurven, bei denen die C-Diffusion berücksichtigt wird, verglichen. Der Vergleich ergibt, dass die Berechnungen ohne C-Diffusion die Kinetik der Phasenumwandlung überschätzen. Die Simulationskurven mit Berücksichtigung der C-Diffusion im Austenit können das Umwandlungsverhalten gut beschreiben, solange die Gitterdiffusion zufolge der substitutionellen Komponenten eine untergeordnete Rolle spielt, bzw. in die effektive Mobilität eingeht.









**Abb. 5.6. a-g.** Vergleichende Darstellung der experimentell ermittelten Volumenfraktion Ferrit mit den entsprechenden Kurven der Simulation. Die jeweils roten Linien zeigen die Simulationsergebnisse der Umwandlungsroutine mit C-Diffusion. Die grünen Kurven zeigen die Resultate einer Simulation ohne Berücksichtigung der C-Diffusion. Die effektiven Mobilitätswerte werden bei der jeweiligen Temperatur in beiden Simulationsvarianten gleich angenommen.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich zunächst auf theoretischer Basis mit der Berechnung des Orthoequilibriums (OE) und des Paraequilibriums (PE) für ein quaternäres FeMnSiC-System unter Verwendung eines Untergittermodells (die substitutionellen Komponenten und die interstitiell gelösten Komponenten sitzen auf getrennten Gittern), welches es ermöglicht für jede Phase ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase) die gesamte molare Gibbsenergie zu berechnen (Kap. 2). Die aus der molaren Gibbsenergie der einzelnen Phasen errechneten chemischen Potentialfunktionen der vier Komponenten (Fe, Mn, Si und C) werden dann für die Berechnung der diffusiven  $\gamma/\alpha$ -Phasenumwandlung des Stahls 10MnSi7 benötigt. Mittels einer auf der sharp interface-Näherung beruhenden Umwandlungsroutine erfolgt anschließend die Lösung des gekoppelten Problems der Grenzflächenbewegung mit endlicher Mobilität und der C-Diffusion während der Phasenumwandlung. Nach Gl. (2.140) ist die zeitlich veränderliche Grenzflächengeschwindigkeit bekannt und durch numerische Lösung der Diffusionsgleichung (Gl. (2.146)) kann das Kohlenstoffkonzentrationsprofil in der  $\gamma$ -Phase berechnet werden. Als Eingabeparameter, der in Fortran implementierten Kinetikroutine, dienen das Temperaturregime, die ursprüngliche Austenitkorngröße, die chemische Zusammensetzung des Stahls 10MnSi7 ( $x_{\text{Mn}}^0$ ,  $x_{\text{Si}}^0$  und  $x_{\text{C}}^0$  aus Tabelle 3.1), der Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs und als Anpassungsparameter die endliche effektive Mobilität der Phasengrenzfläche (PGF).

Die Berechnungen basieren auf der Annahme immobiler substitutioneller Komponenten. Dies bedeutet, dass die molaren Verhältnisse Fe/Mn und Fe/Si während der gesamten Umwandlung konstant bleiben und in beiden Phasen gleich groß sind. Das System strebt bei Umwandlungsende dem Paraequilibrium (PE) zu. Es ist erwähnenswert, dass sich die in dieser Umwandlungsroutine verwendeten Kontaktbedingungen an der bewegten Grenzfläche grundsätzlich von den lokalen Gleichgewichtsbedingungen an der PGF unterscheiden. Die Annahme eines lokalen Gleichgewichtes an der bewegten Grenzfläche würde nämlich eine unendlich große Grenzflächenmobilität bedingen [6.1].

Um das diffusive Umwandlungsverhalten auch experimentell zu erfassen, werden Dilatometerversuche mit der thermomechanischen Prüfmaschine Gleeble 3800 durchgeführt, wobei das isotherme Umwandlungsverhalten des Stahls an zwei Zylinderstauchproben (P1 und P2) bei Temperaturen zwischen 705 °C und 765 °C untersucht wird (Kap. 3). Die Resultate der ausgewerteten Dilatometerkurven (Berechnung

des zeitlichen Verlaufes des Volumenanteils Ferrit) werden in Kap. 4 mit den Ergebnissen der Computersimulation verglichen. Dieser Vergleich lässt den Schluss zu, dass die  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung im betrachteten Temperaturbereich (705 °C bis 765 °C) sehr gut mit Hilfe der Umwandlungsroutine beschreibbar ist, wenn als Wachstumsgeometrie eine nach innen fortschreitende Kugelschale gewählt wird. Damit wird festgestellt, dass das anfängliche Umwandlungsverhalten im Werkstoff mit guter Näherung unter der Nebenbedingung immobiler substitutioneller Komponenten erfolgt und nach ca. 100-200 s ein Gleichgewichtswert (Plateauwert) des Ferritanteiles erreicht wird. Auf das Konzept der in der Routine als Anpassungsparameter verwendeten effektiven Mobilität wird in der Diskussion der Ergebnisse (Kap. 5) genau eingegangen und der Zusammenhang mit der intrinsischen Mobilität wird erläutert. Die Ergebnisse dieser Diskussion sind, dass in der bewegten PGF zwei gekoppelte dissipative Prozesse ablaufen. Ein Prozess zufolge des diffusionslosen Gitterumbaus und ein zweiter Prozess zufolge des solute drag-Effektes. Mit Hilfe der dimensionslosen Péclet Zahl  $Pe$ , welche ein Geschwindigkeitsverhältnis zwischen der Grenzflächenbewegung und der Beweglichkeit der diffundierenden Komponenten darstellt, können die an der PGF und im Gitter der  $\gamma$ -Phase ablaufenden Diffusionsprozesse relativ zur Größe der Grenzflächengeschwindigkeit betrachtet werden. Die auf phänomenologischen Überlegungen basierende Beschreibung der dissipativen Prozesse an der PGF mittels der Péclet Zahl stellt eine Begründung für die mit zunehmender Temperatur abnehmenden effektiven Mobilitätswerte dar. Bei einer bestimmten Umwandlungszeit  $t$  nehmen die Péclet-Zahlen für die Diffusion der substitutionellen Komponenten in der Grenzfläche für steigende Temperatur  $T$  ab. Wenn diese Péclet-Zahlen Werte um 1 annehmen, werden die Diffusionsprozesse der substitutionellen Komponenten an der PGF ratenbestimmend. Diesem Umstand entsprechend sinkt die effektive Mobilität mit zunehmender Temperatur im Unterschied zur thermisch aktivierten, intrinsischen Mobilität.

Man stellt fest, dass für die in dieser Diplomarbeit untersuchte Stahlzusammensetzung der solute drag-Effekt nur für die substitutionellen Komponenten (Mn und Si) und nicht für den interstitiell gelösten Kohlenstoff von Bedeutung ist (Abb. 5.4a-c und Abb. 5.5a-c).

Abschließend kann an dieser Stelle angemerkt werden, dass das Konzept der sharp interface-Näherung das Potential hat, die grundsätzlichen Verhältnisse der  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung in niedriglegierten Mehrkomponentensystemen (mit substitutionellen und interstitiellen Komponenten) zu beschreiben. Als vereinfachende Annahme werden Diffusionsprozesse an der PGF (Effekte wie solute segregation und solute drag) durch eine effektive Mobilität als Anpassungsparameter berücksichtigt.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1.1] Hornbogen, E., Eggeler, G., Werner, E.: Werkstoffe, 9. Aufl, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2008.
- [1.2] Gamsjäger, E., Svoboda, J., Fischer, F.D.: Austenite-to-ferrite phase transformation in low-alloyed steels, Computational Materials Science 32 (2005) 360-369.
- [2.1] Czichos, H.: Werkstoffe, in: Hütte - Das Ingenieurwissen, 32. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2008.
- [2.2] Werner, E.: Vorlesungsbegleitendes Skriptum zur Werkstoffkunde 1, Version 1.3, September 2007.
- [2.3] Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, A., Vrestal, J., Zemanova, A., Vizdal, J.: Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering, Vol. 1, COST 531, Czech Republic, 2008.
- [2.4] Hillert, M.: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformation (Their Thermodynamic Basis), Second Edition, Cambridge University Press, New York, 2008.
- [2.5] Dinsdale, A.T.: SGTE data for pure elements, CALPHAD 15 (1991) 317-425.
- [2.6] Muggianu, Y.-M., Gambino, M., Bros, J.-P.: J. Chim. Phys. 72 (1975) 83-88.
- [2.7] Redlich, O., Kister, A.T.: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, Indust. Eng. Chem. 40 (1948) 345-248.
- [2.8] Haasen, P.: Physikalische Metallkunde, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [2.9] Hillert, M., Jarl, M.: CALPHAD 2 (1978) 227-238.

- [2.10] Inden, G., Project Meeting CALPHAD V, 21-25 Juni (1976), Max-Planck Inst. Eisenforschung, G.m.b.H. Düsseldorf/W-Germany, (1976) p. 111. 4-1.
- [2.11] Inden, G., The role of magnetism in the calculation of phase diagrams, *Physica* 103B (1981) 82-100.
- [2.12] Andersson, J.-O., Fernandez Guillermet, A., Hillert, M., Jansson, B., Sundman, B.: A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers, *Acta Metall.* 34 (1986) 437-445.
- [2.13] Tanaka, T., Aaronson, H.I., Enomoto, M.: Calculation of  $\alpha/\gamma$  phase boundaries in Fe-C-X1-X2 systems from the central atoms model, *Metallurgical And Materials Transaction A* Vol. 26A (1995) 535-545.
- [2.14] Gamsjäger, E.: Diffusional phase transformation in low-alloy steels - Theory and application to continuous casting, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 672*. Düsseldorf: VDI Verlag 2003.
- [2.15] Clemens, H.: Skriptum zu Metallkunde 1, WS 2007/2008.
- [2.16] Smirnov, W.I.: Lehrgang der höheren Mathematik (Band 1), Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1953.
- [2.17] Shackelford, J.F.: *Werkstofftechnologie für Ingenieure*, 6. Aufl., Pearson Studium, München, 2005
- [2.18] Bargel, H.-G., Schulze, G.: *Werkstoffkunde*, 9. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf, 2005.
- [2.19] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [2.20] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C.: *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1947.
- [2.21] Gottstein, G.: *Physikalische Grundlagen der Metallkunde*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2007.

- [2.22] Hornbogen, E., Eggeler, G., Werner, E.: Werkstoffe, 9. Aufl, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2008.
- [2.23] Svoboda, J., Fischer, F.D., Fratzl, P., Gamsjäger, E., Simha, N. K.: Kinetics of interface during diffusional transformation, *Acta Materialia* 49 (2001) 1249-1259.
- [2.24] Schwarz, H.R.: Numerische Mathematik, Teubner , Stuttgart, 1986.
- [4.1] Fa. VATRON: Benutzerhandbuch Magnetjoch zur Bestimmung des Restaustenitgehalts in Stählen, 1999.
- [5.1] Gamsjäger, E.: Diffusional Phase Transformation based on Non-equilibrium Thermodynamics - Modelling and Experiments, Leoben, November 2007.
- [5.2] Svoboda, J., Fischer, F.D., Gamsjäger, E.: Influence of solute segregation and drag on properties of migrating interfaces, *Acta Materialia* 50 (2002) 967-977.
- [5.3] Gamsjäger, E., Militzer, M., Fazeli, F., Svoboda, J., Fischer, F. D.: Interface mobility in case of the austenite-to-ferrite phase transformation, *Computational Materials Science* 37 (2002) 94-100.
- [5.4] Lee, B.-J., Oh, K.H.: Numerical treatment of the moving interface in diffusional reactions, *Z. Metallkd.* 87 (1996) 195-204.
- [5.5] Gamsjäger, E., Svoboda, J., Fischer, F.D.: Austenite-to-ferrite phase transformation in low-alloyed steels, *Computational Materials Science* 32 (2005) 360-369.
- [6.1] Vandermeer, R.A.: Modelling diffusional growth during austenite decomposition to ferrite in polycrystalline Fe-C alloys, *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990) 2461-2470.

## Anhang A

### A.1 Berechnung des magnetischen Beitrages nach Hillert und Jarl

In der folgenden Ableitung wird der ferromagnetische (langreichweitige) Ordnungszustand mit (LRO) und der paramagnetische (kurzreichweitige) Ordnungszustand mit (SRO) bezeichnet. Nach [2.10] ergeben sich die mathematischen Funktionsausdrücke der molaren magnetischen Wärmekapazität bei konstantem Druck aus der Kurvenanpassung experimenteller Daten eines ferromagnetischen Metalls (beispielsweise Fe) wie folgt:

$$c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}} = K^{\text{LRO}} R \ln \left( \frac{1 + (\tau^\theta)^3}{1 - (\tau^\theta)^3} \right), \quad \text{mit } \tau^\theta = \frac{T}{T_C} \leq 1. \quad (\text{A.1})$$

$$c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}} = K^{\text{SRO}} R \ln \left( \frac{1 + (\tau^\theta)^{-5}}{1 - (\tau^\theta)^{-5}} \right), \quad \text{mit } \tau^\theta = \frac{T}{T_C} \geq 1. \quad (\text{A.2})$$

Die beiden elementspezifischen Konstanten  $K^{\text{LRO}}$  und  $K^{\text{SRO}}$  werden, wie im Folgenden gezeigt wird durch bekannte bzw. messbare Größen ausgedrückt. In [2.11] erhält Iden durch die Integration der Beziehungen (A.1) und (A.2) sehr komplizierte und längliche Ausdrücke für die molare magnetische Enthalpie. Durch Reihenentwicklung und Abbruch nach fünf Summanden können die beiden oben stehenden Funktionen vereinfacht werden, ohne einen großen Genauigkeitsverlust zu erzeugen. Die Reihenentwicklung für die obigen Funktionen lautet:

$$\ln(1 + x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} x^k, \quad \text{mit } |x| < 1. \quad (\text{A.3})$$

Damit ergeben sich für die Beziehungen (A.1) und (A.2) folgende Näherungen:

$$c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}} = K^{\text{LRO}} R \left[ \ln(1 + (\tau^\theta)^3) - \ln(1 - (\tau^\theta)^3) \right] \approx 2K^{\text{LRO}} R \left[ (\tau^\theta)^3 + \frac{(\tau^\theta)^9}{3} + \frac{(\tau^\theta)^{15}}{5} \right], \quad \text{mit } \tau^\theta \leq 1. \quad (\text{A.4})$$

$$c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}} = K^{\text{SRO}} R \left[ \ln(1 + (\tau^\theta)^{-5}) - \ln(1 - (\tau^\theta)^{-5}) \right] \approx 2K^{\text{SRO}} R \left[ (\tau^\theta)^{-5} + \frac{(\tau^\theta)^{-15}}{3} + \frac{(\tau^\theta)^{-25}}{5} \right], \quad \text{mit } \tau^\theta \geq 1. \quad (\text{A.5})$$



Berechnung der elementspezifischen Konstanten  $K^{\text{LRO}}$  und  $K^{\text{SRO}}$ :

Bezieht man alle Größen auf ein mol und integriert anschließend die Gln. (2.14) und (2.18), so gelangt man zur molaren magnetischen Enthalpie bzw. zur molaren magnetischen Entropie:

$$\Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T_C^\theta) = H_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T_C^\theta) - H_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(0) = \int_0^{T_C^\theta} c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{T}) d\bar{T} = \int_0^1 c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{\tau}^\theta) T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta = \frac{71}{120} R T_C^\theta K^{\text{LRO}}. \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) = H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) - H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(T_C^\theta) = \int_{T_C^\theta}^{\infty} c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{T}) d\bar{T} = \int_1^{\infty} c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{\tau}^\theta) T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta = \frac{79}{140} R T_C^\theta K^{\text{SRO}}. \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO} \rightarrow \text{SRO}}(\infty) &= S_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) - S_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(0) = \int_0^{T_C^\theta} \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T} + \int_{T_C^\theta}^{\infty} \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T} \\ &= \int_0^1 \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{\tau}^\theta)}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta + \int_1^{\infty} \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{\tau}^\theta)}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta = \frac{518}{675} R (K^{\text{LRO}} + 0.6 K^{\text{SRO}}). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Der Parameter  $f$  beschreibt das Verhältnis der molaren magnetischen Enthalpie im paramagnetischen Zustand zur gesamten molaren magnetischen Enthalpie und lautet unter Verwendung der Beziehungen (A.6) und (A.7) wie folgt:

$$f = \frac{\Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty)}{\Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T_C^\theta) + \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty)} = \frac{K^{\text{SRO}}}{K^{\text{SRO}} + \frac{497}{474} K^{\text{LRO}}}. \quad (\text{A.9})$$

Explizites Darstellen von  $K^{\text{SRO}}$  aus Gl. (A.9) ergibt:

$$K^{\text{LRO}} = \frac{474}{497} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) K^{\text{SRO}}. \quad (\text{A.10})$$

Unter Verwendung von Gl. (2.17) kann die gesamte molare magnetische Entropie, welche durch Gl. (A.8) beschrieben wird, auch folgendermaßen durch das mittlere magnetische Moment  $\beta^\theta$  ausgedrückt werden:

$$\Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO} \rightarrow \text{SRO}}(\infty) = S_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) - S_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(0) = R \ln(\beta^\theta + 1). \quad (\text{A.11})$$

Durch Gleichsetzen der Beziehungen (A.8) und (A.11) gelingt es mit Gl. (A.10) die Konstanten  $K^{\text{LRO}}$  und  $K^{\text{SRO}}$  durch den experimentell erfassbaren Parameter  $f$  und durch  $\beta^\theta$  auszudrücken, wobei man zu folgenden Resultaten gelangt:

$$K^{\text{SRO}} = \frac{\ln(\beta^\theta + 1)}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{f} - 1 \right)}. \quad (\text{A.12})$$

$$K^{\text{LRO}} = \frac{474}{497} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) K^{\text{SRO}} = \frac{\frac{474}{497} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \ln(\beta^\theta + 1)}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{f} - 1 \right)}. \quad (\text{A.13})$$

Die molare, magnetische Gibbsenergie wird generell in Referenz zu einem komplett entordneten Zustand (paramagnetischer Zustand bei  $T = \infty$ ) definiert und lautet daher für die beiden Temperaturbereiche wie unten angegeben:

$$T \leq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{LRO}} = \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T) - \left( \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T_C^\theta) + \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) \right) - T \left( \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T) - \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO} \rightarrow \text{SRO}}(\infty) \right). \quad (\text{A.14})$$

$$T \geq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{SRO}} = \left( \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(T) - \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) \right) - T \left( \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(T) - \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) \right). \quad (\text{A.15})$$

Die noch nicht zuvor definierten Größen lauten dabei wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T) &= \int_0^T c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{T}) d\bar{T} = \int_0^{\tau^\theta} c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{\tau}^\theta) T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta, \quad \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{LRO}}(T) = \int_0^T \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T} = \int_0^{\tau^\theta} \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{\tau}^\theta)}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta, \\ \Delta H_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(T) &= \int_{T_C^\theta}^T c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{T}) d\bar{T} = \int_1^{\tau^\theta} c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{\tau}^\theta) T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta, \quad \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(T) = \int_{T_C^\theta}^T \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T} = \int_1^{\tau^\theta} \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{\tau}^\theta)}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta, \\ \Delta S_{\text{m,Mag}}^{\text{SRO}}(\infty) &= \int_{T_C^\theta}^\infty \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T} = \int_1^\infty \frac{c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{\tau}^\theta)}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta. \end{aligned}$$

Setzt man die Gln. (A.6) bis (A.8) zusammen mit den fünf obigen Beziehungen in die Gln. (A.14) und (A.15) ein, so erhält man:

$$T \leq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{LRO}} = \int_\infty^1 \left( 1 - \frac{T}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} \right) c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{\tau}^\theta) T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta + \int_1^{\tau^\theta} \left( 1 - \frac{T}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} \right) c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{LRO}}(\bar{\tau}^\theta) T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta \quad (\text{A.16})$$

$$T \geq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{SRO}} = \int_\infty^{\tau^\theta} \left( 1 - \frac{T}{T_C^\theta \bar{\tau}^\theta} \right) c_{\text{p,m,Mag}}^{\text{SRO}}(\bar{\tau}^\theta) T_C^\theta d\bar{\tau}^\theta. \quad (\text{A.17})$$

Einsetzen der Gln. (A.4) und (A.5) in die obigen Beziehungen, anschließende Integration und Substitution der Beziehung  $T_C^\theta = T / \tau^\theta$  nach erfolgter Integration liefert:

$$\begin{aligned}
T \leq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{LRO}} &= K^{\text{SRO}} RT \left[ \frac{518}{1125} - \frac{79}{140} (\tau^\theta)^{-1} \right] + \\
&+ K^{\text{LRO}} RT \left[ \frac{518}{675} - \frac{71}{120} (\tau^\theta)^{-1} - \left( \frac{(\tau^\theta)^3}{6} + \frac{(\tau^\theta)^9}{135} + \frac{(\tau^\theta)^{15}}{600} \right) \right]. \quad (\text{A.18})
\end{aligned}$$

$$T \geq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{SRO}} = -K^{\text{SRO}} RT \left[ \frac{(\tau^\theta)^{-5}}{10} + \frac{(\tau^\theta)^{-15}}{315} + \frac{(\tau^\theta)^{-25}}{1500} \right]. \quad (\text{A.19})$$

Setzt man in einem letzten Schritt die Beziehungen (A.12) und (A.13) in die Gln. (A.18) und (A.19) ein, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

$$T \leq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{LRO}} = RT \ln(\beta^\theta + 1) \left[ 1 - \frac{\left| \frac{79(\tau^\theta)^{-1}}{140f} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \left( \frac{(\tau^\theta)^3}{6} + \frac{(\tau^\theta)^9}{135} + \frac{(\tau^\theta)^{15}}{600} \right) \right|}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{f} - 1 \right)} \right]. \quad (\text{A.20})$$

$$T \geq T_C : G_{\text{m,Mag}}^{\theta, \text{SRO}} = -RT \ln(\beta^\theta + 1) \left[ \frac{\frac{(\tau^\theta)^{-5}}{10} + \frac{(\tau^\theta)^{-15}}{315} + \frac{(\tau^\theta)^{-25}}{1500}}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{f} - 1 \right)} \right]. \quad (\text{A.21})$$

Werden die beiden Intervallfunktionen  $g_L(\tau^\theta)$  und  $g_H(\tau^\theta)$  aus Gl. (2.56) in die Gl. (2.55) eingesetzt, so ergeben sich die beiden letzten Resultate (A.20) und (A.21), womit die Herleitung des magnetischen Beitrages zur molaren Gibbsenergie abgeschlossen ist.

## A.2 Programmcode zur Berechnung von Phasengleichgewichten

**restart;**

Initialisierung der Variablen für eine neue Berechnung;

**R:=8.3145:**

Definition der Molenbrüche und site fractions für Ferrit (a = bcc-Phase);

```
xfea:=1-xca-xmna-xsia:
ysia:=xsia/(1-xca):
ymna:=xmna/(1-xca):
yfea:=1-((xsia+xmna)/(1-xca)):
yca:=xca/(3*(1-xca)):
xvaa:=3-4*xca:
yvaa:=1-(1/3)*(xca/(1-xca)):
```

Definition der Molenbrüche und site fractions für Austenite (g = fcc-Phase);

```
xfeg:=1-xcg-xmng-xsig:
ysig:=xsig/(1-xcg):
ymng:=xmng/(1-xcg):
yfeg:=1-((xsig+xmng)/(1-xcg)):
ycg:=xcg/(1-xcg):
xvag:=1-2*xcg:
yvag:=1-ycg:
```

Definition der Curie-Temperatur Tc für die bcc- und die fcc-Phase;

```
Tcbcc:=1043*yfea*(yvaa+yca) - 580*ymna*(yvaa+yca) + 0*ysia*yvaa +
123*yfea*ymna*yvaa + 8*63*yfea*ysia*yvaa*(yfea-ysia):
```

```
Tcfcc:= -201*yfeg*(yvag+ycg) - 1620*ymng*(yvag+ycg) + 0*ysig*yvag-
2282*yfeg*ymng*yvag - 2068*yfeg*ymng*yvag*(yfeg-ymng) +
13854*yfeg*ymng*ysig*yvag:
```

Der magnetischer Anteil der molaren Gibbsenergie für die bcc-Phase (wird im Programm verwendet);

Definition von Hoch- und Tieftemperaturfunktion nach Hillert und Jarl;

```
betabcc:=2.22*yfea*(yvaa+yca)-0.27*ymna*(yvaa+yca)+0*ysia*yvaa:
taua:=(T/Tcbcc):
fa:=0.4:
aa:=(518/1125)*(1+(790/497)*((1/fa)-1)):
gaH:=- (taua^(-5)/10+taua^(-15)/315+taua^(-25)/1500)/aa:
gaL:= 1 - (79/140* taua^(-1)/fa + 474/497*(1/fa-1)*
(taua^(3)/6+taua^(9)/135+taua^(15)/600))/aa :
GMagaH:=R*T*gaH*ln(betabcc+1):
GMagaL:=R*T*gaL*ln(betabcc+1):
```

Der magnetische Anteil der molaren Gibbsenergie für die fcc-Phase (wird im Programm nicht verwendet);

Definition von Hoch- und Tieftemperaturfunktion nach Hillert und Jarl;

```
betafcc:=-2.1*yfeg*(yvag+ycg)-1.86*ymng*(yvag+ycg)+0*ysig*(yvag+ycg):
taug:=(T/Tcfcc):
fg:=0.28:
ag:=(518/1125)*(1+(790/497)*((1/fg)-1)):
ggH:=- (taug^(-5)/10+taug^(-15)/315+taug^(-25)/1500)/ag:
ggL:= 1 - (79/140* taug^(-1)/fg + 474/497*(1/fg-1)*
(taug^(3)/6+taug^(9)/135+taug^(15)/600))/ag :
GMaggH:=R*T*ggH*ln(betafcc+1):
GMaggL:=R*T*ggL*ln(betafcc+1):
```

Definition der molaren Gibbsenergien der Reinelemente für deren Standardzustand;

```

GHSECC:=-17368.441+170.73*T-24.3*T*ln(T)-4.723e-4*(T^2)+2562600*(T^(-1))-
2.643e8*(T^(-2))+1.2e10*T^(-3):
GHSEMN:=-8115.28+130.059*T-23.4582*T*ln(T)-.00734768*T^2+69827*T^(-1):
GMNFCC:=-3439.3+131.884*T-24.5177*T*ln(T)-6e-3*T^2+69600*T^(-1):
GMNBCC:=-3235.3+127.85*T-23.7*T*ln(T)-.00744271*T^2+60000*T^(-1):
GHSEFE:=1224.83+124.134*T-23.5143*T*ln(T)-0.00439752*(T^2)-5.8927e-
8*(T^3)+77359.*(T^(-1)):
GFEECC:=GHSEFE-1462.4+8.282*T-1.15*T*ln(T)+6.4e-4*(T^2):
GFEBCC:=GHSEFE:
GHSESI:=-8162.609+137.227259*T-22.8317533*T*ln(T)-0.001912904*T^2-
3.552e-9*T^3+176667*T^(-1):
GSIBCC:=+47000-22.5*T+GHSESI:
GSIFCC:=+51000-21.8*T+GHSESI:

```

Definition der Wechselwirkungsparameter für die bcc-Phase;

```

G24a:=+10000+30*T + GHSEMN + 3*GHSECC:
G14a:=322050+75.667*T + GHSEFE + 3*GHSECC:
G34a:=322050-75.667*T + GSIBCC + 3*GHSECC:
G25a:=GMNBCC:
G15a:=GFEBCC:
G35a:=GSIBCC:
L1240a:=+34052-23.467*T:
L1340a:=78866:
L1450a:=-190*T:
L1250a:=-2759+1.237*T:
L12350a:=-97474:
L1350a:=+4*(-27809+11.62*T)-4*1260*R:
L1351a:=+8*(-11544):
L1352a:=+16*3890:
L2350a:=-89620.7+2.94097*T:
L2351a:=-7500:

```

Definition der Wechselwirkungsparameter für die fcc-Phase;

```

G24g:=+502+15.261*T + GHSEMN + GHSECC:
G14g:=+77207-15.877*T + GFEECC + GHSECC:
G34g:=-20510+38.7*T + GHSESI + GHSECC:
G25g:=GMNFCC:
G15g:=GFEECC:
G35g:=GSIFCC:
L1240g:=+34052-23.467*T:
L1340g:=+143220+39.31*T:
L1341g:=-216321:
L1450g:=-34671:
L2450g:=-43433:
L1250g:=-7762+3.865*T:
L1251g:=-259:
L12350g:=-56655-55.613*T:
L1350g:=-125248+41.116*T:
L1351g:=-142708:
L1352g:=89907:
L2350g:=-95600+2.94097*T:
L2351g:=-7500:

```

Die Summe der molaren Gibbsenergien der Reinkomponenten für die bcc-Phase;

```
GRefa:=yfea*yca*G14a + yfea*yvaa*G15a + ymna*yca*G24a + ymna*yvaa*G25a +
ysia*yca*G34a + ysia*yvaa*G35a:
```

Die molare Gibbsenergie der idealen Lösung für die bcc-Phase;

```
ethabcc_SL1:=1:
ethabcc_SL2:=3:
GMa:= ethabcc_SL1*R*T*(yfea*ln(yfea)+ymna*ln(ymna)+ysia*ln(ysia)) +
ethabcc_SL2*R*T*(yca*ln(yca)+yvaa*ln(yvaa)):
```

Die molare Exzess-Gibbsenergie für die bcc-Phase;

```
GExa:=yfea*ymna*yca*L1240a + yfea*ysia*yca*L1340a + yfea*yca*yvaa*L1450a +
yfea*ymna*yvaa*L1250a + yfea*ymna*ysia*yvaa*L12350a +
yfea*ysia*yvaa*(L1350a+(yfea-ysia)*L1351a+(yfea-ysia)^2*L1352a) +
ymna*ysia*yvaa*(L2350a+(ymna-ysia)*L2351a):
```

Die gesamte molare Gibbsenergie für die bcc-Phase;

```
GaH:=(1-xca)*(GRefa+GMa+GExa+GMagaH):
GaL:=(1-xca)*(GRefa+GMa+GExa+GMagaL):
```

Die Summe der molaren Gibbsenergien der Reinkomponenten für die fcc-Phase;

```
GRefg:=yfeg*ycg*G14g + yfeg*yvag*G15g + ymng*ycg*G24g + ymng*yvag*G25g +
ysig*ycg*G34g + ysig*yvag*G35g:
```

Die molare Gibbsenergie der idealen Lösung für die fcc-Phase;

```
ethafcc_SL1:=1:
ethafcc_SL2:=1:
GMg:= ethafcc_SL1*R*T*(yfeg*ln(yfeg)+ymng*ln(ymng)+ysig*ln(ysig)) +
ethafcc_SL2*R*T*(ycg*ln(ycg)+yvag*ln(yvag)):
```

Die molare Exzess-Gibbsenergie für die fcc-Phase;

```
GExg:=yfeg*ymng*ycg*L1240g + yfeg*ysig*ycg*L1340g + yfeg*ysig*ycg*(yfeg-
ysig)*L1341g + yfeg*ycg*yvag*L1450g + ymng*ycg*yvag*L2450g +
yfeg*ymng*yvag*(L1250g + (yfeg-ymng)*L1251g) + yfeg*ymng*ysig*yvag*L12350g
+ yfeg*ysig*yvag*(L1350g+(yfeg-ysig)*L1351g+(yfeg-ysig)^2*L1352g) +
ymng*ysig*yvag*(L2350g+(ymng-ysig)*L2351g):
```

Die gesamte molare Gibbsenergie für die fcc-Phase (ohne magnetischen Beitrag);

```
Gg:=(1-xcg)*(GRefg+GMg+GExg):
```

Berechnung der ersten partiellen Ableitungen der molaren Gibbsenergien der bcc- und der fcc-Phase;

```
gaprimemnH:=diff(GaH,xmna):
gaprimemnL:=diff(GaL,xmna):
ggprimemn:=diff(Gg,xmng):
gaprimesiH:=diff(GaH,xsia):
gaprimesiL:=diff(GaL,xsia):
ggprimesi:=diff(Gg,xsig):
gaprimecH:=diff(GaH,xca):
gaprimecL:=diff(GaL,xca):
ggprimec:=diff(Gg,xcg):
```

Berechnung der chemischen Potentiale in der bcc- und in der fcc-Phase;

```
müfeaH:= GaH - gaprimemnH*xmna - gaprimesiH*xsia - gaprimecH*xca:
müjnaH:= GaH + gaprimemnH*(1-xmna) - gaprimesiH*xsia - gaprimecH*xca:
müsiaH:= GaH - gaprimemnH*xmna + gaprimesiH*(1-xsia) - gaprimecH*xca:
```

```

mücaH:= GaH - gaprimemnH*xmna - gaprimesiH*xsia + gaprimecH*(1-xca):
müfeaL:= GaL - gaprimemnL*xmna - gaprimesiL*xsia - gaprimecL*xca:
mümnaL:= GaL + gaprimemnL*(1-xmna) - gaprimesiL*xsia - gaprimecL*xca:
müsiaL:= GaL - gaprimemnL*xmna + gaprimesiL*(1-xsia) - gaprimecL*xca:
mücaL:= GaL - gaprimemnL*xmna - gaprimesiL*xsia + gaprimecL*(1-xca):
müfeg:= Gg - ggprimemn*xmng - ggprimesi*xsig - ggprimec*xcg:
mümng:= Gg + ggprimemn*(1-xmng) - ggprimesi*xsig - ggprimec*xcg:
müsig:= Gg - ggprimemn*xmng + ggprimesi*(1-xsig) - ggprimec*xcg:
mücg:= Gg - ggprimemn*xmng - ggprimesi*xsig + ggprimec*(1-xcg):
deltfH:=(1-xmna-xsia-xca)*(müfeg-müfeaH)+xmna*(mümng-mümnaH)+xca*(mücg-
mücaH)+xsia*(müsig-müsiaH):
deltfL:=(1-xmna-xsia-xca)*(müfeg-müfeaL)+xmna*(mümng-mümnaL)+xca*(mücg-
mücaL)+xsia*(müsig-müsiaL):
TGEH:=xia*GaH + (1-xia)*Gg:
TGEL:=xia*GaL + (1-xia)*Gg:

```

Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems (7 Gleichungen) für das OE;

Berechnung des OE mit der Hochtemperaturfunktion;

```

unassign('xca','xcg','xmna','xmng','xsia','xsig','xia'):
KC:=0.004172901178363116:
KMn:=0.016259302454380353:
KSi:=0.01980201338071991:
T:=695+273:
theta:=T-273: for i from 1 to 50 do
temp[i]:=T+5:
T:=temp[i]:
theta:=T-273:
müfeeq:=(GaH-Gg)-(xsia-xsig)*ggprimesi-(xmna-xmng)*ggprimemn-(xca-
xcg)*ggprimec = 0:
mümneq:=(gaprimemnH-ggprimemn) = 0:
müsieq:=(gaprimesiH-ggprimesi) = 0:
müceq:=(gaprimecH-ggprimec) = 0:
MBC:=KC - xca*xia - xcg*(1-xia)=0:
MBMn:=KMn - xmna*xia - xmng*(1-xia)=0:
MBSi:=KSi - xsia*xia - xsig*(1-xia)=0:
num-
sol:=fsolve({müfeeq,mümneq,müsieq,müceq,MBC,MBMn,MBSi},{xca,xcg,xmna,xmng,
xsia,xsig,xia},
{xca=0..0.1,xmna=0..0.1,xsia=0..0.1,xcg=0..0.1,xmng=0..0.1,xsig=0..0.1,
xia=0..1});
assign(numsol);
print(xca,xcg,xmna,xmng,xsia,xsig,xia,theta):
unassign('xca','xmna','xsia','xcg','xmng','xsig','xia'):
od:

```

0.0004171957982 , 0.02599332127 , 0.01204995752 , 0.04071534078 ,  
0.02035670394 , 0.01657929492 , 0.8531558119 , 700

0.0004139582469 , 0.02489253990 , 0.01206940870 , 0.03935438167 ,  
0.02038613463 , 0.01658228340 , 0.8464395125 , 705

0.0004101248235 , 0.02381465839 , 0.01207887476 , 0.03808120679 ,  
0.02041646256 , 0.01659457812 , 0.8392287399 , 710

0.0004057454170 , 0.02276117992 , 0.01207897349 , 0.03688630192 ,  
0.02044786591 , 0.01661518287 , 0.8314881439 , 715

0.0004008643054 , 0.02173328315 , 0.01207020354 , 0.03576127964 ,  
0.02048052869 , 0.01664324576 , 0.8231781919 , 720

0.0003955206841 , 0.02073186127 , 0.01205295913 , 0.03469871337 ,  
0.02051464393 , 0.01667804403 , 0.8142546601 , 725

0.0003897509227 , 0.01975763557 , 0.01202755495 , 0.03369203877 ,  
0.02055041527 , 0.01671896250 , 0.8046688978 , 730

0.0003835867653 , 0.01881108011 , 0.01199422064 , 0.03273537803 ,  
0.02058806225 , 0.01676549469 , 0.7943662579 , 735

0.0003770584164 , 0.01789256538 , 0.01195312910 , 0.03182350152 ,  
0.02062782095 , 0.01681722100 , 0.7832867316 , 740

0.0003701942550 , 0.01700234487 , 0.01190439944 , 0.03095172658 ,  
0.02066994775 , 0.01687380583 , 0.7713640880 , 745

0.0003630215269 , 0.01614058365 , 0.01184810659 , 0.03011585337 ,  
0.02071472224 , 0.01693499112 , 0.7585254540 , 750

0.0003555659382 , 0.01530734526 , 0.01178428264 , 0.02931208789 ,  
0.02076245193 , 0.01700059600 , 0.7446902368 , 755

0.0003478525225 , 0.01450262233 , 0.01171292679 , 0.02853700061 ,  
0.02081347580 , 0.01707051226 , 0.7297696318 , 760

0.0003399073213 , 0.01372640517 , 0.01163402470 , 0.02778752584 ,  
0.02086816496 , 0.01714469542 , 0.7136671668 , 765

0.0003317548288 , 0.01297857805 , 0.01154753020 , 0.02706085494 ,  
0.02092693309 , 0.01722317921 , 0.6962757933 , 770

0.0003234208736 , 0.01225902982 , 0.01145339596 , 0.02635447764 ,  
0.02099023514 , 0.01730606243 , 0.6774793542 , 775

0.0003149304262 , 0.01156756902 , 0.01135155722 , 0.02566609898 ,  
0.02105857865 , 0.01739352368 , 0.6571496792 , 780

0.0003063098335 , 0.01090400966 , 0.01124196189 , 0.02499367870 ,  
0.02113252308 , 0.01748581177 , 0.6351480597 , 785

0.0002975858838 , 0.01026812711 , 0.01112456577 , 0.02433538859 ,  
0.02121268863 , 0.01758325601 , 0.6113234771 , 790

0.0002887852747 , 0.009659651139 , 0.01099933582 , 0.02368959609 ,  
0.02129976393 , 0.01768627251 , 0.5855115248 , 795

0.0002799358053 , 0.009078297596 , 0.01086627149 , 0.02305488171 ,  
0.02139450856 , 0.01779536308 , 0.5575352020 , 800

0.0002710652654 , 0.008523736524 , 0.01072540022 , 0.02243001233 ,  
0.02149776346 , 0.01791112674 , 0.5272032788 , 805

0.0002622024247 , 0.007995627055 , 0.01057680256 , 0.02181397202 ,  
0.02161045107 , 0.01803425729 , 0.4943121657 , 810

0.0002533759824 , 0.007493581443 , 0.01042060747 , 0.02120593201 ,  
0.02173358644 , 0.01816555585 , 0.4586444795 , 815



0.0002446146645 , 0.007017176890 , 0.01025700629 , 0.02060526477 ,  
 0.02186828011 , 0.01830593303 , 0.4199704066 , 820

0.0002359469385 , 0.006565947924 , 0.01008625786 , 0.02001153917 ,  
 0.02201574356 , 0.01845641486 , 0.3780484002 , 825

0.0002274017320 , 0.006139411166 , 0.009908714040 , 0.01942455332 ,  
 0.02217728194 , 0.01861813554 , 0.3326297107 , 830

0.0002190067963 , 0.005737025639 , 0.009724802995 , 0.01884429068 ,  
 0.02235430499 , 0.01879235016 , 0.2834576150 , 835

0.0002107894268 , 0.005358217887 , 0.009535050476 , 0.01827094895 ,  
 0.02254831376 , 0.01898042229 , 0.2302735663 , 840

0.0002027764976 , 0.005002386834 , 0.009340090136 , 0.01770494656 ,  
 0.02276088505 , 0.01918381073 , 0.1728235415 , 845

0.0001949927793 , 0.004668870254 , 0.009140636648 , 0.01714686389 ,  
 0.02299367489 , 0.01940407425 , 0.1108588866 , 850

0.0001874623359 , 0.004356985468 , 0.008937516163 , 0.01659749001 ,  
 0.02324837190 , 0.01964282879 , 0.04414996244 , 855

Berechnung des OE mit der Tieftemperaturfunktion;

```

unassign('xca', 'xcg', 'xmna', 'xmng', 'xsia', 'xsig', 'xia'):
KC:=0.004172901178363116:
KMn:=0.016259302454380353:
KSi:=0.01980201338071991:
T:=695+273:
theta:=T-273: for i from 1 to 9 do
temp[i]:=T+5:
T:=temp[i]:
theta:=T-273:
müfeeq:=(GaL-Gg) - (xsia-xsig)*ggprimesi - (xmna-xmng)*ggprimemn -
(xca-xcg)*ggprimec = 0:
mümneq:=(gaprimemnL-ggprimemn) = 0:
müsieq:=(gaprimesiL-ggprimesi) = 0:
müceq:=(gaprimecL-ggprimec) = 0:
MBC:=KC - xca*xia - xcg*(1-xia)=0:
MBMn:=KMn - xmna*xia - xmng*(1-xia)=0:
MBSi:=KSi - xsia*xia - xsig*(1-xia)=0:
numsol:=fsolve({müfeeq,mümneq,müsieq,müceq,MBC,MBMn,MBSi},
{xca,xcg,xmna,xmng, xsia,xsig,xia},
{xca=0..0.1,xmna=0..0.1,xsia=0..0.1,xcg=0..0.1,xmng=0..0.1,xsig=0..0.1,
xia=0..1});
assign(numsol);
print(xca,xcg,xmna,xmng,xsia,xsig,xia,theta):
unassign('xca', 'xmna', 'xsia', 'xcg', 'xmng', 'xsig', 'xia'):
od:

```

0.0004198927067 , 0.02613971428 , 0.01204605960 , 0.04091992313 ,  
 0.02035041073 , 0.01659217727 , 0.8540810845 , 700

0.0004149771427 , 0.02495978291 , 0.01202831949 , 0.03966290018 ,  
 0.02037394927 , 0.01663836140 , 0.8468953443 , 705

0.0004098197514 , 0.02381983836 , 0.01201096079 , 0.03843976899 ,  
 0.02040012651 , 0.01667928236 , 0.8392533774 , 710

0.0004044688299 , 0.02272102695 , 0.01199450873 , 0.03725050595 ,  
 0.02042920050 , 0.01671501475 , 0.8311373856 , 715

0.0003989779099 , 0.02166451989 , 0.01197958082 , 0.03609522746 ,  
 0.02046144495 , 0.01674563814 , 0.8225334077 , 720

0.0003934057045 , 0.02065149011 , 0.01196689596 , 0.03497418187 ,  
 0.02049714639 , 0.01677123552 , 0.8134327315 , 725

0.0003878179680 , 0.01968317684 , 0.01195729819 , 0.03388778463 ,  
 0.02053659776 , 0.01679187978 , 0.8038345264 , 730

0.0003822856115 , 0.01876077644 , 0.01195175354 , 0.03283655357 ,  
 0.02058009315 , 0.01680763674 , 0.7937471797 , 735

0.0003768878683 , 0.01788556040 , 0.01195138344 , 0.03182116184 ,  
 0.02062791496 , 0.01681853941 , 0.7831923978 , 740

Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems (7 Gleichungen) für das PE;

Berechnung des PE mit der Hochtemperaturfunktion;

```

unassign('xca', 'xcg', 'xmna', 'xmng', 'xsia', 'xsi', 'xia'):
xC0:=0.004172901178363116:
KMn:=58.907453909814336:
KSi:=48.36852149941941:
xmng:=KSi*(1-xcg)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
xsi:=KMn*(1-xcg)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
xmna:=KSi*(1-xca)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
xsia:=KMn*(1-xca)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
T:=695+273:
theta:=T-273:
for i from 1 to 9 do
temp[i]:=T+5:
T:=temp[i]:
theta:=T-273:
eq1:= (GaH-Gg)/(xca-xcg) - (mücaH-GaL)/(1-xca) = 0:
eq2:= (GaH-Gg)/(xca-xcg) - (mücg-Gg)/(1-xcg) = 0:
MBC:= xC0 - xca*xia - xcg*(1-xia) = 0:
numsol:=fsolve({eq1,eq2,MBC},{xca,xcg,xia},{xca=0..0.1,xcg=0..0.1,
xia=-100..1});
assign(numsol);
print(xca,xcg,xmna,xmng,xsia,xsi,xia,theta):
unassign('xca','xcg','xia'): od:

```

0.0006421137332 , 0.03162344943 , 0.01634932176 , 0.01584247248 ,  
 0.01991164683 , 0.01929436105 , 0.8860350154 , 700

0.0006259235809 , 0.03010787116 , 0.01634958663 , 0.01586726708 ,  
 0.01991196941 , 0.01932455810 , 0.8796898479 , 705

0.0006098260404 , 0.02864096106 , 0.01634984998 , 0.01589126547 ,  
 0.01991229015 , 0.01935378546 , 0.8728886599 , 710

0.0005937699786 , 0.02722072488 , 0.01635011266 , 0.01591450029 ,  
 0.01991261006 , 0.01938208287 , 0.8655824065 , 715

0.0005777097110 , 0.02584532941 , 0.01635037540 , 0.01593700152 ,  
0.01991293005 , 0.01940948686 , 0.8577154671 , 720

0.0005616036731 , 0.02451305908 , 0.01635063889 , 0.01595879723 ,  
0.01991325095 , 0.01943603160 , 0.8492242979 , 725

0.0005454159853 , 0.02322237478 , 0.01635090372 , 0.01597991260 ,  
0.01991357348 , 0.01946174776 , 0.8400365223 , 730

0.0005291121272 , 0.02197176467 , 0.01635117045 , 0.01600037237 ,  
0.01991389833 , 0.01948666547 , 0.8300681763 , 735

0.0005126622137 , 0.02075986164 , 0.01635143957 , 0.01602019889 ,  
0.01991422608 , 0.01951081196 , 0.8192224570 , 740

0.0004960393930 , 0.01958538732 , 0.01635171151 , 0.01603941309 ,  
0.01991455728 , 0.01953421270 , 0.8073867269 , 745

0.0004792198809 , 0.01844715231 , 0.01635198668 , 0.01605803442 ,  
0.01991489240 , 0.01955689140 , 0.7944292527 , 750

0.0004621814916 , 0.01734401072 , 0.01635226542 , 0.01607608162 ,  
0.01991523188 , 0.01957887088 , 0.7801944542 , 755

0.0004449041648 , 0.01627487275 , 0.01635254807 , 0.01609357253 ,  
0.01991557612 , 0.01960017285 , 0.7644975103 , 760

0.0004273719378 , 0.01523877298 , 0.01635283490 , 0.01611052295 ,  
0.01991592544 , 0.01962081656 , 0.7471185049 , 765

0.0004095685234 , 0.01423472283 , 0.01635312616 , 0.01612694903 ,  
0.01991628017 , 0.01964082170 , 0.7277909114 , 770

0.0003914812722 , 0.01326183882 , 0.01635342206 , 0.01614286525 ,  
0.01991664054 , 0.01966020587 , 0.7061915420 , 775

0.0003730974526 , 0.01231922199 , 0.01635372282 , 0.01615828629 ,  
0.01991700683 , 0.01967898698 , 0.6819216379 , 780

0.0003544074531 , 0.01140606229 , 0.01635402859 , 0.01617322543 ,  
0.01991737922 , 0.01969718118 , 0.6544867008 , 785

0.0003354031013 , 0.01052157585 , 0.01635433949 , 0.01618769547 ,  
0.01991775787 , 0.01971480408 , 0.6232639902 , 790

0.0003160767997 , 0.009664989453 , 0.01635465567 , 0.01620170908 ,  
0.01991814294 , 0.01973187108 , 0.5874574380 , 795

0.0002964232545 , 0.008835581969 , 0.01635497720 , 0.01621527804 ,  
0.01991853452 , 0.01974839656 , 0.5460351478 , 800

0.0002764377679 , 0.008032637545 , 0.01635530416 , 0.01622841407 ,  
0.01991893272 , 0.01976439478 , 0.4976324074 , 805

0.0002561179939 , 0.007255496127 , 0.01635563658 , 0.01624112797 ,  
0.01991933758 , 0.01977987889 , 0.4404098322 , 810

0.0002354622802 , 0.006503501078 , 0.01635597451 , 0.01625343048 ,  
 0.01991974914 , 0.01979486197 , 0.3718228261 , 815  
 0.0002144701243 , 0.005776016300 , 0.01635631794 , 0.01626533200 ,  
 0.01992016739 , 0.01980935670 , 0.2882498987 , 820  
 0.0001931418395 , 0.005072414063 , 0.01635666686 , 0.01627684282 ,  
 0.01992059235 , 0.01982337558 , 0.1843539044 , 825  
 0.0001714802180 , 0.004392117664 , 0.01635702124 , 0.01628797235 ,  
 0.01992102394 , 0.01983693010 , 0.05193918895 , 830  
 0.0001494879721 , 0.003734535401 , 0.01635738103 , 0.01629873028 ,  
 0.01992146213 , 0.01985003206 , -0.1222761442 , 835  
 0.0001271693778 , 0.003099101769 , 0.01635774616 , 0.01630912586 ,  
 0.01992190681 , 0.01986269272 , -0.3613135387 , 840  
 0.0001045308281 , 0.002485288338 , 0.01635811652 , 0.01631916774 ,  
 0.01992235787 , 0.01987492261 , -0.7088554097 , 845  
 0.00008157803033 , 0.001892537734 , 0.01635849203 , 0.01632886504 ,  
 0.01992281519 , 0.01988673283 , -1.259201648 , 850  
 0.00005831920562 , 0.001320338420 , 0.01635887254 , 0.01633822612 ,  
 0.01992327861 , 0.01989813359 , -2.260316424 , 855  
 0.00003476326816 , 0.0007681808467 , 0.01635925791 , 0.01634725932 ,  
 0.01992374795 , 0.01990913502 , -4.642267149 , 860  
 0.00001092077709 , 0.0002355786626 , 0.01635964797 , 0.01635597260 ,  
 0.01992422300 , 0.01991974682 , -17.52585940 , 865

Berechnung des PE mit der Tieftemperaturfunktion;

```

unassign('xca', 'xcg', 'xmna', 'xmng', 'xsia', 'xsig', 'xia'):
xC0:=0.004172901178363116:
KMn:=58.907453909814336:
KSi:=48.36852149941941:
xmng:=KSi*(1-xcg)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
xsig:=KMn*(1-xcg)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
xmna:=KSi*(1-xca)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
xsia:=KMn*(1-xca)/(KMn+KSi+KMn*KSi):
T:=695+273:
theta:=T-273:
for i from 1 to 9 do
temp[i]:=T+5:
T:=temp[i]:
theta:=T-273:
eq1:= (GaL-Gg)/(xca-xcg) - (mücaL-GaL)/(1-xca) = 0:
eq2:= (GaL-Gg)/(xca-xcg) - (mücg-Gg)/(1-xcg) = 0:
MBC:= xC0 - xca*xia - xcg*(1-xia) = 0:
numsol:=fsolve({eq1,eq2,MBC},{xca,xcg,xia},{xca=0..0.1,xcg=0..0.1,
xia=-100..1});
assign(numsol);
print(xca,xcg,xmna,xmng,xsia,xsig,xia,theta):
unassign('xca', 'xcg', 'xia'):
od:
  
```

0.0006477908941 , 0.03182486497 , 0.01634922888 , 0.01583917736 ,  
0.01991153372 , 0.01929034796 , 0.8869326135 , 700

0.0006307339712 , 0.03027754476 , 0.01634950793 , 0.01586449125 ,  
0.01991187357 , 0.01932117745 , 0.8805211383 , 705

0.0006135576953 , 0.02877175707 , 0.01634978893 , 0.01588912567 ,  
0.01991221580 , 0.01935117943 , 0.8735947766 , 710

0.0005963401670 , 0.02731024206 , 0.01635007061 , 0.01591303580 ,  
0.01991255885 , 0.01938029929 , 0.8661161134 , 715

0.0005791672850 , 0.02589583597 , 0.01635035155 , 0.01593617524 ,  
0.01991290101 , 0.01940848054 , 0.8580487055 , 720

0.0005621326959 , 0.02453143813 , 0.01635063024 , 0.01595849656 ,  
0.01991324041 , 0.01943566541 , 0.8493586520 , 725

0.0005453405894 , 0.02322007594 , 0.01635090495 , 0.01597995021 ,  
0.01991357498 , 0.01946179357 , 0.8400175114 , 730

0.0005289026679 , 0.02196476118 , 0.01635117387 , 0.01600048695 ,  
0.01991390250 , 0.01948680501 , 0.8300045455 , 735

0.0005129426754 , 0.02076860800 , 0.01635143498 , 0.01602005580 ,  
0.01991422049 , 0.01951063769 , 0.8193118595 , 740

### A.3 GES-file aus Thermo-Calc für (Fe,Mn,Si : C,Va)-System

```

OUTPUT FROM GIBBS ENERGY SYSTEM ON PC/WINDOWS NT
FROM DATABELLEASE: FEDAT
ALL DATA IN SI UNITS
FUNCTIONS VALID FOR 298.15<T< 6000.00 K UNLESS OTHER LIMITS STATED
ELEMENT STABLE ELEMENT REFERENCE MASS H298-H0 S298
0 VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00
1 C GRAPHITE 1.2011E+01 1.0540E+03 5.7400E+00
2 FE BCC_A2 5.5847E+01 4.4890E+03 2.7280E+01
3 MN CBCC_A12 5.4938E+01 4.9960E+03 3.2008E+01
4 SI DIAMOND_A4 2.8085E+01 3.2175E+03 1.8820E+01
SPECIES STOICHIOMETRY
1 C C
2 FE FE
3 MN MN
4 SI SI
5 VA VA

```

#### BCC\_A2

```

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING
Magnetic function below Curie Temperature
+1-.905299383*TAO**(-1)-.153008346*TAO**3-.00680037095*TAO**9
-.00153008346*TAO**15
Magnetic function above Curie Temperature
-.0641731208*TAO**(-5)-.00203724193*TAO**(-15)
-4.27820805E-04*TAO**(-25)
2 SUBLATTICES, SITES 1: 3
CONSTITUENTS: FE,MN,SI : C,VA

G(BCC_A2,FE:C;0) - 3 H298 (GRAPHITE,C;0) -H298 (BCC_A2,FE;0) = +322050
+75.667*T+GHSERFE+GPFEBCC+3*GHSERCC+3*GPCGRA
TC(BCC_A2,FE:C;0) = 1043
BMAGN(BCC_A2,FE:C;0) = 2.22
G(BCC_A2,MN:C;0) - 3 H298 (GRAPHITE,C;0) -H298 (CBCC_A12,MN;0) = +10000
+30*T+GHSERMN+3*GHSERCC
G(BCC_A2,SI:C;0) - 3 H298 (GRAPHITE,C;0) -H298 (DIAMOND_A4,SI;0) = +322050
-75.667*T+GSIBCC+3*GHSERCC+3*GPCGRA
G(BCC_A2,FE:VA;0) -H298 (BCC_A2,FE;0) = +GHSERFE+GPFEBCC
TC(BCC_A2,FE:VA;0) = 1043
BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) = 2.22
G(BCC_A2,MN:VA;0) -H298 (CBCC_A12,MN;0) = +GMNBCC
TC(BCC_A2,MN:VA;0) = 298.15<T< 2000.00: -580
BMAGN(BCC_A2,MN:VA;0) = 298.15<T< 2000.00: -.27
G(BCC_A2,SI:VA;0) -H298 (DIAMOND_A4,SI;0) = +GSIBCC
TC(BCC_A2,SI:VA;0) = +ZERO
BMAGN(BCC_A2,SI:VA;0) = +ZERO
L(BCC_A2,FE,MN:C;0) = +34052-23.467*T
L(BCC_A2,FE,SI:C;0) = 78866
L(BCC_A2,FE:C,VA;0) = -190*T
L(BCC_A2,FE,MN:VA;0) = -2759+1.237*T
TC(BCC_A2,FE,MN:VA;0) = 123
L(BCC_A2,FE,MN,SI:VA;0) = -97474
L(BCC_A2,FE,SI:VA;0) = +4*L0BCC-4*FESIW1
L(BCC_A2,FE,SI:VA;1) = +8*L1BCC
L(BCC_A2,FE,SI:VA;2) = +16*L2BCC
TC(BCC_A2,FE,SI:VA;1) = +8*ETCFESI
L(BCC_A2,MN,SI:VA;0) = -89620.7+2.94097*T
L(BCC_A2,MN,SI:VA;1) = -7500

```

**FCC\_A1**

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER\_MUGGIANU  
 ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

+1-.860338755\*TAO\*\*(-1)-.17449124\*TAO\*\*3-.00775516624\*TAO\*\*9  
 -.0017449124\*TAO\*\*15

Magnetic function above Curie Temperature

-.0426902268\*TAO\*\*(-5)-.0013552453\*TAO\*\*(-15)  
 -2.84601512E-04\*TAO\*\*(-25)

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1

CONSTITUENTS: FE,MN,SI : C,VA

G(FCC\_A1,FE:C;0)-H298(GRAPHITE,C;0)-H298(BCC\_A2,FE;0) = +77207  
 -15.877\*T+GFEEFCC+GHSEFCC+GPCFCC

TC(FCC\_A1,FE:C;0) = -201

BMAGN(FCC\_A1,FE:C;0) = -2.1

G(FCC\_A1,MN:C;0)-H298(GRAPHITE,C;0)-H298(CBCC\_A12,MN;0) = +502  
 +15.261\*T+GHSEFCC+GHSEFCC

G(FCC\_A1,SI:C;0)-H298(GRAPHITE,C;0)-H298(DIAMOND\_A4,SI;0) = +GHSEFCC  
 +GHSEFCC-20510+38.7\*T

G(FCC\_A1,FE:VA;0)-H298(BCC\_A2,FE;0) = +GFEEFCC+GPFEEFCC

TC(FCC\_A1,FE:VA;0) = -201

BMAGN(FCC\_A1,FE:VA;0) = -2.1

G(FCC\_A1,MN:VA;0)-H298(CBCC\_A12,MN;0) = +GMNFCC

TC(FCC\_A1,MN:VA;0) = -1620

BMAGN(FCC\_A1,MN:VA;0) = -1.86

G(FCC\_A1,SI:VA;0)-H298(DIAMOND\_A4,SI;0) = 298.15<T< 3600.00: +GSIFCC

TC(FCC\_A1,SI:VA;0) = +ZERO

BMAGN(FCC\_A1,SI:VA;0) = +ZERO

L(FCC\_A1,FE,MN:C;0) = +34052-23.467\*T

L(FCC\_A1,FE,SI:C;0) = +143220+39.31\*T

L(FCC\_A1,FE,SI:C;1) = -216321

L(FCC\_A1,FE:C,VA;0) = -34671

L(FCC\_A1,MN:C,VA;0) = -43433

L(FCC\_A1,FE,MN:VA;0) = -7762+3.865\*T

L(FCC\_A1,FE,MN:VA;1) = -259

TC(FCC\_A1,FE,MN:VA;0) = -2282

TC(FCC\_A1,FE,MN:VA;1) = -2068

L(FCC\_A1,FE,MN,SI:VA;0) = -56655-55.613\*T

TC(FCC\_A1,FE,MN,SI:VA;0) = 13854

L(FCC\_A1,FE,SI:VA;0) = -125248+41.116\*T

L(FCC\_A1,FE,SI:VA;1) = -142708

L(FCC\_A1,FE,SI:VA;2) = 89907

L(FCC\_A1,MN,SI:VA;0) = -95600+2.94097\*T

L(FCC\_A1,MN,SI:VA;1) = -7500