

Zahlen etwas geändert. Die Lage des Entmischungsgebietes kann nur als Annäherung an die Wirklichkeit aufgefaßt werden. Zu beachten ist in Abb. 86, daß das Eutektikum E_1 so nahe an dem Punkt für Blei liegt, daß beide Punkte in der Abbildung zusammenzufallen scheinen. Das Dreistoffeutektikum liegt ebenfalls sehr nahe dem Eutektikum E_1 und E_2 .

FF. Metastabile Gleichgewichte. Unterkühlungen. Unvollkommene Gleichgewichte.

127. Bisher war nur von solchen Zuständen die Rede, die dem wirklichen Gleichgewicht entsprachen. Nur auf solche ist die Phasenlehre anwendbar. Alle Schlüsse, die man auf Grund der Phasenlehre zieht, gelten streng genommen nur für den endgültigen Gleichgewichtszustand, nicht für Zwischenzustände. In der Technik spielen aber die letzteren vielfach eine hervorragende Rolle. So befindet sich z. B. der gehärtete Werkzeugstahl, auch der gehärtete und angelassene, ferner das weiße Roheisen in solchen Zwischenzuständen, während der gegläute Werkzeugstahl und das graue Roheisen in den endgültigen Gleichgewichtszustand ganz oder teilweise übergeführt sind.

Man kann sich die Gleichgewichtszustände mit Hilfe der Beispiele aus der Mechanik fester Körper bis zu einem gewissen Grade versinnlichen. Stellt man einen Kegel mit der Spitze auf eine wagerechte ebene Unterlage, und gelingt es, ihn in dieser Lage zu erhalten, so nennt man das Gleichgewicht „labil“. Der geringste Anstoß genügt, um Änderung der Gleichgewichtslage herbeizuführen. Der Kegel nimmt dann eine neue Gleichgewichtsstellung an, indem er sich mit einer Mantellinie auf die wagerechte Unterlage auflegt. Zur Überführung aus dem labilen Gleichgewicht in die neue Gleichgewichtslage ist keine äußere Arbeit erforderlich; im Gegenteil, der umstürzende Kegel leistet Arbeit, indem die in seinem Schwerpunkt vereinigt gedachte Masse sich der Unterlage nähert. Die Erschütterung, die die Gleichgewichtsänderung herbeiführte, ist nicht als äußere aufgewendete Arbeit aufzufassen, da der Betrag der Erschütterung ja unendlich klein sein kann. Der Übergang aus der labilen in die neue Gleichgewichtslage geschieht freiwillig, unter Leistung von Arbeit. Die in dem labil gestützten Kegel aufgespeicherte potentielle Energie (bedingt durch die hohe Lage des Schwerpunktes) sucht einem allgemeinen Naturgesetz folgend unter Abgabe von Energie einen niedrigeren Wert anzunehmen, wie er bedingt wird durch die niedrigere Lage des Schwerpunktes in dem auf der Mantellinie gestützten Kegel. Die letztere Lage des Kegels entspricht einem stabilen Gleichgewicht. Wesentliches Kennzeichen für den Übergang aus einem labilen in ein stabileres Gleichgewicht ist die Verminderung der Energie.

Es gibt aber noch andere Arten von Gleichgewichten, als die bisher genannten. Man kann z. B. einen Balken von rechteckigem Querschnitt längs auf eine ebene und wagerechte Unterlage so legen, daß die lange Rechteckseite des Querschnitts senkrecht steht (Stellung I), oder so, daß die lange Rechteckseite auf der Unterlage aufruht (Stellung II). Beide Lagen entsprechen Gleichgewichtszuständen, sie unterscheiden sich nur durch den Grad der Stabilität. Der Zustand II ist stabiler als der Zustand I. Der letztere ist aber nicht labil, denn es genügt nicht eine unendlich kleine Erschütterung, um die Stellung I in die Stellung II überzuführen. Der Zustand I bildet eine Zwischenstufe zwischen dem labilen und dem stabilen Gleichgewicht. In der Mechanik hat man keine besondere Bezeichnung für diese Zwischenstufe des Gleichgewichts. In der Chemie und Physik nennt man diese Zwischenstufe ein metastabiles Gleichgewicht. (L_1 20.)

128. Es bietet einige Schwierigkeiten, den Übergang zu finden von den mechanischen Gleichgewichten zu dem allgemeineren Begriff des Gleichgewichts, wie er heute in der Physik und Chemie gebraucht wird. Das bisher aus der Mechanik entlehnte Beispiel ist ein Gleichgewicht der Lage. Wenn der Übergang aus einem labilen in ein stabiles Gleichgewicht der Lage erfolgt, so findet Änderung der Energie statt. Der in Frage kommende Energieinhalt des Systems ist Energie der Lage (potentielle Energie). Dieser wird beim Übergang in den stabileren Gleichgewichtszustand verringert, indem ein Teil davon zur Leistung äußerer Arbeit verbraucht wird.

Es gibt aber noch andere Arten der Energie. So hat z. B. ein wärmerer Körper einen größeren Energieinhalt als ein kälterer. Die Wärmeenergie denken wir uns als Schwingungen, die um so lebhafter werden, je höher die Temperatur steigt, und die beim absoluten Nullpunkt aufhören. Bringen wir einen wärmeren Körper in eine kältere Umgebung, so besteht kein Gleichgewicht. Der wärmere Körper sucht seinen Energieinhalt freiwillig zu vermindern, indem er Wärme an die kältere Umgebung abgibt. Gleichgewicht tritt erst ein, wenn der Körper dieselbe Temperatur angenommen hat, wie die Umgebung. Der dann vorhandene Gleichgewichtszustand ist stabil.

Wasser kann in flüssiger Form bei Atmosphärendruck bei jeder Temperatur zwischen 0 und 100 C° bestehen. Wir sagen, das flüssige Wasser befindet sich bei diesen Temperaturen im stabilen Gleichgewicht. Gelingt es, flüssiges Wasser bei Atmosphärendruck unterhalb 0° im flüssigen Zustand zu erhalten, so befindet sich das flüssige Wasser in einem metastabilen Gleichgewicht. Ein verhältnismäßig geringfügiger äußerer Anlaß, z. B. Umrühren oder Einwerfen eines Eiskristalls in das Wasser genügt, um den Übergang aus dem metastabilen Zustand in den stabilen herbeizuführen: Das Wasser erstarrt unter Verminderung seines Energiegehaltes, indem es Wärme (Schmelzwärme) an die Umgebung abgibt. — Dagegen befindet sich Eis, das man bei Atmosphärendruck in eine Umgebung von höherer Temperatur als 0 C° bringt, in keinem Gleichgewichtszustand, nicht einmal in einem labilen. Sein Zustand wäre zu vergleichen mit dem eines Kegels, der auf die Spitze gestellt war und im Umfallen begriffen ist.

129. In vielen Fällen bedarf der Übergang vom metastabilen Gleichgewicht zum stabilen eines besonders starken Anreizes, so daß es scheinen könnte, daß das metastabile Gleichgewicht bereits dem stabilen entspricht. Wie wir später sehen werden, ist weißes Roheisen metastabil; dem stabileren Zustand entspricht das graue Roheisen. Der Übergang von dem weißen Roheisen zum grauen erfolgt nur träge und bedarf besonderen Anreizes. Ebenso liegt gehärteter Werkzeugstahl im metastabilen Zustand vor, während der gegläute Stahl stabil ist. Wir benutzen in diesem Falle die metastabile Form für technische Zwecke, namentlich für Werkzeuge, und verlassen uns darauf, daß der Übergang in den stabilen Zustand unter gewöhnlichen Verhältnissen freiwillig nicht erfolgt, weil die Geschwindigkeit des Übergangs bei gewöhnlichen Wärmegraden als unendlich klein gedacht werden kann. Sobald man aber durch Steigerung der Temperatur diese Geschwindigkeit erhöht, so nähert sich der gehärtete Stahl dem stabilen Gleichgewicht um einen bestimmten Betrag. Wir nennen dies in der Werkzeugtechnik das Anlassen des Stahles. Dieser nimmt dann andere Eigenschaften an, die denen des Stahls im stabilen Zustand näher kommen. Das Anlassen kann auch unbeabsichtigt eintreten, wenn der Werkzeugstahl bei der Bearbeitung von Werkstücken infolge der in Wärme umgesetzten Arbeit auf zu hohe Wärmegrade erhitzt und dadurch die Geschwindigkeit des Übergangs nach dem stabilen Zustand gesteigert wird. Hierin liegt ja der Grund für die Begrenzung der Schnittgeschwindigkeit und der Größe des in der Zeiteinheit abgelösten Spanvolumens. Geht man über dieses Grenzmaß

hinaus, so kann sich der Stahl infolge der Erwärmung dem stabilen Zustand soweit nähern, daß er seine Härte, von der die Verwendungsfähigkeit als Werkzeug abhängt, in zu hohem Maße verliert. Auch der sogenannte Schnellstahl, der höhere Wärmegrade verträgt, befindet sich in einem metastabilen Zustand. Seine Brauchbarkeit als Schnelldrehstahl beruht nur darin, daß die Geschwindigkeit des Übergangs aus dem metastabilen in den stabilen Zustand selbst bei höheren Wärmegraden noch so gering ist, daß sie praktisch nicht ins Gewicht fällt. Man ersieht aus dem Beispiel, daß wir als Techniker den metastabilen Zuständen besondere Beachtung schenken müssen.

130. Es ist nicht immer leicht zu übersehen, ob ein beobachteter Zustand metastabil oder stabil ist. Glücklicherweise ist die Phasenregel ein zuverlässiger Wegweiser, der uns vielfach Aufschluß gibt, ob ein Gleichgewicht als stabil oder metastabil zu betrachten ist. In allen Fällen z. B., wo die Zahl der nebeneinander beobachteten Phasen die nach der Phasenregel zulässige Höchstzahl überschreitet, wissen wir mit Sicherheit, daß stabiles Gleichgewicht nicht vorliegen kann. Es besteht aber noch folgende Regel, die gute Dienste leistet:

Irgendein System befinde sich unter gewissen Verhältnissen A in dem stabilen Zustand I, unter anderen Verhältnissen B dagegen in dem stabilen Zustand II. Es ist dann vielfach möglich, beim Übergang der Verhältnisse von A nach B den Zustand I auch unter den Verhältnissen B beizubehalten, also den Übergang von I nach II zu unterschlagen. Dagegen ist es unmöglich, unter gleichbleibenden Verhältnissen B den Zustand I herbeizuführen.

Diese Regel soll durch einige Beispiele erläutert werden.

Wasser befindet sich oberhalb 0 C° (Verhältnis A) im stabilen flüssigen Zustand (Zustand I). Unterhalb 0 C° (Verhältnis B) entspricht dagegen das Eis (Zustand II) dem stabilen Gleichgewicht. Es ist nun wohl möglich, bei Abkühlung des Wassers von höherer Temperatur auf Wärmegrade unterhalb 0 C° (Übergang von Verhältnis A zu Verhältnis B) unter gewissen Bedingungen das Wasser in tropfbar flüssiger Form beizubehalten (im Zustand I). Dieser Zustand ist metastabil. Unmöglich dagegen ist es, bei Temperaturen unterhalb 0 C° (Verhältnis B) flüssiges Wasser aus Eis herzustellen¹⁾. Auf Grund dieses Beispiels erscheint die Regel selbstverständlich. Ihr Wert geht aber aus anderen Beispielen hervor, wo die Lage nicht so selbstverständlich ist.

Schwefel kann oberhalb 95 C° stabil nur als monokliner Schwefel S_m , unterhalb 95 C° nur als rhombischer Schwefel S_r , auftreten. Kühlt man S_m von einer Temperatur oberhalb 95 C° ab, so wird in der Regel, wenn die Abkühlung nicht sehr langsam erfolgt, der Übergang $S_m \rightarrow S_r$ nicht vor sich gehen. Der Schwefel bleibt auch unterhalb 95 C° in der Form S_m und kann als solcher vielfach bis Zimmerwärme erhalten bleiben. Er befindet sich alsdann in einem metastabilen Gleichgewicht und kann verhältnismäßig lange darin verharren, ohne daß das stabile Gleichgewicht, das dem S_r entspricht, eintritt. Haben wir dagegen Schwefel in seiner rhombischen Form (S_r), so ist es auf keine Weise möglich, ihn bei Temperaturen unterhalb 95 C° in die Form S_m umzuwandeln. Daraus ergibt sich, daß der S_m unterhalb 95 C° nicht stabil sein kann.

Man spricht von einer „Unterkühlung“, wenn bei der Abkühlung eine Umwandlung, wie die hier besprochene, oder eine Aggregatzustandsänderung unterschlagen wird. Unterhalb 95 C° ist es möglich, infolge Unterkühlung den S_m als solchen beizubehalten. Ein solcher unterkühlter Stoff ist immer metastabil.

¹⁾ Atmosphärendruck ist vorausgesetzt.

Noch hartnäckiger als der metastabile Zustand des S_m ist der metastabile Zustand des Zinns. Das Zinn vermag in zwei Allotropien aufzutreten. Die gewöhnliche Form, in der es uns bekannt ist, weißes Zinn (weiße Farbe, metallischer Glanz) ist nur oberhalb $+20\text{ C}^\circ$ stabil. Unterhalb dieser Temperatur ist das Bereich, in dem das sog. graue Zinn stabil ist, das graue, nichtmetallische Farbe ohne Glanz zeigt, und für technische Zwecke wegen seines ungenügenden Zusammenhanges unbrauchbar ist (Cohen und van Eijk, L_1 21). Diese Feststellung muß jeden überraschen, der weiß, daß man Zinn in seiner weißen Form auch bei Temperaturen unterhalb $+20\text{ C}^\circ$ benutzen kann, ohne daß der Übergang in die graue Form erfolgt. Es gelingt überhaupt, auch unterhalb $+20\text{ C}^\circ$, nur unter Anwendung besonderer Hilfsmittel, den Anreiz zum Übergang des weißen Zinns in die graue Form zu geben. Man würde also geneigt sein, die gewöhnliche Form des weißen Zinns als auch unterhalb $+20\text{ C}^\circ$ stabil zu betrachten. Und doch ist dies nicht der Fall. Hat man einmal durch besondere Hilfsmittel graues Zinn gewonnen, so ist es ausgeschlossen, dieses unterhalb $+20\text{ C}^\circ$ in weißes Zinn umzuwandeln. Die Umwandlung ist erst möglich von $+20\text{ C}^\circ$ ab. Auf Grund unserer Regel und dieser Feststellung ist also entschieden, daß das weiße Zinn unterhalb $+20\text{ C}^\circ$ metastabil ist.

131. Sehr häufig werden Unterkühlungen beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand beobachtet. Erhitzt man z. B. in einem Glaskolben Kristalle von Natriumthiosulfat, so schmelzen diese etwa bei 56 C° in ihrem Kristallwasser zu einer homogenen Flüssigkeit. Überläßt man die Flüssigkeit der langsamen Abkühlung, so kann man sie ohne Schwierigkeit bis zu Zimmerwärme unterkühlen, ohne daß Kristallisation des Salzes erfolgt. Man kann aber die Unterkühlung sofort beseitigen, wenn man einen Kristall des Thiosulfates in die unterkühlte Flüssigkeit einwirft. Sofort beginnt Kristallisation und Erstarrung unter kräftiger Wiedererwärmung. Man nennt das Einwerfen des Kristalls zum Zweck der Beseitigung der Unterkühlung das „Impfen“. Das Thiosulfat zeigt die Erscheinung der Unterkühlung sehr auffällig und beim Versuch sind keine besonderen Vorsichtsmaßregeln erforderlich.

Die Erscheinung der Unterkühlung ist sehr häufig. Man findet sie mehr oder weniger ausgeprägt bei einer ganzen Reihe von Stoffen. So läßt sich z. B. geschmolzenes Zinn 20 C° unter seinen Erstarrungspunkt unterkühlen (Roberts-Austen: L_1 22). Sobald dann die Erstarrung eintritt, steigt die Temperatur sofort wieder plötzlich bis nahe zum Erstarrungspunkt an. Auch eine ganze Reihe anderer Metalle und Legierungen zeigen bei der Erstarrung Unterkühlungserscheinungen. Bei manchen Stoffen, wie z. B. bei den Silikaten, ist die Neigung zur Unterkühlung stark ausgeprägt. Nach van't Hoff ist besonders dann die Neigung zur Unterkühlung vorhanden, wenn das Molekül des auskristallisierenden Stoffes aus vielen Atomen aufgebaut ist. Schmelzen von gewöhnlichem Glas bleiben regelmäßig unterkühlt bis auf Zimmerwärme, und es gelingt nur unter ganz besonderen Umständen die Unterkühlung zu beseitigen und das Glas zur Kristallisation zu veranlassen. Die Unterkühlung ist so beharrlich, daß wir das Glas ausschließlich in seinem unterkühlten (metastabilen) Zustand technisch verwenden. Im Glas ist die Erstarrung noch gar nicht vor sich gegangen. Bei keiner Temperatur während der Abkühlung ist latente Schmelzwärme frei geworden; ein sicheres Zeichen dafür, daß Aggregatzustandsänderung noch nicht eingetreten ist. Das Glas ist als eine Flüssigkeit von großer Zähflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zu betrachten.

132. Beim Übergang vom flüssigen in den festen, kristallisierten Zustand bilden sich aus der flüssigen Phase als neue Phase die Kristalle. Diese Bildung geht von einzelnen Punkten aus, die Tammann als Kristallisationszentren

bezeichnet. Diese Zentren können unsichtbar sein; sichtbar werden sie auf jeden Fall erst, wenn sich von ihnen aus durch Ansetzen winziger Kristalle größere, meist kugelförmige Gebilde entwickelt haben, die Tammann Kerne nennt. Er ermittelte an einer Reihe von niedrig schmelzenden, organischen Stoffen die Zahl der Kerne, die sich in der Gewichtseinheit unterkühlter Flüssigkeiten in der Zeiteinheit bei gegebener Temperatur gebildet hatten (Tammann, L_1 23 und 24). Dabei ergab sich in allen Fällen das in Abb. 87 wiedergegebene Gesetz. Als Ordinaten sind die Kernzahlen, als Abszissen die Temperaturen t unterhalb des Erstarrungspunktes eingetragen, bis zu denen die Unterkühlung der Flüssigkeiten erfolgte. Bis zu einer Unterkühlung um t_1^0 ist die Kernzahl zunächst unendlich klein; sie steigt dann rasch an zu einem Höchstwert bei der Unterkühlung um t_m , um danach wieder abzusinken und bei der Unterkühlung um t_0^0 wieder unendlich klein zu werden.

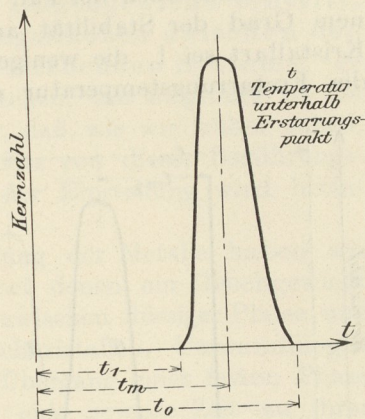


Abb. 87.

Tammann fand, daß die Kernzahl wesentlichen Einfluß ausübt auf die Fähigkeit der Flüssigkeit, freiwillig zu kristallisieren. Je größer die Kernzahl ist, um so größer ist die Neigung zur freiwilligen Kristallisation. Es ist deswegen auch zu erwarten, daß bei Temperaturen dicht unterhalb des Erstarrungspunktes die Unterkühlung der Flüssigkeiten leicht durchzuführen ist, und daß die unterkühlte Flüssigkeit, wenn sie auch in Wirklichkeit metastabil ist, so doch dem stabilen Zustand sehr nahe kommt.

Nach Tammann muß aber noch die Geschwindigkeit von Einfluß sein, mit der sich das Wachstum der Kristalle von den Kristallisationszentren und -kernen aus vollzieht. Als Maßstab hierfür verwendet er die „lineare Kristallisationsgeschwindigkeit“ (abgekürzt KG), d. h. die Strecke, um die sich in der Zeiteinheit die Grenze zwischen dem Kristallisierten und der Flüssigkeit fortbewegt. Sie wird in dünnen Glasröhrchen gemessen, in denen die unterkühlte Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen gehalten wird. Die Röhrchen sind in Abständen von 10 mm mit Marken versehen. An einer bestimmten Stelle wird durch Einimpfen von Kristallen der betreffenden Art der Kristallisationsvorgang eingeleitet und die Zeit beobachtet, die vergeht, bis sich die Grenze zwischen festen Kristallen und der Flüssigkeit um eine Teilmarke verschoben hat.

Diese lineare Kristallisationsgeschwindigkeit KG nimmt mit dem Grade der Unterkühlung ab.

133. Nach obigem muß die Unterkühlung am leichtesten möglich sein dicht unterhalb der Erstarrungstemperatur, also innerhalb des Temperaturbereiches t_1 in Abb. 87. Es muß auf alle Fälle möglich sein, Unterkühlung einer Flüssigkeit herbeizuführen, wenn man die Abkühlung bis unter die Zone der höchsten Kernzahl t_m schnell genug bewirkt. Man gelangt dann in die Zone, wo die Kernzahl verschwindend klein und die KG ebenfalls klein ist, und kann so bis zu niederen Temperaturen einen metastabilen Zustand erhalten, der unter Umständen verhältnismäßig geringe Neigung hat, zum stabilen Gleichgewicht überzugehen. Beim Wiedererhitzen kann man rückwärts wieder in die Zone größerer Kernzahlen zurückkommen und so nachträglich die Unterkühlung zugunsten der eintretenden Kristallisation beseitigen.

Die Wirkung des Impfens auf unterkühlte Flüssigkeiten beruht auf der Vermehrung der Kristallisationszentren, da an der Grenzfläche von Kristallen und

Flüssigkeit die Zahl solcher Zentren viel größer ist, als in der Flüssigkeit selbst. Einfluß auf die Kernzahl haben ferner auch fremde Stoffe, und zwar ebensowohl solche, die sich in der Flüssigkeit lösen, als unlösliche. In welcher Richtung sich die Wirkung erstreckt, ist von vornherein nicht zu erkennen; gewisse Stoffe erhöhen die Kernzahl, andere erniedrigen sie, unter Umständen bis auf Null herab. Trotz der erheblichen Einwirkung auf die Kernzahl wird die Temperatur t_m , bei der der Höchstwert der Kernzahl vorliegt, verhältnismäßig wenig beeinflusst.

Es kann auch der Fall eintreten, daß sich zwei Kristallarten von verschiedenem Grad der Stabilität aus der Flüssigkeit ausscheiden können. Die stabilere Kristallart sei I, die weniger stabile II. Dadurch ist gleichzeitig bedingt, daß die Erstarrungstemperatur der Kristallart I höher liegt als die von II. Nach

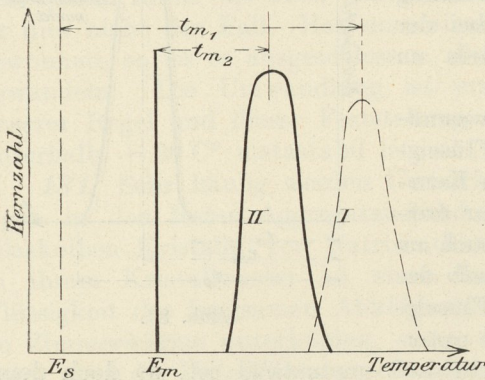


Abb. 88.

E_s : Erstarrungspunkt der stabilen Kristallart I.
 E_m : Erstarrungspunkt der metastabilen Kristallart II.

Kernzahl als auch KG verschwindend klein sind. Etwas anderes ist es aber, wenn man die Temperatur wieder steigert und bei der Erhitzung in die Nähe der Temperatur t_{m1} kommt. Alsdann kann wegen der großen Kernzahl und wieder gesteigerten KG die Umwandlung der Kristallart II in die Art I nachgeholt werden. Wir werden auf diesen Punkt später (II B, 78—100) bei der Besprechung des weißen und grauen Roheisens zurückkommen. Die Kristallisation des weißen Eisens entspricht der weniger stabilen Kristallart II, diejenige des grauen Roheisens derjenigen der stabileren Art I.

134. Es sind noch Fälle zu besprechen, bei denen Gleichgewicht überhaupt noch nicht eingetreten ist, weder stabiles noch metastabiles, sondern bei denen das System mit einer bestimmten Geschwindigkeit sich einem Gleichgewichtszustand nähert. Wirft man ein Stück Eis in Wasser von höherer Temperatur als 0 C° , so bleibt das Eisstück längere Zeit für das Auge sichtbar, ohne daß das Wasser bereits den Wärmegrad 0 angenommen hätte. Das System strebt dem endgültigen Gleichgewichtszustand zu, der nach der Phasenlehre nur dann zwischen Eis und Wasser bestehen kann, wenn die Temperatur 0 C° erreicht ist. Genügt das Eis nicht, um die Temperatur des Gemisches auf 0 C° zu bringen, so verschwindet die feste Phase Eis, und die Temperatur des Ganzen kann bei einer über 0 C° liegenden Temperatur stehen bleiben. Die letztgenannten beiden Zustände sind stabil. Sie werden mit einer bestimmten Geschwindigkeit angestrebt.

Wirft man ein großes Stück Eis in Wasser von höherer Temperatur als 0 C° , so kann der Übergang zum Gleichgewicht verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nehmen. In der Umgebung des Eisstückes stellt sich zwar die Temperatur 0 ein;

in größerer Entfernung besitzt jedoch das Wasser höhere Temperatur. An der Oberfläche des Eises besteht zwar örtlich scheinbar Gleichgewicht. Durch Wärmeaustausch wird aber dieser scheinbare Gleichgewichtszustand beständig gestört und damit das Ganze dem wirklichen Gleichgewichtszustand näher gebracht. — Bringt man feingepulvertes Eis unter sonst gleichen Umständen in Wasser über 0 C° , so wird dieses scheinbare örtliche Gleichgewicht auch eintreten, es besteht aber wegen der geringeren Größe der einzelnen Eisteilchen nur kürzere Zeit, während der die Eisteilchen aufgebraucht werden und in den flüssigen Zustand übergehen. Die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht eintritt, ist somit abhängig von der Größe der Berührungsflächen zwischen den einzelnen Phasen eines dem Gleichgewicht zustrebenden Systems. Je größer diese Fläche ist, also bei den kleinen Eisstückchen, um so größer ist die Geschwindigkeit und umgekehrt. Zu beachten ist aber, daß, wie wir früher sahen, die Art des sich endgültig einstellenden Gleichgewichts von dieser Berührungsfläche unabhängig ist; nur die Geschwindigkeit der Einstellung wird beeinflußt.

135. Bei der Erstarrung und weiteren Abkühlung der Metalle haben wir eine ganze Anzahl von Vorgängen kennen gelernt, bei denen ein Gleichgewicht angestrebt wird; z. B. Einstellung des Gleichgewichts zwischen flüssiger Phase und Kristallen, zwischen verschiedenen Arten von Mischkristallen, Umwandlungen zwischen zwei festen Phasen und einer Flüssigkeit, Übergang einer festen Phase in eine andere usw. Alle diese Vorgänge erfordern eine gewisse Zeit zu ihrer Vollendung. Die Geschwindigkeit, mit der sie sich vollziehen, hängt in hohem Maße von der Größe der Berührungsflächen und von der herrschenden Temperatur ab. Mit sinkender Temperatur nimmt im allgemeinen die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht angestrebt wird, ab. Geschieht nun die Wärmeentziehung in einer sich abkühlenden Legierung oder in einem sich abkühlenden Metall so rasch, daß der Abfall der Temperatur schneller vor sich geht, als die Einstellung des Gleichgewichts, so kann es vorkommen, daß die einzelnen Vorgänge keine Zeit haben, sich im vollen Umfange abzuspielden, und daß nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur der Gleichgewichtszustand noch lange nicht erreicht ist, der sich bei genügend langsamer Abkühlung hätte einstellen müssen. Es ist dann zwar noch das Bestreben vorhanden, sich dem Gleichgewichtszustand zu nähern. Indes ist bei der niedrigen Temperatur die Geschwindigkeit dieser Annäherung sehr klein, für unsere Beobachtungsmittel unter Umständen unmerklich klein. Der so erzielte Zustand soll kurz als unvollkommenes Gleichgewicht bezeichnet werden.

Überwiegt die Geschwindigkeit der Abkühlung die der Einstellung des Gleichgewichts bedeutend, so kann es sogar vorkommen, daß die Vorgänge, die sich bei langsamer Abkühlung vollziehen würden, ganz unterdrückt werden. Das System ist dann bei niedriger Temperatur metastabil in einem Zustand, der dem gleichkommt oder wenigstens nahe steht, in dem sich das System bei höherer Temperatur stabil befindet. Man nennt eine solche Unterdrückung von Vorgängen bei der Abkühlung Abschrecken. Umwandlungsvorgänge im festen Aggregatzustand lassen sich in der Mehrzahl der Fälle durch Abschrecken mehr oder weniger vollkommen unterdrücken. Bei Übergängen aus dem flüssigen in den festen Zustand ist die Kristallisationsgeschwindigkeit in der Regel groß, so daß Unterdrückung der Kristallisation meist nicht möglich ist.

Ein technisch wichtiges Beispiel für die Abschreckwirkung ist der gehärtete Stahl. Wenn man Eisenkohlenstoff-Legierungen, deren Kennpunkte innerhalb des Feldes $AD''O''H''J_1$ (s. Abb. 48) liegen, rasch in Wasser abschreckt, so bleiben sie bei gewöhnlicher Temperatur in einem Zustand, der dem der α'' -Kristalle

sehr nahe steht. Dieser Zustand ist metastabil. In ihm befinden sich z. B. gehärtete Werkzeugstähle (II B, 19—76).

136. Zur Erläuterung von unvollkommenen Gleichgewichten sollen Zweistofflegierungen aus den beiden Metallen A und B , die nach Art $Aa2\gamma$ entsprechend der Abb. 89 erstarren, gewählt werden. Eine Legierung, dargestellt durch die Kennlinie \mathcal{R} , werde aus dem flüssigen Zustand abgekühlt. Sie müßte

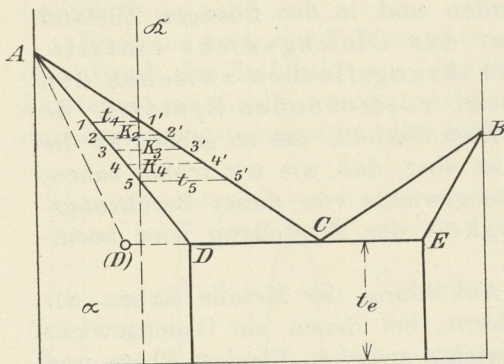


Abb. 89.

innerhalb des Temperaturintervalles t_1 bis t_5 zu homogenen Mischkristallen α erstarren. Das wird auch eintreten, wenn die Abkühlung der geschmolzenen Legierung genügend langsam vorgenommen wird, nicht aber, wenn die Wärmeentziehung rasch erfolgt. Bei der Temperatur t_1 scheidet sich aus der flüssigen Legierung von der Zusammensetzung $1'$ eine unendlich kleine Menge Mischkristalle von der Zusammensetzung 1 aus. Bei weiterer Abkühlung reichert sich die flüssige Legierung an Stoff B entsprechend dem Verlauf der Linie $1'2'$ an. Auch die Mischkristalle müßten entsprechend der Strecke 12 an Stoff B reicher werden, wenn

der Gleichgewichtszustand vollständig erreicht würde. Dieser kann sich aber zwischen der Flüssigkeit und den Mischkristallen nur an der Oberfläche einstellen. Der Mischkristall 1 wird sich also zunächst an der Oberfläche in die Mischkristallart 2 umwandeln. Das vollständige Gleichgewicht könnte erst erzielt werden, wenn die Temperatur genügend lange unverändert bei t_2 erhalten bliebe. Dann würde die Oberflächenschicht 2 des Kristalles, die ja bei der Temperatur t_2 mit der darunter befindlichen Schicht 1 nicht im Gleichgewicht sein kann, von ihrem Überschuß an Stoff B etwas an die darunter befindliche B -ärmere Schicht 1 abgeben, während umgekehrt die Schicht 1 etwas von ihrem Überschuß an Stoff A an die Oberflächenschicht abgeben würde. Dadurch würde aber das Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase $2'$ und der Oberflächenschicht des Kristalles gestört. Die Oberfläche des Kristalles würde wieder mit soviel Stoff B von der Flüssigkeit versorgt, daß sich oberflächlich erneut das Gleichgewicht unter Rückbildung der Oberflächenschicht 2 einstellt. Damit wäre wieder das Gleichgewicht zwischen Kristalloberfläche und Kristallinnerem gestört und der Vorgang würde sich so lange wiederholen, bis der Kristall durch seine ganze Masse die Zusammensetzung 2 hat, die bei der Temperatur t_2 neben der flüssigen Phase $2'$ dem Gleichgewicht entspricht. Dieser ganze geschilderte Vorgang erfordert meist mehr Zeit, als bei der Abkühlung der Legierung in der Technik zur Verfügung steht. Infolgedessen wird der durch die Punkte 2 und $2'$ angedeutete Gleichgewichtszustand nur an der Oberfläche der Mischkristalle eintreten, während die Kristalle im Innern noch die Zusammensetzung 1 besitzen. Auch bei der weiteren Abkühlung wird das durch die beigeordneten Punkte angedeutete Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase nur an der Oberfläche der letzteren erreicht. Die Folge ist, daß die Zusammensetzung der Mischkristalle im Innern dem Punkt 1 entspricht, daß aber nach der Oberfläche hin die Menge des Stoffes B im Kristall immer größer wird entsprechend der Lage der Punkte 2, 3, 4, 5. Die Kristalle haben einen A -reicheren Kern, ihr Gehalt an Stoff B wächst von innen nach außen.

Als Beispiel sei eine Legierung von Kupfer mit 12% Zinn angeführt, deren Gefüge in Tafelabb. 6, Taf. I, dargestellt ist. Es besteht aus dunkel erscheinenden kupferreichen (K)- und helleren zinnreicheren (S)- Mischkristallen, in die letzteren ist

noch ein Eutektikum eingelagert. Die dunklen Mischkristalle K haben die dunkelste Färbung im Kern und werden nach dem Umfang zu heller. An den Stellen dunkelster Färbung ist der Gehalt an Stoff A , in diesem Falle Kupfer, am größten, der an Stoff B (Zinn) am kleinsten. Der Zinngehalt der Kristalle nimmt nach dem Umfang hin zu.

137. Das unvollkommene Gleichgewicht hat noch eine andere Wirkung im Gefolge. Bei der Temperatur t_3 in Abb. 90 stehen Mischkristalle 3 mit flüssiger Phase 3' im Gleichgewicht. Das Mengenverhältnis zwischen beiden ist nach dem Hebelgesetz

$$\mu_3 = \frac{\text{Menge der Mischkristalle 3}}{\text{Menge der flüssigen Phase 3'}} = \frac{K_3 3'}{K_3 3}.$$

Wenn nun aber die Mischkristalle bei der betrachteten Temperatur nur in ihren Oberflächenschichten die dem Punkte 3 entsprechende Zusammensetzung haben, in ihrem Innern sich aber der Zusammensetzung der Punkte 2 und 1 nähern, so wird ihre Durchschnittszusammensetzung nicht durch den Punkt 3 dargestellt, sondern durch einen links davon gelegenen Punkt (3). Ebenso wird bei weiterem Sinken der Temperatur Gleichgewicht bestehen zwischen der flüssigen Phase 4' und der Oberflächenschicht der Mischkristalle, die die Zusammensetzung 4 hat. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Kristalle wird aber, da ja der Kern reicher an Stoff A ist, durch einen links von 4 gelegenen Punkt, z. B. (4), angegeben. Verbindet man die einzelnen Punkte 1, (2), (3), . . . (5) durch eine Linie, so gibt diese die durchschnittliche Zusammensetzung der Mischkristalle an, die an ihrer Oberfläche mit den flüssigen Phasen 1', 2', 3', . . . 5' in unvollkommenem Gleichgewicht stehen können. Für das Hebelgesetz kommt nun aber nur die durchschnittliche Zusammensetzung der Mischkristalle in Frage. Zur Berechnung der Phasenmengen während des unvollkommenen Gleichgewichts sind somit die Punkte 1 (2), (3) . . . heranzuziehen. Man erhält dann beispielsweise für t_3 das Verhältnis der Mischkristalle zur flüssigen Phase

$$\mu_3' = \frac{K_3 3'}{K_3 (3)}.$$

Da nun $K_3 (3)$ größer als $K_3 3$ ist, so ist μ_3' kleiner als μ_3 . D. h. im Falle des unvollkommenen Gleichgewichts ist die Menge der Mischkristalle kleiner, die der flüssigen Phase größer als beim vollkommenen Gleichgewicht, wie es das c, t -Bild verlangt. Dies führt dazu, daß bei der Temperatur t_5 , wo die Kennlinie \mathfrak{K} die Linie 1, 2, 3 . . . schneidet, wo also bei vollkommenem Gleichgewicht die Erstarrung vollendet ist, und die Menge der flüssigen Phase Null sein müßte, bei dem durch die Linie 1, (2), (3), . . . angegebenen unvollkommenen Gleichgewicht immer noch flüssige Phase vorhanden ist, und zwar in der Menge $K_5 (5)/(5) 5'$. Die Erstarrung ist erst bei einer Temperatur t_6 beendet, wo die Kennlinie \mathfrak{K} die Linie 1, (2), . . . (5), (6) schneidet. Wir gelangen also zu dem Ergebnis, daß bei unvollkommenem Gleichgewicht das Ende der Erstarrung auf niedrigere Temperaturen verschoben wird.

Die Lage der Linie 1, (2), . . . (5), (6) ist nun abhängig von der Geschwindigkeit der Abkühlung. Je langsamer diese erfolgt, um so mehr Zeit steht für den Eintritt des vollkommenen Gleichgewichtes zur Verfügung, um so mehr wird sich

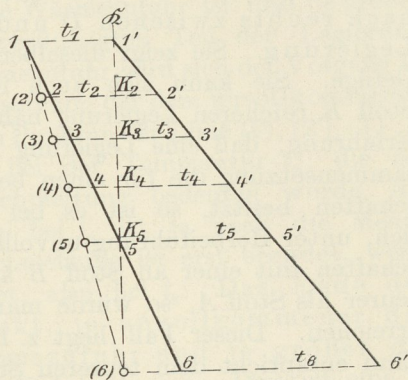


Abb. 90.

die Linie 1, (2), ... (5), (6) der theoretischen Linie 1, 2, ... 5, 6 nähern. Andererseits wird jedoch der Unterschied im Verlauf beider Linien um so stärker ausgeprägt sein, je schneller die Abkühlung der Legierung vor sich geht. Dadurch wird auch das Ende der Erstarrung beeinflusst, und wir können sagen: Das Ende der Erstarrung liegt um so tiefer, je unvollkommener das Gleichgewicht zwischen Mischkristallen und flüssiger Phase ist.

138. Bei genügend schneller Abkühlung kann die das Ende der Erstarrung für das unvollkommene Gleichgewicht darstellende Linie $A(D)$ in Abb. 89 für die Legierung \mathfrak{R} so zu liegen kommen, wie in der Abb. 89 angedeutet. Dann ist die Erstarrung der Legierung auch nach Erreichen der eutektischen Temperatur t_e noch nicht beendet; der Rest der flüssigen Legierung hat die Zusammensetzung des Eutektikums C und erstarrt bei t_e in gewöhnlicher Weise zum eutektischen Gemisch. Die Legierung verhält sich also infolge des unvollkommenen Gleichgewichts ebenso wie eine Legierung, deren Kennlinie weiter nach rechts zwischen D und C fällt, also wie eine an Stoff B reichere Legierung. Sie zeigt dieselben Erscheinungen bei der Erstarrung und dasselbe Gefüge. Sie kann sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften denen einer an Stoff B reicheren Legierung nähern. Das ist von Wichtigkeit. Kennt man aus Erfahrung, daß eine Legierung der beiden Stoffe A und B von bestimmter Zusammensetzung die für einen bestimmten technischen Zweck gewünschten Eigenschaften besitzt, so ist es bei Auswahl geeigneter Abkühlungsverhältnisse möglich, unter Herbeiführung unvollkommener Gleichgewichtszustände ähnliche Eigenschaften mit einer an Stoff B ärmeren Legierung zu erzielen. Ist z. B. Stoff B teurer als Stoff A , so würde man denselben Zweck mit einer billigeren Legierung erreichen. Dieser Fall liegt z. B. bei den Kupfer-Zinnlegierungen (Bronzen) vor. Zinn entspricht dem teureren Stoff B . Durch geeignete Regelung der Abkühlungsverhältnisse bei der Erstarrung und Abkühlung der Bronzen kann man mit billigeren, zinnärmeren Legierungen ähnliche Festigkeitseigenschaften erreichen, wie mit zinnreicheren, teureren Legierungen bei genügend langsamer Abkühlung bis zum Eintritt des vollkommenen Gleichgewichts. Man muß natürlich hierbei darauf

achten, daß nicht etwa durch schnelle Abkühlung andere technische Nachteile (wie z. B. Spannungen 324 bis 338) entstehen.

139. Ähnliche unvollkommene Gleichgewichte, wie sie bei der Erstarrung und Abkühlung auftreten, können sich auch bei der Erhitzung und Schmelzung bilden. Als Beispiel wollen wir den einfachsten Fall zugrunde legen und annehmen, daß die Stoffe A und B im festen Zustand völlig unlöslich ineinander sind, daß also das c, t -Bild nach Art $Aa2\gamma'$ ist. Für andere Erstarrungsarten führt die Überlegung zu ähnlichen Ergebnissen. Eine Legierung \mathfrak{R} in Abb. 91

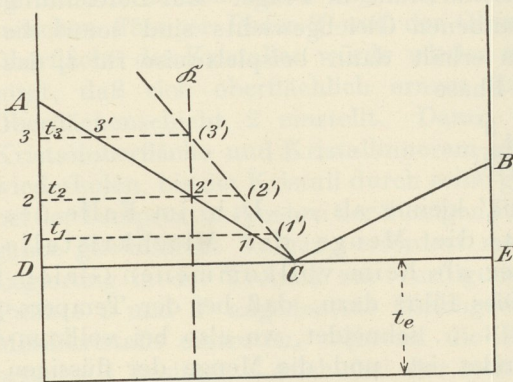


Abb. 91.

wird bei gewöhnlicher und dicht unterhalb der eutektischen Temperatur t_e aus Kristallen des Stoffes A und aus der eutektischen Mischung C bestehen, die aus Kristallen von A und B aufgebaut ist. Die Kristalle A außerhalb des Eutektikums seien verhältnismäßig groß. Ist die eutektische Temperatur erreicht, so schmilzt die eutektische Mischung zur Flüssigkeit C . (Es können auch beim Schmelzen des Eutektikums unvollständige Gleichgewichte eintreten; wegen der innigen Mischung der beiden Kristallarten im Eutektikum wird sich aber das

unvollkommene Gleichgewicht nur sehr wenig von dem vollkommenen entfernen, so daß wir die Unterschiede vernachlässigen können.) Die Flüssigkeit C wirkt nun auf die noch festen Kristalle A , die in ihr schwimmen, und zwar ist die Wirkung nur von der Oberfläche her möglich. Es findet dann dasselbe statt, wie wenn ein größeres Stück Zucker in Wasser gelöst werden soll. Auch hier ist die Lösung nur von der Oberfläche her möglich, und wird um so langsamer verlaufen, je größer die Masse des Zuckerstückes im Verhältnis zu seiner Oberfläche ist. Erfolgt die Wärmezufuhr so, daß die Temperatur bis t_1 gestiegen ist, ehe noch die flüssige Phase in der Lage war, so viel Stoff A in Lösung zu bringen, daß ihre Zusammensetzung dem Punkte $1'$ entspricht, so wird ihre durchschnittliche Zusammensetzung durch einen Punkt rechts von $1'$, etwa den Punkt $(1')$ dargestellt. Das kann natürlich nur für ein unvollkommenes Gleichgewicht gelten; denn bei vollkommenem Gleichgewicht kann nur eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $1'$ mit Kristallen A bei t_1 im Gleichgewicht stehen. Der Punkt $(1')$ wird um so weiter rechts von $1'$ liegen, je schneller die Wärmezufuhr ist und je größer die Kristalle von A sind, die in dem bereits verflüssigten Teil der Legierung schwimmen. Bei weiterer genügend schneller Wärmezufuhr wird sich der Vorgang in ähnlicher Weise fortsetzen, so daß die Zusammensetzung der dem unvollkommenen Gleichgewicht entsprechenden flüssigen Phasen den Punkten der Linie $(1'), (2'), (3') \dots$ entspricht. Nach dem Hebelgesetz kann nun bei der Temperatur t_2 , die bei vollkommenem Gleichgewicht das Ende der Schmelzung bedeuten würde, die Schmelzung noch nicht vollendet sein. Denn bei t_2 ist ja noch die Menge $2'(2')/2(2')$ von fester Phase vorhanden. Die Schmelzung ist erst beendet, wenn die Kennlinie \mathfrak{K} die Linie $(1'), (2'), (3')$ schneidet, also bei t_3 . Das Ende der Schmelzung wird also um so höher gerückt, je unvollkommener das Gleichgewicht, also je schneller die Wärmezufuhr und je größer die Masse der im Eutektikum eingesprengten Kristalle ist. Dies ist eine in der Technik bekannte Erscheinung. Sie macht sich auch geltend, wenn die Legierung noch gar nicht gebildet ist, wenn man Stücke der beiden Metalle A und B in ein Schmelzgefäß bringt und zum Zweck der Legierung erhitzt. Hier wird sich an der Oberfläche der sich berührenden Metallstücke Eutektikum bilden, das bei der niedrigsten Temperatur flüssig ist. Dieses wird allmählich immer mehr von den beiden Metallen auflösen. Erhitzt man zu schnell, so wird man zu Temperaturen kommen, die oberhalb der Linie ACB in Abb. 91 liegen, ohne daß die Legierung bereits vollständig geschmolzen wäre. Man hat dies früher gewöhnlich folgendermaßen ausgedrückt: Die Bildungstemperatur einer Legierung liegt höher als ihr Erstarrungsbeginn. (Ledebur, L_1 25.)

140. Unvollkommene Gleichgewichte können bis zu einem gewissen Grade auch eintreten, wenn bei Legierungen, die durch Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Metalle gebildet werden, die Durchmischung bei der Schmelzung nicht genügend ist. Es kann sich dann eine schwerere flüssige Schicht unter einer leichteren sammeln. In Fällen, wo die Stoffe der Legierung im flüssigen Zustande nicht vollkommen mischbar sind, kann dieser Zustand dem Gleichgewicht entsprechen, wie z. B. bei den Legierungen von Blei und Zink. Der Fall kann aber infolge unvollkommenen Gleichgewichts auch bei solchen Legierungen eintreten, deren Bestandteile im flüssigen Zustande vollkommene Mischbarkeit besitzen. Das vollkommene Gleichgewicht kann, wenn die flüssigen Legierungen nicht durch Rühren oder sonstige Bewegungen gemischt werden, nur durch Diffusion angestrebt werden. Die Diffusion von Flüssigkeiten erfordert aber bestimmte Zeit. Wenn diese nicht zur Verfügung steht, so erhält man die flüssige Legierung in verschiedenen Schichten von verschiedener Zusammensetzung.

GG. Seigerungen.

141. Bei der Erstarrung sind zwei Fälle auseinander zu halten, die kongruente und die nichtkongruente Erstarrung (65). Bei der ersteren ist während des Übergangs aus dem flüssigen in den festen Zustand oder umgekehrt die Zusammensetzung der flüssigen Phase gleich der der festen Phasen. Die Erstarrung oder Schmelzung erfolgt bei gleichbleibender Temperatur. Beginn und Ende der Erstarrung oder Schmelzung fallen zusammen. Bei der inkongruenten Erstarrung oder Schmelzung ist die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und festen Phasen verschieden. Erstarrung und Schmelzung finden nicht bei gleichbleibender Temperatur, sondern innerhalb eines Temperatur-Intervalles statt.

142. Ist bei nichtkongruenter Erstarrung das spezifische Gewicht der ausgeschiedenen Kristalle verschieden von dem der Schmelze, so können, wenn die Erstarrung genügend langsam vor sich geht, Kristalle von geringerem spezifischen Gewicht in der Schmelze nach oben steigen, oder Kristalle mit höherem spezifischen Gewicht nach unten sinken. Die Erscheinung wird um so bemerkbarer werden, je größer der Unterschied im spezifischen Gewicht der festen und flüssigen Phasen ist.

Deutlich ist die Erscheinung bei den Legierungen von Blei und Antimon. Das c, t -Bild dieser Legierungsreihe ist in Abb. 6 gegeben. Es gehört zur Art $Aa2\gamma$. Die eutektische Legierung liegt bei etwa 13% Antimon. Läßt man z. B. eine flüssige Legierung mit 20% Antimon langsam erstarren, so scheiden sich zu Beginn der Erstarrung Antimon-, oder wenigstens sehr antimonreiche Kristalle aus der flüssigen Schmelze ab. Bei weiterer Abkühlung wächst deren Menge, die Menge der flüssigen Phase nimmt ab, sie nähert sich in ihrer Zusammensetzung der eutektischen Legierung von 13% Antimon, und erreicht diesen Gehalt bei der eutektischen Temperatur $t_e = 247\text{ C}^\circ$. Bei dieser erstarrt die eutektische Flüssigkeit zum eutektischen Gemenge von Blei- und Antimonkriställchen. Dicht oberhalb der eutektischen Temperatur besteht die Legierung aus flüssiger Phase mit nahezu 13% Antimon und aus Antimonkristallen. Die letzteren sind wesentlich leichter als die bleireiche Schmelze, sie haben das Bestreben nach oben zu steigen und sich in den oberen Teilen der Schmelze anzureichern, während die flüssige nahezu eutektische Legierung vermöge ihrer Schwere nach unten sinkt und schließlich dort bei der eutektischen Temperatur zur Erstarrung gelangt.

Tafelabb. 5, Taf. I, zeigt den Längsschnitt durch ein kleines Blöckchen dieser Legierung in natürlicher Größe. Die Schmelzung erfolgte in einem dünnwandigen eisernen Tiegel; die Erstarrung ging demnach ziemlich rasch vor sich. Trotzdem war genügend Zeit vorhanden, um die oben geschilderte Erscheinung herbeizuführen. Infolge der Ätzung des Schnittes sind die bleireicheren Teile der Legierung dunkel gefärbt, während die Antimonkristalle hell erscheinen. Die letzteren sind im oberen Teil des Blöckchens stark angereichert, während der untere Teil vorwiegend aus eutektischer Mischung mit 13% Antimon besteht. Die Antimonkriställchen sind in einiger Entfernung von der Oberfläche des Blöckchens besonders häufig; wegen der frühzeitigen Erstarrung der Oberflächenkruste konnten sie nicht alle bis zur Oberfläche aufsteigen. — Bohrt man ein solches Blöckchen an verschiedenen Stellen an, so wird man bei der Analyse der Bohrspäne ganz verschiedene Zusammensetzungen finden. Im unteren Teile des Blöckchens wird der Antimongehalt nahezu 13% sein; in dem oberen Teil, wo die Antimonkriställchen stark überwiegen, wird man wesentlich höhere Gehalte als 20%, vielleicht bis zu 60% Antimon finden; in den Stellen dicht unter der Oberflächenkruste