

Reaktionen im festen Zustand.

Hauptthema von fünf Vorträgen*) im Fachgebiet Anorganische Chemie (Gemeinsame Veranstaltung der Dtsch. Bunsen-Ges. und der Fachgruppe für Anorganische Chemie des V. D. Ch.) auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 9. Juli 1936.

5. Reaktionen in festen Metallen.

Von Prof. Dr. G. MASING.

Mitteilung aus der elektrochemischen Abteilung der Siemens-Halske A.-G.

(Eingeg. 3. September 1936.)

1. Einleitung.

Die Reaktionen in festen Metallen unterscheiden sich in mancher Beziehung von den in Oxyden und Salzen bisher erforschten. Bei diesen handelt es sich in der Regel um pulverförmige Körper und Körpermischungen, in denen meistens die Berührungsflächen der Körner eine entscheidende Rolle spielen. Im Gegensatz dazu spielen sich die von uns zu betrachtenden Reaktionen in massiven, festen Metallkörpern ab, vielfach in einer homogenen Phase. Damit ergibt sich schon die Möglichkeit, manche grundsätzliche Frage zu stellen und schärfer experimentell zu prüfen, als das in fein gekörnten Gemischen möglich ist. Es ist fernerhin unzweifelhaft, daß in den metallischen Reaktionen auch der metallische Charakter des Stoffes zum Ausdruck kommen muß. Jedoch wollen wir auf diese zweite grundsätzliche Frage nicht eingehen, da die meisten Unterschiede zwischen den bisher untersuchten metallischen und nichtmetallischen Reaktionen wohl in der Hauptsache auf den gekennzeichneten topochemischen Unterschied zurückzuführen sind. Natürlich müssen hinsichtlich der Homogenität der metallischen Phasen ähnliche Vorbehalte, wie überhaupt für den Kristallzustand, gemacht werden. In der Regel handelt es sich um vielkristalline Aggregate mit vielen Korngrenzen; die Kristallstruktur im Innern der Kristallite ist nicht ideal, sondern hat den *Darwinschen* oder einen ähnlichen Mosaikcharakter. Diese Vorbehalte beeinflussen aber unsere Betrachtungen nicht grundsätzlich.

Im folgenden werden wir uns nur auf eine Gruppe von Reaktionen beschränken, weil sie theoretisch besonders einfach und praktisch besonders wichtig sind, und zwar auf solche, bei denen im Verlaufe der Abkühlung aus einer homogenen Phase eine neue homogene Phase entsteht oder ein Zerfall in zwei Phasen stattfindet. Der Verlauf der Reaktionen im festen Zustande hängt wesentlich davon ab, ob sie bei Temperaturen lebhaften Platzwechsels oder bei unterbundenem Platzwechsel verlaufen. Wir werden zunächst die erste Gruppe betrachten.

2.

Die Umwandlung einer Mischkristallart β in eine andere α erfolgt im Gleichgewichtsfalle bekanntlich so, daß aus einer Legierung X (Abb. 1) sich zunächst der Kristall Y ausscheidet, der dann wächst, indem er sich an dem Bestandteil B anreichert, wobei der Konzentrationsausgleich durch Diffusion erfolgt. Ein ähnlicher Ausgleich findet in der Kristallart β statt.

Ein Ausgleich der Konzentration durch Diffusion erfordert ein Konzentrationsgefälle. Ein solches ist im Verlaufe der Umwandlung vorhanden, nicht aber bei ihrem Beginn. Es entsteht so die Frage, auf welche Weise der erste Keim Y von einer von X abweichenden Konzentration entstehen kann¹⁾.

Hierzu haben F. Wever und H. Lange²⁾ den Ansatz gemacht, daß in der Kristallart β infolge von thermischen Schwankungen gelegentlich Gebiete auftreten können, deren Konzentration sich Y nähert. Die Keimbildung

erfolgt dann ohne Konzentrationsänderung, lediglich durch Umordnung des Raumgitters.

Eine zweite grundsätzlich abweichende Möglichkeit der Keimbildung würde vorliegen, wenn eine Änderung der Konzentration durch Affinitätskräfte bewirkt würde. Solche Affinitätskräfte wirken jedoch nur auf Entfernungen in der Größenordnung von Atomabständen im Raumgitter. Durch solche Kräfte könnte also nur die Entstehung eines sehr kleinen Keimes, sagen wir von der Größenordnung von 10—20 Atomen, bewirkt werden. In der Nähe des Gleichgewichtes würde aber ein solcher Keim unbeständig sein und müßte wieder aufgezehrt werden. Der Ansatz der Affinitätskräfte versagt also in der Nähe des Gleichgewichtes, und es verbleibt nur der von Wever und Lange gemachte Ansatz der thermischen Schwankungen. Damit ist zugleich und ganz allgemein gesagt, daß eine Keimbildung in der Nähe des Gleichgewichtes, insbes. auch im Gebiet des lebhaften thermischen Platzwechsels ohne Konzentrationsänderung erfolgt.

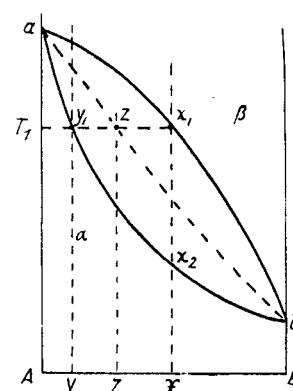


Abb. 1.
Schema einer
Mischkristallumwandlung.
 $\beta \rightleftharpoons \alpha$.

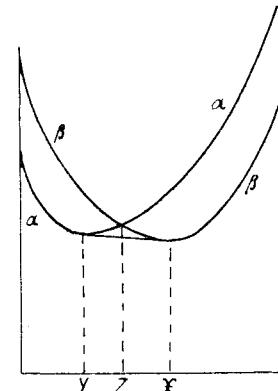


Abb. 2.
Verlauf des thermodynamischen
Potentials bei einer Mischkristall-
umwandlung nach Abb. 1.

Das scheint ein ganz allgemeines Gesetz zu sein, das sich z. B. auch auf die Kristallisation aus wässrigen Lösungen bezieht. Auch die Kristallisation von Kochsalz aus einer wässrigen Lösung müssen wir uns demnach so vorstellen, daß sich zunächst ohne Änderung der lokalen Konzentration ein Keim bildet. Diese Aussage wird durch den Umstand nicht berührt, daß praktisch in allen Lösungen Verunreinigungen (Staubteilchen) vorhanden sein werden, die durch Adsorption lokale Konzentrationsänderungen herbeiführen können.

Was kann über die Zusammensetzung des ersten so gebildeten Keimes ausgesagt werden? In der Regel neigt man dazu, ihn auf der Begrenzungskurve ay_1x_2 des heterogenen Feldes, also für die Legierung X bei Y zu suchen. Hierzu liegt jedoch gar keine Veranlassung vor. Betrachten wir das Diagramm der Potentiale nach van Ryn d'Alkemade (Abb. 2) im Gebiete der Umwandlung von zwei Phasen ineinander. Wenn die Kurven $\beta\beta$ und $\alpha\alpha$ den entsprechenden Mischkristallarten zugehören, ist der Mischkristall X bei der Lage der Abb. 2 mit einem Keim Y im Gleichgewicht. Wenn wir aber für die Bildung dieses Keimes Konzentrationsänderungen verbieten, so ist zu einer Keimbildung einfach notwendig, daß das Potential des gebildeten Keimes

*) Die Vorträge 1—4 erschienen auf S. 865, 879, 882 u. 895.

¹⁾ U. Dehlinger, Z. Physik 74, 267 [1932].

²⁾ Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 14, 79 [1932].

geringer ist als das des β -Ausgangskristalles von derselben Zusammensetzung. Das ist für alle Zusammensetzungen links von Z erfüllt. Die Konzentration des ersten Keimes kann also irgendwo links von einer Grenze Z (Abb. 1) liegen.

Wir können in Abb. 1 eine Kurve abz ziehen, die die Temperaturen des Stabilitätswechsels zwischen der Kristallanordnung β und α bei verbotenem thermischen Platzwechsel darstellt. Diese Kurve liegt innerhalb des heterogenen $\alpha + \beta$ -Gebietes und gibt die obere Temperaturgrenze für eine Keimbildung ohne Konzentrationsänderungen bei der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung an. Je nach der thermischen Trägheit kann sie bei beliebig tieferer Temperatur erfolgen. Die Gleichgewichtskurve $\alpha_x \beta$ ist in diesen Zusammenhängen in keiner Weise ausgezeichnet³⁾.

Der Keim Z ist nur vorübergehend existenzfähig, da er X gegenüber metastabil ist. Aus Abb. 2 ist sehr leicht die Unterkühlung abzulesen, bei der er X gegenüber stabil wird. Es wird die Temperatur sein, bei der der auf der $\alpha\alpha$ -Kurve liegende Punkt der Konzentration Z auf einer Geraden liegt, die die Kurve $\beta\beta$ bei der betreffenden Temperatur bei der Zusammensetzung des Punktes X berührt.

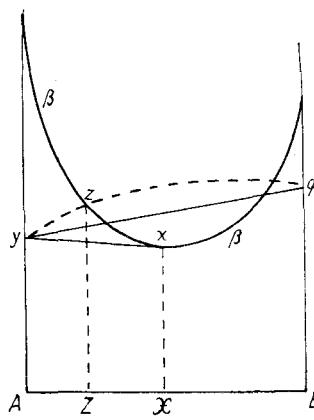


Abb. 3. Verlauf des thermodynamischen Potentials bei einem Zerfall eines Mischkristalls in die reinen Komponenten.

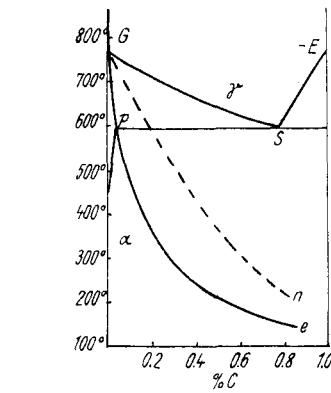


Abb. 4. Schema der Umwandlungen in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.

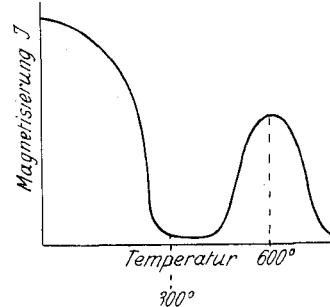


Abb. 5. Änderungen der Magnetisierung bei der thermischen Behandlung der Pt-Fe-Legierungen nach Kußmann.

Der zuerst gebildete Kristall Z wirkt jedoch als Keim für die weitere Kristallisation von α . An seiner Oberfläche kann deshalb ein Kristall etwa von der Konzentration Y weiterwachsen, wobei der Vorgang ein ebensolcher ist wie auch sonst beim normalen Kristallwachstum. Ob der Kristall Z sich als Keim auswirken wird oder nicht, hängt also davon ab, ob seine Lebensdauer ausreicht, um eine genügende Ankristallisation von Y zu bewirken.

Diese Betrachtung läßt sich sofort auf die Ausscheidung eines reinen Bestandteils aus einer homogenen Mischphase ausdehnen (Abb. 3). Es zerfällt der Mischkristall β in ein mechanisches Gemenge von A und B. Die Potentiale dieses Gemenges sind im Temperaturintervall des Zerfalls durch die Gerade yq dargestellt. Die Gerade yx stellt den Potentialverlauf der stabilen Menge der Komponente A mit dem β -Mischkristall der Zusammensetzung X bei der der Geraden yq entsprechenden Temperatur dar. Für die unbeständigen α -Mischkristalle würde man eine nach oben konvexe Kurve yzq erhalten. Der Schnittpunkt z gibt bei der Temperatur des Zerfallsbeginnes der Phase x die Konzentration an, bei der der metastabile α -Mischkristall dieser Zusammensetzung und der β -Kristall gleich beständig sind. Der erste Keim braucht also keineswegs der reine Bestandteil A zu sein, es kann sich zunächst um einen unbeständigen Mischkristall oder eine Verbindung des Konzentrationsgebietes AZ handeln.

³⁾ Vgl. E. Scheil, Arch. Eisenhüttenwes. 9, 163/66 [1935/36].

Hieraus ergibt sich, daß wahrscheinlich in vielen Fällen etwa aus wäßrigen Lösungen sich nicht sofort wasserfreie Kristalle ausscheiden, daß der erste Keim vielmehr aus einem unbeständigen Hydrat besteht.

Zwei Beispiele sollen zeigen, daß die obigen Überlegungen nicht müßige Spekulationen sind. Wever und Lange⁴⁾ haben die Umwandlungen in kohlenstoffhaltigen Chromnickelstählen untersucht. Diese Umwandlungen können in erster Näherung nach dem Schema der reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen verfolgt werden (Abb. 4). Wenn der perlitische Zerfall der γ -Lösung in der Nähe des Gleichgewichtes (Horizontale ps) erfolgt, ist der Zementit Fe_3C der führende Bestandteil, d. h., die Kristallisation des ferritischen α -Eisens folgt ihr⁵⁾. Es scheint, daß die Keimbildung des Zementits bereits bei geringen Unterkühlungen aufhört, so daß auch die perlitische Kristallisation unterbleiben muß. Aus Stählen etwa der Zusammensetzung zwischen G und S scheidet sich dann primär nur Ferrit aus, und zwar in so reichlichen Mengen, daß man annehmen muß, daß er viel mehr Kohlenstoff enthält, als etwa dem Punkt p entspricht. Wever und Lange verlängern deshalb die Kurve Gp in Richtung pe, um so die Mengen der ausgeschiedenen α -Kristallart auf dieser Kurve abgreifen zu können. Wie wir gesehen haben, ist diese Überlegung

jedoch nicht notwendig. Es genügt, daß die Grenzkurve Gu, die den Beständigkeitswechsel der γ - und α -Kristalle bei verbotenem Platzwechsel angibt, zu genügend hohen Konzentrationen verläuft. Der vor kurzem verstorbene Metallograph A. Durdin hat in einer Arbeit, die nicht mehr abgeschlossen werden konnte, Anhaltspunkte dafür gefunden, daß der Ferrit sich tatsächlich bei stärkeren Unterkühlungen innerhalb des Zweiphasengebietes $\gamma + \alpha$ abscheidet⁶⁾. Das ergibt sich daraus, daß bei gewissen thermischen Nachbehandlungen die Menge des übriggebliebenen γ -Austenits auf Kosten des α -Eisens anzusteigen scheint, ein Ergebnis, das sonst unverständlich wäre⁷⁾.

Das zweite Beispiel ist von Kußmann bei Fe-Pt-Legierungen gefunden worden⁸⁾. Die Umwandlung verläuft hier in einem gewissen Konzentrationsintervall nach dem Schema der Abb. 1. Die β -Kristalle (hier dem γ -Eisen entsprechend) sind paramagnetisch, die α -Kristalle ferromagnetisch.

Beim Abschrecken dieser Legierungen bis in das homogene α -Gebiet werden sie ferromagnetisch. Erhitzt man eine Legierung mit 26 At.-% Pt auf etwa 300°, so verliert sie ihren Ferromagnetismus so gut wie völlig. Bei weiterer Erhitzung auf etwa 600° kehrt er in einer gewissen Höhe wieder, um oberhalb 700° endgültig zu verschwinden (vgl. Abb. 5).

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Wever u. Lange, a. a. O.

⁶⁾ Nach einer persönlichen Mitteilung von A. Durdin.

⁷⁾ Nach einer persönlichen Mitteilung von Lange hat er seine in der obigen Arbeit mitgeteilte Ansicht, daß die Kurve, längs der sich die martensitische Umwandlung vollzieht, eine Fortsetzung der Ferrit-Kurve bei der Ausscheidung des Ferrits aus dem γ -Eisen sei, aufgegeben.

⁸⁾ Nach einer persönlichen Mitteilung von Kußmann, für die ich zu danken habe.

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Temperatur von 300° oberhalb der Kurve $\alpha\beta$ (Abb. 1), jedoch weit unterhalb der Kurve $\alpha_1\beta$ liegt. Die Rückumwandlung von α nach β erfolgt hier ohne Konzentrationsänderungen und deshalb restlos. Bei längerem Verweilen bei höheren Temperaturen, aber noch unterhalb der Kurve $\alpha\beta$, also etwa bei 600° , tritt der Platzwechsel und eine Ausscheidung der Kristallart α , damit aber auch wieder Ferromagnetismus auf. Das stabile β -Feld wird etwa oberhalb 700° erreicht.

Diese Erklärung ist hypothetisch, die Erscheinungen können sicherlich auch durch andere Ursachen hervorgerufen sein. Sie zeigt jedoch, in welcher Weise die betrachtete Erscheinung von Bedeutung sein kann.

Während man für den Verlauf einer Umwandlung mit Platzwechsel das bekannte Schema etwa der Abb. 1 erhält, indem sich zwischen die Einphasengebiete der α - und der β -Kristalle ein Zwischengebiet der $\alpha + \beta$ -Mischungen legt, fehlt dieses Gebiet, sobald wir den Platzwechsel, also eine Änderung der Zusammensetzung der Phasen während der Umwandlung, verbieten. Die Umwandlung erfolgt in diesem Falle bei jeder Zusammensetzung bei gleichbleibender Temperatur, und man erhält für sie die gestrichelte Linie $\alpha\beta$. Oft trifft man im Schrifttum Betrachtungen, daß eine solche Darstellung für eine heterogene Umwandlung im Widerspruch mit der Phasenregel und nur für homogene Veränderungsprozesse (etwa Curie-Punkte) zulässig sei. Diese Schlußfolgerung ist falsch. Diese Darstellung ist thermodynamisch zulässig, wenn Konzentrationsänderungen während der Umwandlung verboten sind. Ein derartiges Verbot kommt ja für jede homogene Mischung der Beseitigung der Konzentrationsvariablen in Frage. Eine solche Mischung verhält sich also wie ein Einstoffsystem.

3.

Mit der Feststellung, daß die Keimbildung in der Nähe des heterogenen Gleichgewichtes ohne Platzwechsel und Konzentrationsänderungen erfolgt, ist noch nichts über deren atomistischen Mechanismus ausgesagt. Früher war man geneigt, die Gesetzmäßigkeiten der Keimbildung in Schmelzen, wie sie vor allen Dingen von Tammann erforscht worden waren, automatisch auf die Kristallumwandlungen zu übertragen. Dazu gehörte die Feststellung, daß die Keime in willkürlichen Orientierungen entstanden, da ja in einer Flüssigkeit keine Orientierung vorgegeben sein konnte.

Zahlreiche Untersuchungen von Umwandlungen in festen Metallen haben indessen gelehrt, daß zwischen der Orientierung des Kristalls, der bei der Umwandlung verschwindet, und der Orientierung des neu entstandenen Kristalles gesetzmäßige Beziehungen bestehen⁹⁾. Es gibt nur wenige Ausnahmen von dieser Regel, und diese Ausnahmen sind vielleicht auf nachträgliche Störungen zurückzuführen.

Eine solche Ausnahme liegt z. B. beim grauen Zinn vor. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß hier die Feststellung des gesetzlichen Zusammenhangs der Orientierungen durch den großen Dichteunterschied der beiden Modifikationen und im Zusammenhang damit durch den mechanischen Zerfall und Lageänderungen der entstehenden Kristalle unmöglich gemacht wird. Des öfteren kommt es fernerhin vor, daß bei längerem Verweilen in der Nähe des Umwandlungsintervales im Gleichgewicht der gesetzmäßige Zusammenhang der Orientierungen gelockert wird. Das findet man z. B. bei der Umwandlung von β -in α -Messing. Hier scheint die Störung durch die Rekristallisation hervorgerufen zu werden, die sich im Anschluß an die mit der Umwandlung verbundenen Konzentrationsänderungen abspielt.

⁹⁾ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von G. Sachs: Praktische Metallkunde, J. Springer, 1934, und von U. Dehlinger: Handbuch der Metallphysik, Akad. Verlagsgesellschaft, 1935.

Wahrscheinlich besteht bei dem elementaren Vorgang der Keimbildung in einer Kristallart grundsätzlich immer ein gesetzmäßiger Zusammenhang der Orientierungen der beiden Kristallarten. Damit hängt es zusammen, daß man für die Änderungen der Atomanordnungen beim Übergang aus dem einen Raumgitter in das andere einfache mechanische Wege angeben kann. Ein besonders einfacher Fall liegt vor, wenn der Übergang aus dem einen Gitter in das andere als eine homogene mechanische Deformation beschrieben werden kann. Das ist der Fall z. B. bei einem Übergang zwischen den flächenzentrierten und raumzentrierten regulären Gittern, wo er auf verschiedenen Wegen möglich ist. Solche Verhältnisse liegen sowohl beim Übergang $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ über den Martensit beim Eisen als auch bei der bereits erwähnten Messingumwandlung vor. In einem solchen Fall kann man schematisch eine äußere, einheitlich auf das Gitter wirkende Kraft angeben, die die in Frage kommende Deformation bewirken könnte. Weniger einfach liegen die Verhältnisse, wenn bei der Umwandlung die verschiedenen Atome des Raumgitters verschiedene Wege durchlaufen müssen. Das ist z. B. der Fall bei der Umwandlung des Kobalts. Besonders schwierig ist die Angabe der Wege im Falle der Bildung des grauen Zinns, wo aus dem tetragonalen Gitter des weißen Zinns das Diamantgitter des grauen entstehen muß.

Wenn der Übergang eines Raumgitters in ein anderes sich durch eine homogene Deformation darstellen läßt, so werden sehr wahrscheinlich die Zwischenzustände, die zwischen der Ausgangs- und der Endform des Gitters durchlaufen werden, tatsächlich dieser homogenen Deformation entsprechen. Jede andere Lage ist nämlich thermodynamisch noch unbeständiger und daher unwahrscheinlicher. Auf diese Weise läßt sich der Weg während der Umwandlung angeben und verfolgen. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß in einem Falle ein solcher Übergangszustand tatsächlich mit Sicherheit fixiert werden konnte. Es handelt sich um den Martensit. Bekanntlich ist der Martensit raumzentriert und schwach tetragon. Das raumzentrierte Gitter läßt sich nun allgemein als ein tetragonales flächenzentriertes Gitter mit einem Achsenverhältnis von $1 : \sqrt{2} = 1 : 1,41$ darstellen. Dagegen ist das Achsenverhältnis des Martensits in dieser Darstellung etwa $1 : 1,34^{10)}$. Man kann sich die Bildung des tetragonalen Martensits deshalb so vorstellen, daß die Umwandlung des flächenzentrierten γ -Eisens in das raumzentrierte α -Eisen unterwegs steckengeblieben ist, und zwar weil der im Eisenmischkristall gelöste Kohlenstoff offenbar die Stabilitätsverhältnisse verschoben hat.

In Abb. 6 ist schematisch der Verlauf des thermodynamischen Potentials bei der γ - α -Umwandlung des Eisens wiedergegeben. Die Minima a und b liegen bei dem Achsenverhältnis 1 und $1 : \sqrt{2}$ im tetragonalfächenzentrierten Raumgitter, demnach sind die diesen entsprechenden Konfigurationen — die kubisch flächenzentrierte und die kubisch raumzentrierte — stabil, und die zweite entsteht aus der ersten über eine Reihe von unbeständigen Zwischenzuständen. Enthält das Eisen jedoch Kohlenstoff in fester Lösung, so ergibt sich dadurch ein zusätzliches Unbeständigkeitsglied, das mit Annäherung

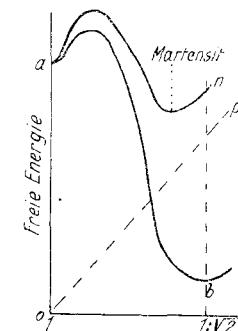


Abb. 6. Achsenverhältnis im flächenzentrierten Gitter. Thermodynamische Erklärung der Bildung des tetragonalen Martensits.

¹⁰⁾ N. Sseljakow, G. Kurdjumow u. N. Goottzow, Z. Physik 45, 384 [1927].

an das Achsenverhältnis des raumzentrierten Gitters steigen muß; dieses Glied ist schematisch durch die Ordinaten der Kurve op wiedergegeben. Superponiert man die beiden Kurven ab und op, so erhält man die Kurve mn, deren Minimum noch vor Erreichung des Achsenverhältnisses $1 : \sqrt{2}$ liegt.

Der zweite Fall, in dem Zwischenzustände sich experimentell herstellen lassen, ist die Umwandlung in den Gold-Kupfer-Legierungen in der Umgebung von 50 At.-%. Bekanntlich findet bei 50 At.-% bei der Abkühlung oberhalb 400° eine Umwandlung statt, bei der das Raumgitter aus einem kubisch flächenzentrierten in ein tetragonales übergeht. Fernerhin wird eine regelmäßige Atomverteilung an Stelle der bei höheren Temperaturen bestehenden statistischen hergestellt, indem die Basisebenen des tetragonalen Gitters einfach abwechselnd nur von Gold- oder nur von Kupferatomen besetzt sind. Der Orientierungszusammenhang ist in diesem Falle sehr einfach. Eine der (100)-Achsen verkürzt sich, und eine der Würffelflächen wird zur Basisfläche des tetragonalen Raumgitters.

Die Frage der Koppelung der Raumgitteränderung mit der Herstellung der regelmäßigen Atomanordnung ist nicht endgültig geklärt. Dehlinger¹¹⁾ nimmt an, daß es sich hier grundsätzlich um 2 verschiedene Vorgänge handelt, Borelius¹²⁾ dagegen, daß die Raumgitteränderung einfach der kristallographische Ausdruck der hergestellten Atomverteilung ist. Die zweite Anschauung erscheint einfacher, und es scheinen für die erste Anschauung keine zwingenden Gründe zu bestehen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß Grube, Bayer u. Bumm¹³⁾ neuerdings bei Pd-Mn-Legierungen gefunden haben, daß bei der Kristallart Mn_3Pd bei der Abkühlung zunächst bei hohen Temperaturen ein tetragonales Raumgitter entsteht, und daß erst bei einer um mehrere 100° tieferen Temperatur eine regelmäßige Atomanordnung sich ausbildet. Derartige Umwandlungen können also sicherlich im Sinne von Dehlinger in zwei Schritten erfolgen.

Das Achsenverhältnis der Verbindung Au-Cu im tetragonalen Zustande hängt von der Temperatur ab, bei der sie ins innere Gleichgewicht gebracht worden ist. Tempert man sie dicht unterhalb der Umwandlungstemperatur und schrekt ab, so erhält man etwa das Achsenverhältnis 1,02. Beim Austempern bei tieferen Temperaturen steigt es bis auf etwa 1,07. Gleichzeitig nehmen die Intensitäten der Überstrukturlinien zu, ein Zeichen für fortschreitende Herstellung des Ordnungsgrades der Atome. Auch in diesem Falle ist es wohl berechtigt, die Anordnungen mit dem geringeren Achsenverhältnis als Zwischenstufen zwischen dem regulären Ausgangszustand und dem tetragonalen Endzustand mit dem Achsenverhältnis 1,07 zu betrachten und also auch für den Vorgang bei der Umwandlung selbst zu schließen, daß sich hierbei eine homogene Verkürzung einer (100)-Achse vollzieht.

In den bisher betrachteten Zusammenhängen interessiert der Verlauf der Bildung der Keime. Sobald Keime einer neuen Phase erst vorhanden sind, kann der Umwandlungsmechanismus ein ganz anderer sein. Diese Keime üben eine typisch katalytische Wirkung aus, indem sie die Notwendigkeit der Durchschreitung von Zwischenzuständen geringer Beständigkeit unnötig machen und also die Aktivierungsenergie der Umwandlung herabsetzen. An einem vorhandenen Keim kann die Umwandlung sich durch Anwachsen Atomschicht für Atomschicht fortpflanzen, während bei der Keimbildung ein ganzer Raumgitterkomplex sich kontinuierlich umwandeln muß.

¹¹⁾ U. Dehlinger u. L. Graf, Z. Physik **64**, 359 [1930]. U. Dehlinger: Handbuch der Metallphysik, a. a. O., Bd. I, 1. S. 154ff.

¹²⁾ G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. Physik **86**, 291 [1928].

¹³⁾ G. Grube, K. Bayer u. H. Bumm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 805—815 [1936]; G. Grube u. O. Winkler, ebenda **42**, 815—830 [1936].

Daraus, daß ein Keim bei seiner Bildung kontinuierlich die Zwischenzustände durchläuft, darf also nicht geschlossen werden, wie das gelegentlich gemacht worden ist, daß die Umwandlung überhaupt kontinuierlich verläuft, ohne daß Ausgangs- und Endphase nebeneinander bestehen. Das ist eine gänzlich unabhängige Frage. Es sei gleich hier bemerkt, daß wir in keinem Falle einen exakten Beweis für einen homogenen Verlauf von Umwandlungen in Metallen haben, obgleich es theoretisch nicht ausgeschlossen ist, daß Umwandlungen, die sich im Gleichgewicht zweiphasig vollziehen, in größerer Entfernung von diesem einphasig verlaufen könnten (Dehlinger¹⁴⁾).

4.

Der Fortgang der Umwandlung nach der Bildung der ersten Keime hängt von den sich dabei bildenden Kristallarten ab. Handelt es sich um einen eutektoiden Zerfall, wie bei der Perlitzbildung (Abb. 4), so wird zunächst die Keimbildung der einen der entstehenden Kristallarten in der geschilderten Weise aus dem homogenen Mischkristall erfolgen. Im Falle der Perlitzbildung scheint es, wie oben erwähnt, daß der Zementit Fe_3C in diesem Sinne der führende Bestandteil der Umwandlung ist. Dadurch, daß sich etwa aus einer Legierung der Zusammensetzung S (Abb. 4) ein C-reicherer Kristall ausscheidet, verarmt der Rest an C, seine Konzentration verschiebt sich in der Richtung von S nach p. Der übriggebliebene Mischkristall γ ist jetzt an Ferrit übersättigt, und als zweites wird deshalb die Keimbildung des Ferrits stattfinden. Beide Kristallarten, Zementit und Ferrit, wachsen jetzt nebeneinander, wie bei der eutektischen Kristallisation aus der Schmelze.

Im Verlaufe der Umwandlung werden wir in diesem Falle sowohl auf dem Schliff als auch im Röntgenbild nebeneinander drei Kristallarten, nämlich γ , α und den Zementit wahrnehmen, und zwar in den Zusammensetzungen, die annähernd dem Gleichgewicht entsprechen.

Ein viel einfacherer Fall ist die Ausscheidung einer zweiten Kristallart B aus einem übersättigten Mischkristall α beim Anlassen nach der Abschreckung (Abb. 7). In diesem Falle ist zu erwarten, daß zunächst eine Keimbildung und dann ein Wachstum der Kristallart B erfolgt, während etwa bei der Temperatur t die Zusammensetzung des Mischkristalles X sich längs der Horizontale xt nach links verschiebt. Es ist zu erwarten, daß diese Konzentrationsverschiebung durch Diffusion erfolgen wird. Eine diskontinuierliche Keimbildung etwa eines Mischkristalles Y aus dem Mutterkristall X ist nicht zu erwarten, schon aus dem Grunde, weil mit fortschreitender Ausscheidung von B die Zusammensetzung von X sich nach links verschiebt, sein Übersättigungs- und Unbeständigkeitsgrad also geringer wird. In der Tat ist das in einer Reihe von Fällen, z. B. bei der Ausscheidung von $CuAl_2$ aus mit Kupfer übersättigtem Aluminium, und bei der Ausscheidung von Kupfer aus mit diesem übersättigten Einkristall von Silber beobachtet worden. Es gibt aber Fälle, wo der Vorgang nicht so einfach verläuft.

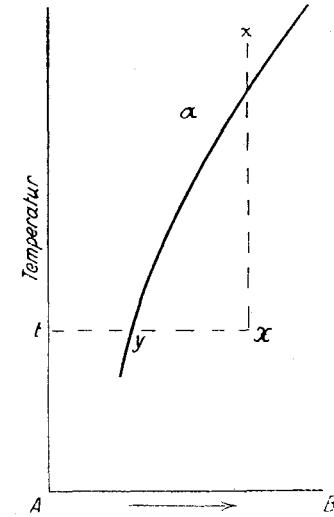


Abb. 7. Schema eines Ausscheidungsvorganges.

¹⁴⁾ Vgl. z. B. Handbuch der Metallphysik, a. a. O.

Bei der Ausscheidung von Kupfer aus einem vielkristallinen Silberpräparat haben N. Ageew, M. Hansen und G. Sachs¹⁵⁾ im Röntgenbild nebeneinander die Raumgitter des übersättigten Kristalles der ursprünglichen Konzentration X und des im Gleichgewicht gesättigten der Endkonzentration Y beobachtet. Diese Feststellung ist dadurch möglich, daß mit der Aufnahme des Kupfers eine erhebliche Änderung der Gitterkonstante erfolgt, X und Y haben also verschiedene wohl unterscheidbare Debye-Linienabstände. Sichere Anzeichen der Anwesenheit von Zwischenkonzentrationen konnten aus dem Röntgenbild nicht gewonnen werden. Gebiete dieser Zwischenkonzentrationen werden also nur in geringeren Mengen vorhanden gewesen sein.

Ein zweiter solcher Fall liegt bei den Gold-Nickel-Legierungen vor¹⁶⁾. In Abb. 8 ist das Zustandsdiagramm dieser Legierungen wiedergegeben. Die zunächst aus der Schmelze gebildeten homogenen α -Mischkristalle spalten sich bei tieferen Temperaturen in zwei Kristallarten α_1 und α_2 auf. Auch in diesem Falle wäre zu erwarten, daß aus einem aus dem Homogenitätsgebiet abgeschreckten Misch-

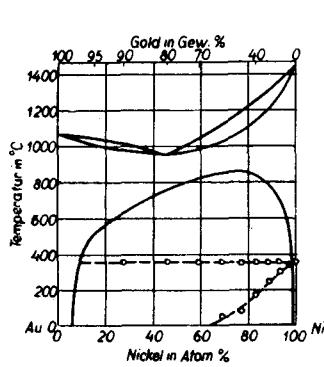


Abb. 8. Zustandsbild Gold-Nickel nach Köster u. Dannöhl.

kristall beim Anlassen innerhalb der Mischungslücke sich zunächst Keime von α_1 oder α_2 bilden, die dann wachsen, während der Mutterkristall seine Zusammensetzung durch Diffusion bis an die Gleichgewichtskonzentration ändert. Im Gegensatz hierzu wird auch hier das gleichzeitige Auftreten der Endprodukte der Umwandlung neben dem Ausgangskristall im Röntgenbild beobachtet. Wie sind solche Erscheinungen zu erklären?

In Abb. 9 ist schematisch der Verlauf des thermodynamischen Potentials im Temperaturgebiet der Mischungslücke bei den Au-Ni-Legierungen wiedergegeben. Aus der Gestalt der Potentialkurve acexdb ergibt sich aus der Minimumsbedingung der Stabilität in bekannter Weise, daß die an den Berührungs punkten der Tangente cd mit der Potentialkurve, den Punkten c und d, liegenden Mischkristalle miteinander im Gleichgewicht sind, und daß die dazwischenliegenden Konzentrationen im Gleichgewichtsfall aus zwei Kristallarten bestehen. Wir betrachten einen abgeschreckten homogenen Mischkristall von der Zusammensetzung x. ex sei eine Tangente zur Potentialkurve. Wir fragen uns, ob aus einem Mischkristall x durch Keimbildung ein Mischkristall etwa von der Zusammensetzung e entstehen kann. Im Sinne der obigen Erörterung ist diese Frage zu verneinen. Ein infolge der thermischen Schwankung die Zusammensetzung e aufweisender Bezirk wird von Anfang an den Charakter eines Keimes haben. In diesem Falle ist also eine Keimbildung im Sinne der Überschreitung eines instabilen Zwischenzustandes nur bei gleichzeitiger Konzentrationsänderung, also durch Platz-

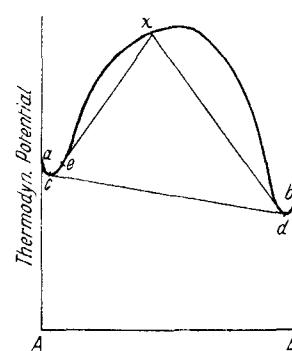


Abb. 9. Verlauf des thermodynamischen Potentials beim Zerfall der Mischkristalle im System Gold-Nickel.

wechsel durch Affinitätskräfte und somit bei starken Unterkühlungen möglich.

Nehmen wir an, daß aus der Phase x so oder anders an B reiche Keime, etwa der Zusammensetzung von e, entstanden sind. Bezirke der Zusammensetzung e sollen durch thermische Schwankungen vorhanden sein. In welcher Weise wird die Restphase x sich in die Phase e bzw. — im Gleichgewicht — c umwandeln?

Die Gerade xe liegt unterhalb der gekrümmten Potentialkurve. Zwischenzustände, die dieser Geraden entsprechen und aus einem Gemenge von x und e bestehen, sind also weniger unbeständig als die durch die Potentialkurve dargestellten homogenen Zwischenzustände. Hieraus folgt, daß thermodynamisch die Möglichkeit und die Wahrscheinlichkeit dafür gegeben ist, daß eine Zusammensetzungsänderung der Kristalle x zu den Kristallen e unter gleichzeitiger Abgabe des Bestandteiles B an die Kristalle d diskontinuierlich unter Überspringen der Zwischenkonzentrationen erfolgt. Man hätte sich diesen Vorgang so vorzustellen, daß ein Kristall x in Berührung mit e und d gleichzeitig steht, daß e in Berührung mit x wächst, in x hierdurch eine Anreicherung an B stattfindet, die sofort durch Abwandern, durch Diffusion und Anwachsen von d in ähnlicher Weise beseitigt wird.

Im Falle der Ni-Au-Legierungen ergibt sich also aus der Gestalt der Potentialkurve, die in diesem Falle ihrer Art nach eindeutig gegeben ist, die thermodynamische Möglichkeit eines „mehrphasigen“ Ablaufes des Entmischungsvorganges. Hieraus folgt natürlich noch nicht, daß er auch ein solcher sein wird.

Man sieht, daß eine Voraussetzung hierfür die nach oben konvexe Form der Potentialkurve für bestimmte Konzentrationsgebiete ist.

Wie steht es nun mit dem an Kupfer übersättigten Silber? Auch hier ist es theoretisch nicht ausgeschlossen, daß der übersättigte Mischkristall der Lage des Punktes x entspricht und daß aus ihm also durch Abgabe von Kupfer diskontinuierlich der Gleichgewichtsmischkristall e entstehen kann. Genaues kann man hierüber nicht aussagen. Wahrscheinlich ist ein solcher Verlauf aber nicht, da die Übersättigung nicht sehr erheblich ist. Die Beobachtungen wurden an Kristallen mit etwa 6—6,5% Kupfer durchgeführt.

Es gibt aber einen anderen Fall verwandter Art, der mit Sicherheit beweist, daß die beschriebenen Erscheinungen auch eine ganz andere Ursache haben können. Nachdem die Abscheidung des Kupfers sich in der betrachteten Weise vollzogen hat, besteht die Legierung aus einem Gemenge von c- und e-Kristallen (Abb. 10.). Erhitzt man sie nun auf höhere Temperaturen, bei denen sie im Gleichgewicht homogen ist, so vollzieht sich die Rückumwandlung nach Ageew, Hansen und Sachs diskontinuierlich, indem man auf der Röntgenplatte wieder nebeneinander die Linien von c und von x beobachtet, nicht jedoch einen kontinuierlichen Übergang zwischen beiden. Wie ist dieses Ergebnis thermodynamisch zu beurteilen?

In Abb. 10 ist der Potentialverlauf für die betrachtete höhere Temperatur wiedergegeben. Der gesättigte Mischkristall hat jetzt die Zusammensetzung d, x liegt im homogenen Teil, ebenso natürlich c. Die Kurve cx liegt eindeutig unterhalb einer die Punkte c und x verbindenden

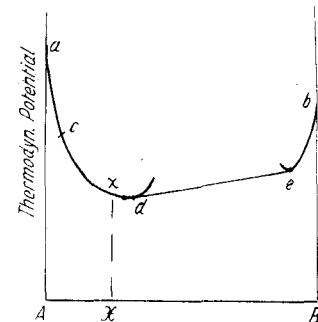


Abb. 10. Verlauf des thermodynamischen Potentials bei der Wiederauflösung des ausgeschiedenen Kupfers in Silber bei Temperaturerhöhung.

¹⁵⁾ N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, Z. Physik **66**, 350 [1930].

¹⁶⁾ W. Köster u. W. Dannöhl, Z. Metallkunde, **28**, 248/253 [1936].

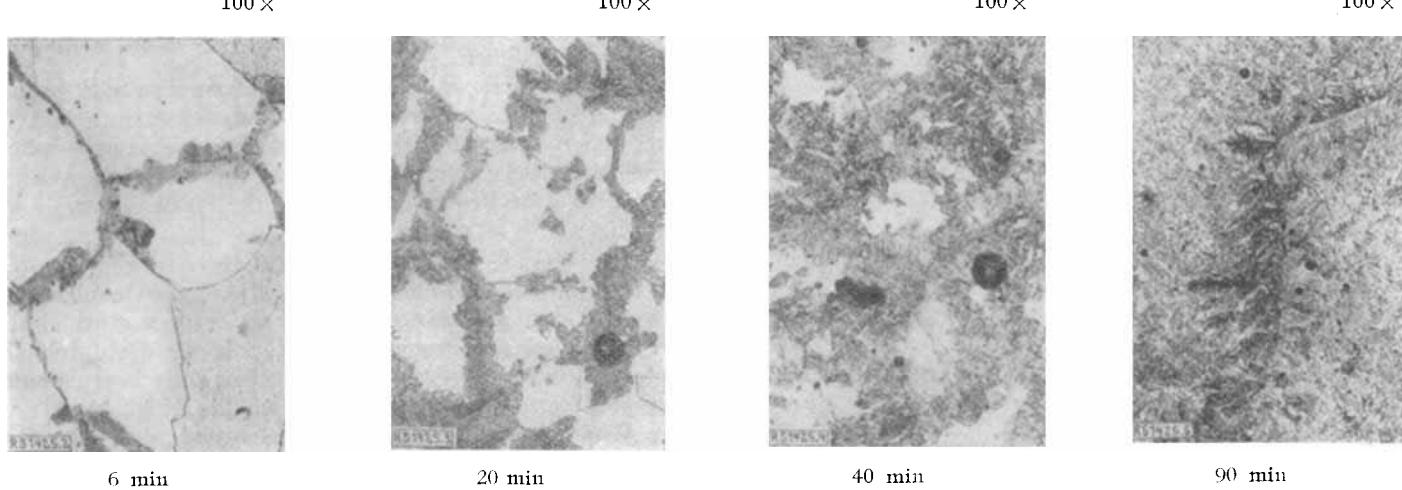


Abb. 11. Gefüge einer Gold-Nickel-Legierung (90% Au 10% Ni) während des Zerfalles der Mischkristalle beim Anlassen auf 500° nach Köster u. Dannöhl.

Geraden. Das heißt, es besteht überhaupt keine Möglichkeit für das diskrete Wachstum eines Keimes x aus dem Kristall c , und ein atomistisch diskontinuierlicher Verlauf, wie das Röntgenbild ihn vortäuscht, ist ausgeschlossen.

Eine Erklärung dürfte die Beobachtung des räumlichen Verlaufs der Umwandlung geben, Abb. 11, in der mikroskopische Aufnahmen des Gefüges während des Zerfalles der Mischkristalle im System Au—Ni wiedergegeben sind. Die hellen Teile sind noch nicht zerfallen, wohl aber die dunklen, in denen sich eine heterogene eutektoidähnliche Struktur nachweisen lässt. Wenn der Zerfall nun aus irgendwelchen Gründen nicht auf einmal im ganzen beobachteten Stück verläuft, sondern in der Weise, daß er in einzelnen von ihm befallenen Gebieten verhältnismäßig schnell zu Ende läuft, in anderen aber noch gar nicht begonnen hat, so ist es selbstverständlich, daß man nebeneinander die beiden Endzustände und den Anfangszustand beobachten wird. Die Aussagen der Röntgenaufnahmen sind viel zu wenig exakt, um nachweisen zu können, daß die Zwischenkonzentrationen zwischen den beiden Endzuständen gar nicht vorhanden sind. Man kann also annehmen, daß der Zerfall in der normalen anfangs angenommenen Weise mit Diffusion verläuft, daß dieser Zerfallsmechanismus sich aber der eindeutigen Feststellung mit Hilfe der Röntgenstrahlen entzieht. Der Grund für den ungleichmäßigen Verlauf der Zerfallsumwandlung besteht hier offenbar darin, daß die Keimbildung bevorzugt an den Korngrenzen erfolgt und nur in wesentlich geringerem Maße im Innern der Kristallite.

Für den umgekehrten Vorgang der Wiederauflösung des Kupfers in Silber müssen wir einen analogen Verlauf annehmen. Das Kupfer muß sich infolge der verschiedenen Abscheidungsgeschwindigkeiten in verschiedenen Teilen des Legierungsstückes in stark verschiedener Dispersität ausgeschieden haben. Dementsprechend wird auch die Geschwindigkeit seiner Wiederauflösung eine sehr verschiedene sein, und man wird Anfangs- und Endzustand der Auflösung in einem Stück auf einmal beobachten können.

So plausibel diese Auffassung ist, so wichtig erscheint es, sie durch weitere Experimente nachzuprüfen.

Auf alle Fälle sind sowohl die geschilderten mikroskopischen Beobachtungen des Zerfallsverganges als auch die Röntgenbeobachtungen bei der Wiederauflösung ein starkes Argument dafür, daß der überraschende heterogene Charakter der Vorgänge nur durch äußere Umstände vortäuscht worden ist. Man soll sich hüten, wie das gerade in diesem Falle hier und da geschehen ist, aus Beobachtungen der geschilderten Art sofort Rückschlüsse auf atomistische Vorgänge zu ziehen.

5.

Im Verlauf der letzten Betrachtungen haben wir bereits Vorgänge bei starken Unterkühlungen, also sehr weit vom Gleichgewichtszustand, gestreift. Jetzt wollen wir den Zerfallsvergang unter diesen Voraussetzungen eingehender betrachten, und zwar am Beispiel des kupferhaltigen Aluminiums. Hier handelt es sich teils um Beobachtungen an reinen binären Legierungen, teils am technischen Duralumin, das außer Kupfer noch Magnesium und Mangan enthält, die sich sehr gut gegenseitig ergänzen.

Bei Zimmertemperatur findet in den Kupfer-Aluminium-Legierungen kein nennenswerter Platzwechsel statt. Wäre das nämlich der Fall, so wäre zum mindesten nach längeren Zeiten eine Annäherung der etwa 4—5% Cu enthaltenden festen Lösung an das bei einigen Zehnteln liegende Gleichgewicht zu erwarten gewesen, was man röntgenometrisch an einer Änderung der Gitterkonstante feststellen müßte. Die Beobachtungen gehen aber mit aller Bestimmtheit übereinstimmend dahin, daß eine solche nicht stattfindet. Sie tritt erst bei sehr viel höherer Temperatur auf¹⁷⁾.

Andererseits tritt bei den von etwa 500° abgeschreckten Legierungen dieser Art beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur die bekannte Aushärtung auf, sie werden verstiftigt, und auch ihr elektrischer Widerstand ändert sich — er erhöht sich. Es ist also zweifellos, daß sich in diesen Legierungen gewisse Änderungen vollziehen, die fernerhin offenbar mit der Tatsache der Übersättigung des unterkühlten Mischkristalles, also mit Vorgängen der Beseitigung dieser Übersättigung zusammenhängen müssen.

Die einzige Änderung, die man beim Duralumin nach dem Aushärten bei Zimmertemperatur feststellen konnte, war eine Verschiebung der Intensitäten der Röntgenlinien¹⁸⁾.

Bei einem reinen Metall zeigen die Intensitäten der Linien einen bestimmten, aus der Theorie von *v. Laue* berechenbaren Gang mit der Indizierung, fernerhin tritt eine gewisse Schwärzung des Untergrundes auf. Durch Temperaturerhöhung nehmen die Intensitäten höherer Indizierung stärker ab als die der niedrigeren, und die allgemeine Schwärzung des Untergrundes nimmt zu. Die Ursache liegt in einer gewissen Unordnung des Raumgitters, die durch die Zunahme der thermischen Bewegung hervorgerufen wird. Einen ganz ähnlichen Einfluß üben als Störungszentren Atome eines zweiten Metalls aus, wenn sie im Raumgitter als Mischkristalle aufgenommen

¹⁷⁾ Frhr. v. Göler u. G. Sachs, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 8, 671—680 [1929]; E. Schmid u. G. Wassermann, ebenda 9, 421—425 [1930]; W. Stenzel u. J. Weerts, ebenda 12, 353—355 u. 369—374 [1933].

¹⁸⁾ J. Hengstenberg u. G. Wassermann, Z. Metallkunde 23, 114—117 [1931].

werden. Ihre Wirkung läßt sich ziemlich sicher berechnen. Im Falle des soeben abgeschreckten Duralumins wurde nun gefunden, daß der Abfall der Intensitäten dem für einen Mischkristall mit regelloser Verteilung der Zusatzatome zu erwartenden entsprach. Nach der Aushärtung nahm jedoch die Schwärzung des Untergrundes ab, zugleich wurde der Abfall der Intensitäten zu höheren Indexzahlen geringer. Beides sind Anzeichen für eine Abnahme der Störung des Raumgitters im gekennzeichneten Sinne. Es konnte nun wahrscheinlich gemacht werden, daß der Vorgang, auf den diese Änderungen zurückzuführen sind, in einer Bildung von bevorzugten Gruppen von Kupferatomen besteht, die von der Zufallsstatistik abweicht. Denselben Gesichtspunkt hatte kurz vorher Tammann¹⁹⁾ auf Grund der Beobachtungen an mit Eisen übersättigtem Kupfer geäußert. Diese Gruppen befinden sich noch innerhalb des Raumgitters des Grundmetalles, eine etwaige Keimbildung hat nicht stattgefunden, weil sonst eine Verschiebung der Gitterkonstante des Kristalles zu erwarten gewesen wäre.

Da die Diffusion im Falle des Duralumins weitgehend unterbunden ist, kann es sich nur um einen Platzwechsel der Kupferatome unter dem Einfluß einer Affinität handeln. Gewisse Gruppierungen der Kupferatome, die wahrscheinlich sich bereits der Anordnung der später entstehenden Kristallart CuAl_2 nähern, haben einen geringeren Grad der freien Energie als in statistischer Verteilung. Man wird annehmen müssen, daß hierzu die beteiligten Kupferatome nur je einen Platzwechselschritt vornehmen dürfen, da die Affinitäten sich auf weitere Entfernungen nicht auswirken dürften.

Bekanntlich zeigt die Härtezunahme beim Aushärten von Duralumin meistens eine Inkubationsperiode, d. h. sie erfolgt erst langsam und dann schneller. Dehlinger²⁰⁾ hat mit Recht darauf hingewiesen, daß dieser Umstand ein Beweis dafür ist, daß die entstehenden Gruppen zu einem erheblichen Teil aus mehr als zwei, vorwiegend wohl aus drei Kupferatomen bestehen. Die vorher gebildeten Zweiergruppen wirken als „Keime“, indem sie die Anlagerung eines dritten Kupferatoms durch Erhöhung der Affinität fordern, sofern sich ein Kupferatom in erreichbarer Nähe befindet.

Wir können annehmen, daß eine weitere Agglomeration der Kupferatome bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längeren Zeiten kaum stattfindet.

Während die Aushärtung des Duralumins bei Zimmertemperatur bekanntlich mit einer Widerstandszunahme verbunden ist, findet die Aushärtung bei höheren Temperaturen, bis etwa 200, mit einer Widerstandsniedrigung statt. Die Härtezunahme ist hierbei noch etwas größer als bei gewöhnlicher Temperatur. Die „Warmvergütung“ bei der höheren Temperatur wird wohl allgemein auf eine hochdisperse Ausscheidung von Kriställchen einer zweiten Phase CuAl_2 zurückgeführt, da auch die Gitterkonstante des übersättigten Mischkristalles sich hierbei ändert. Hier wird es sich um ein Wechselspiel zwischen der primären Bildung von Kupfergruppen durch Affinität im Mischkristall („knots“, wie sie Merica²¹⁾ bezeichnet), deren Wachstum durch thermische Hinzudiffusion von weiteren Kupferatomen, der Bildung der Kristallkeime der Verbindung CuAl_2 und ihrem Wachstum handeln.

Es ist anzunehmen, daß die thermodynamische Stabilität der entstandenen Gebilde in der Richtung: knot aus 2 Kupferatomen → knot aus 3 Kupferatomen → knot aus mehreren Kupferatomen → erster Keim von Al_2Cu → größerer Keim wächst. Daraus ergibt sich die Tatsache,

dass die weniger beständigen ersten Glieder dieser Kette im weiteren Verlauf der Aushärtung wieder verschwinden können. Wenn die Temperatur während der Aushärtung schnell erhöht wird, kann es sogar vorkommen, daß die zuerst gebildeten Gruppen auch dem übersättigten Mischkristall gegenüber nicht mehr beständig sind. Sie werden sich in ihm dann wieder zerteilen, wobei die ersten Schritte wieder unter Affinitätsgewinn erfolgen werden. Die Bildung der größeren, auch bei der erhöhten Temperatur im Sinne von Volmer und Weber²²⁾ beständigen Gebilde wird durch Diffusion bzw. durch thermische Schwankungen der Zusammensetzung, also viel langsamer erfolgen. Auf diese Weise entsteht eine Erscheinung, wie sie bei einer Reihe von Legierungen beobachtet worden ist (Abb. 12), daß nämlich die Härte beim Übergang zur höheren Temperatur zunächst absinkt, um erst später wieder zu steigen. Einen ähnlichen Verlauf kann grundsätzlich der Widerstand zeigen.

Dehlinger²⁰⁾ hat die hier vorliegenden Verhältnisse unter vereinfachten Annahmen für den Fall durchgerechnet, daß sich zwei Vorgänge, nämlich die Bildung von Zweiergruppen der gelösten Atome einerseits und die Bildung von Kristallkeimen an den Korngrenzen andererseits abspielen. Der erste Vorgang spielt sich noch im Raumgitter des übersättigten Mischkristalles ab. Es erscheint jedoch sicher, daß ähnliche Verhältnisse auch allgemein bei Wechselwirkung von kleinen und größeren Keimen bestehen, wie z. B. Beobachtungen am Duralumin bei höherer Temperatur zeigen²³⁾.

Die Kurve (Abb. 12) wird nämlich grundsätzlich nicht nur gewonnen, wenn die erste Aushärtung bei Zimmertemperatur stattgefunden hat und die zweite etwa bei 100—150°, sondern auch, wenn die erste bei 150° und die zweite bei 250° durchgeführt wurde. Bei 150° wird es sich aber sicher um eine typische „Warmvergütung“ des Duralumins unter Keimbildung handeln. Dehlinger²⁰⁾ hat gezeigt, daß die Verhältnisse auch so liegen können, daß bei einer bestimmten mittleren Temperatur der Widerstand erst steigt, um dann wieder abzufallen — ein Zeichen dafür, daß die Dispersität der etwaigen Ausscheidung abnimmt. Auch bei der Härte ist Ähnliches bei kupferhaltigen Silber-Einkristallen beobachtet worden (Wiest²⁴⁾). Es ist also gelungen, die einzelnen Stufen des Zersetzungsvorganges einer übersättigten Lösung gegeneinander abzusondern. In den meisten Fällen werden sie allerdings so stark ineinander greifen, daß das nicht gelingen dürfte.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß im Verlaufe der Aushärtung des kupferhaltigen Aluminiums wohl noch eine Komplikation auftritt. Wassermann und Weerts²⁵⁾ haben hierbei die Bildung eines tetragonalen Gitters beobachtet. Näheres über seine Bildung ist noch nicht bekannt. Vielleicht liegt eine Analogie mit dem Martensit in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen vor.

²²⁾ M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem. **119**, 277—301 [1926].

²³⁾ G. Masing u. L. Koch, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **6**, 202 [1927/28].

²⁴⁾ P. Wiest, Z. Metallkunde **25**, 239 [1933].

²⁵⁾ G. Wassermann u. J. Weerts, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **14**, 605—609 [1935].

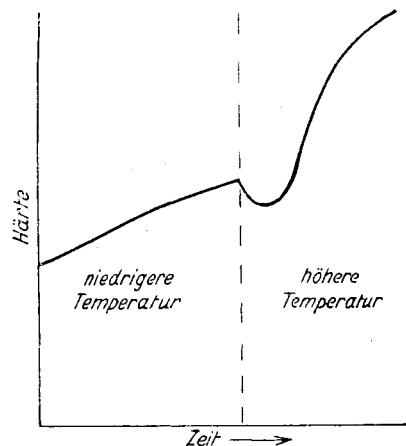


Abb. 12.

Schema der Härteänderungen von Duralumin bei der Erwärmung.

6.

Eine besondere Gruppe von Umwandlungen bilden solche, bei denen nicht nur die erste Keimbildung, wie oben betrachtet, sondern der gesamte Verlauf ohne Konzentrationsänderungen, also bei verbotenem Platzwechsel, stattfindet. Am besten bekannt ist die Martensitbildung sowohl in Eisen-Kohlenstoff-, als auch in Eisen-Nickel-Legierungen. Grundsätzlich könnten ähnliche Umwandlungen beim Übergang des β -Messings in α -Messing stattfinden (*Straumanis* u. *Weerts*²⁶), jedoch scheinen dort Komplikationen durch Bildung eines hexagonalen Zwischengitters aufzutreten, die noch nicht aufgeklärt worden sind, so daß wir auf ihre Betrachtung verzichten wollen.

In Abb. 13 ist das Zustandsschaubild der Eisen-Nickel-Legierungen in dem uns interessierenden Teil schematisch wiedergegeben. Die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des Eisens wird durch Zusatz von Nickel zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Der Verlauf der Gleichgewichtskurven bei höheren Nickelgehalten ist jedoch wegen der starken Trägheit der Umwandlung unbekannt.

*E. Scheil*²⁷⁾ hat gezeigt, daß bei geringeren Nickelgehalten, solange die Umwandlung bei genügend hohen Temperaturen verläuft, bei denen eine Diffusion noch möglich ist, die beobachteten Verzögerungen der Umwandlung offenbar nur auf eine thermische Trägheit zurückzuführen sind, d. h. die Gleichgewichtszustände werden anscheinend, wenn auch nach langen Zeiten, erreicht. Anders liegen die Verhältnisse hingegen bei höheren Nickelgehalten und bei tieferen Temperaturen.

der Umwandlung. Hier tritt eine „echte“ Hysterese auf. Das heißt, die Umwandlung des γ -Kristalles bei der Abkühlung in den α -Kristall erfolgt bei sehr viel tieferen Temperaturen als umgekehrt die Umwandlung des α -Kristalles in den γ -Kristall. Bei den dazwischenliegenden Temperaturen kann man die Legierungen beliebig lange halten, ohne daß die Umwandlung in der einen oder in der anderen Richtung ins Gang kommt. Hierauf hat besonders *W. Guertler*²⁸⁾ hingewiesen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit oder ohne weitere Zusätze.

Ein weiteres Kennzeichen der betrachteten Martensitumwandlung ist ihr „athermischer“ Charakter (*E. Scheil*²⁷). Sie wird durch Abschrecken auf tiefere Temperaturen nicht etwa unterdrückt, im Gegenteil, die Abkühlung auf extrem tiefe Temperaturen ist bekanntlich ein Mittel, um sie auch in solchen Stählen zu erzwingen, in denen sie nicht eintreten will.

Wenn man einen Stahl in das Temperaturgebiet der Martensitbildung abkühlt, so tritt die Martensitbildung niemals im ganzen Stücke auf einmal ein. Es schießen äußerst schnell Nadeln heraus, die meistens ganze Kristalle durchsetzen. Die Geschwindigkeit ihrer Bildung ist so groß, daß sie z. B. kinematographisch nicht gemessen werden konnte (*H. Hanemann, U. Hofmann u. H. J. Wiester*²⁹). Zwischen den Nadeln tritt die Martensitbildung jedoch nicht ein, auch nach beliebig langen Zeiten nicht. Hierzu ist eine weitere Abkühlung erforderlich, bis bei den

tiefsten Temperaturen der flüssigen Luft oder des flüssigen Wasserstoffs praktisch eine restlose Umwandlung erzielt wird.

Die Martensitbildung verläuft mit einer erheblichen Volumenzunahme. Unabhängig davon ergibt der Scherungsmechanismus des Umklappens des flächenzentrierten in das innenzentrierte Raumgitter eine erhebliche Deformation. Ein anderer Weg des Umwandlungsverlaufes durch Umbau des Raumgitters Atomschicht für Atomschicht steht offenbar nicht zur Verfügung, weil er eine atomare Beweglichkeit verlangt, die bei der betreffenden Temperatur nicht zur Verfügung steht. Infolgedessen, weil die Martensitumwandlung — wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Schiebung bei der Umwandlung — in Nadeln erfolgt, entstehen bei ihrer Bildung sehr hohe Verspannungen, die besonders hoch sein müssen, wenn nur ein Teil des Stückes umgewandelt ist.

Auch die Rückumwandlung erfordert für ihren Beginn an einer bestimmten Stelle einen erheblichen Aufwand an elastischer Energie. Wir erhalten damit aller Wahrscheinlichkeit nach folgendes Gesamtbild von der martensitischen Umwandlung (Abb. 14): ab sei die Temperaturkurve der freien Energie der γ -Phase, cd diejenige der α -Phase im

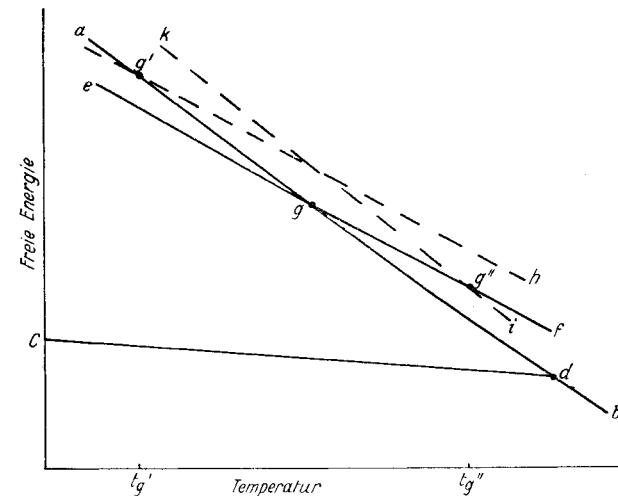


Abb. 14. Zur Erklärung der Hysterese bei der Martensitbildung.

Gleichgewicht, also im perlitischen Zustande nach Ausscheidung des Zementits, der Schnittpunkt d ist dann der Umwandlungspunkt (für das eutektoiden Gemisch z. B. der Perlitpunkt). Durch das Verbot des Platzwechsels und der Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem Martensit wird dieser sehr viel weniger beständig, seine Kurve der freien Energie liegt also wesentlich höher als die des Gemenges von α -Eisen und Zementit (ef). Der Umwandlungspunkt vom γ -Eisen zum Martensit liegt dann im Schnittpunkt g. Die bereits besprochene Erfahrung lehrt, daß die Temperatur dieser Umwandlung sehr stark, und zwar innerhalb einer Probe in durchaus schwankendem Umfange herabgesetzt werden kann. Das spricht dafür, daß der Stabilitätsunterschied des Martensits und des Ausgangs- γ -Eisens wenig von der Temperatur abhängt. Die Kurve ef schneidet deshalb die Kurve ab unter einem kleinen Winkel, und der senkrechte Abstand beider Kurven ist sogar in größerem Temperaturabstand von g nur gering. Der erste Keim des Martensits entsteht, wie besprochen, in einer starken Verspannung, seine freie Energie ist demnach etwas erhöht, etwa von egf bis zur Kurve g'h. Damit verschiebt sich aber der Punkt, bei dem die Umwandlung beginnen kann, bis zur Temperatur des Punktes g'. Wenn bei der umgekehrten Umwandlung wieder die entstehende Phase verspannt sein muß, wird ihre freie Energie erhöht sein (etwa k i). Die Temperatur der Rückumwandlung wäre dann bei tg'.

Wir erhalten eine Temperaturhysterese $\text{tg}' - \text{tg}''$, die von den Verweilzeiten ganz unabhängig ist und in der Hauptsache durch die mit dem beschriebenen Mechanismus der Umwandlung notwendige, verbundene Verspannung der entstehenden Phase bestimmt ist.

Die Rückumwandlung des Martensits in das γ -Eisen läßt sich bei Eisen-Kohlenstoff-Legierungen nicht durchführen, da hier vorher der Zerfall in kohlenstoffarmes α -Eisen (Ferrit) und Zementit Fe_3C eintritt. Sie ist jedoch bei Fe-Ni-Legierungen verfolgt worden.

Diese Ableitung der Hysterese hat natürlich zur Voraussetzung, daß der Zwangszustand in seiner vollen Höhe nur bei der Entstehung des ersten Keimes einer neuen Martensitnadel auftritt und bei ihrem Weiterwachsen bis zu einem gewissen Grade abgebaut wird.

7.

Es scheint, daß in einem anderen Falle, nämlich bei der Umwandlung des regulären Mischkristalles AuCu, mit ungeordneter Verteilung der Atome (Zustand I), in die tetragonale Verbindung der Zusammensetzung mit geordneter Atomverteilung ebenfalls (Zustand III) eine echte, also von der Zeit unabhängige Hysterese vorliegen kann.

*Dehlinger*³⁰⁾ hat für sie die Erklärung gegeben, daß zunächst der Übergang aus dem Zustand I in den Zustand III verboten ist, und daß aus dem Zustand I zuerst der wenig beständige Zwischenzustand II gebildet wird, charakterisiert dadurch, daß die Kristalle zwar schon tetragonal sind, aber noch keine geordnete Verteilung aufweisen. Die Existenz dieses Zwischenzustandes wird hier, wie schon oben erwähnt, in Anlehnung an die Arbeiten aus der Schule von *Borelius* als nicht erwiesen betrachtet. Deshalb muß nach einer anderen Ursache der Hysterese gesucht werden.

Da der Zusammensetzung AuCu ein Maximum in der Temperaturkurve der Umwandlung entspricht, kann eine Keimbildung nicht, wie unter 1 geschildert, erfolgen. Durch thermische Schwankungen der Zusammensetzung können keine unterkühlten Gebiete entstehen, die eine solche Keimbildung ermöglichen würden. Da die Umwandlung mit einer Verzerrung des ursprünglichen Gitters erfolgt, muß sie zu Verspannungen und zu ähnlichen Zwangszuständen, wie bei der Martensitbildung, führen. Eine echte Hysterese

³⁰⁾ U. Dehlinger, a. a. O.

wäre damit erklärt. Ihre Größe muß offenbar von der Höhe der entstehenden Spannungen und von der Differenz der Temperaturkoeffizienten der freien Energie in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur abhängen. Die Spannungen können im vorliegenden Falle nur gering sein, da die Umwandlung im Gebiete des thermischen Platzwechsels stattfindet, wo die Elastizitätsgrenze allgemein sehr niedrig ist.

Im allerersten Augenblick der Keimbildung sind die Spannungen noch nicht ausgeglichen, die ganze Formänderung wird elastisch aufgefangen. Wenn die Stabilität der gebildeten Phase unter diesen Bedingungen geringer als die der Ausgangsphase ist, hängt die Frage, ob sie sich doch bilden wird, offenbar davon ab, ob der Aktivierungszustand der höheren Energie, der zur Einleitung der Keimbildung notwendig ist, so lange aufrechterhalten werden kann, bis die Spannungen sich plastisch ausgeglichen haben. Das hängt ganz von der Geschwindigkeit der Gleitung ab. Daß die Lebensdauer des aktivierte Zustandes im vorliegenden Falle um einige Größenordnungen höher sein muß als etwa zur Einleitung einer atomistischen, homogenen Gasreaktion, ergibt sich aus folgender Überlegung: Der in der Nähe des Gleichgewichtes lebensfähige Keim enthält etwa 10^4 Atome. Die Aktivierungsenergie der Keimbildung sei U . Dann ist der Bruchteil der Atome mit dieser Energie, wenn man den Kristall als ein klassisches Gas betrachtet = $e^{-\frac{U}{RT}}$, und die Wahrscheinlichkeit, daß 10^4 Atome an diesem Ort gleichzeitig diese Energie haben, von der Größenordnung = $e^{-\frac{10^4 U}{RT}}$.

Diese Wahrscheinlichkeit ist natürlich sehr gering. Wenn aber einmal eine derartige Zusammenballung der Energie stattgefunden hat, so kann sie nur verhältnismäßig langsam abgebaut werden, indem etwa 10^4 thermische Zusammenstöße der Atome stattfinden. Solange sie aber nicht abgebaut ist, ist die Rückumwandlung des gebildeten Keimes verhindert.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei reinen Metallen vor. Auch hier ist eine Erleichterung der Keimbildung durch thermische Zusammensetzungsschwankungen ausgeschlossen. Eine Verzögerung bei der Keimbildung ist also immer dann zu erwarten, wenn die mit ihr verbundene Anhäufung von Spannungen sich halten kann. Demnach tritt sie kaum beim Eisen auf, wo der Umwandlungspunkt bei etwa 906° weit oberhalb der Temperatur des Beginnes der Rekristallisation (etwa 400°) liegt. [A. 135.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Berichtigung.

In den Fußnoten ³⁾ und ⁵⁾ auf S. 657 sind zwei Ziffern versehentlich weggeblieben. Die Zitate müssen heißen: *Märder*, diese Ztschr. **49**, 565 [1936], *Steinbrecher* und *Kühne*, diese Ztschr. **49**, 566 [1936]. Diese Ergänzungen werden zweckmäßig auf der betreffenden Seite eingetragen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Glastechnische Gesellschaft e. V.

20. Glästechnische Tagung in Berlin
19. bis 21. Januar 1937.

Fachausschüsse:

I. Physik und Chemie des Glases. — II. Wärmewirtschaft und Ofenbau. — III. Bearbeitung des Glases. — IV. Glasveredelung.

Gemeinschaftssitzung aller Fachausschüsse:

1. Glästechnologie und Vierjahresplan: a) Rohstofffragen; b) Glas als Austauschwerkstoff. — 2. Internationaler Glaskongreß.

Vorträge:

Dr. C. Schellenberg, Hamburg: „Hohlgläser in Hamburg.“ Dr. W. Lotz, Berlin: „Form und Schmuck des Glases.“

Dr. B. Kindt, Weißwasser O.-L.: „Verwirklichung der Bestrebungen des Fachausschusses „Glasveredelung“. Glasgespinst: Dir. Dipl.-Ing. L. v. Reis, Herzogenrath: a) „Neazeitliche Herstellungsverfahren.“ b) Prof. Dr. W. Eitel, Berlin-Dahlem: „Einige Eigenschaften des Glasfadens.“ Dipl.-Ing. K. Rosenhauer, Rathenow: „Die spektrale Absorption von Neodymgläsern.“ H. Severin, Baden-Baden: „Die Entwicklung der Roivant-Maschine A 6.“ Dr.-Ing. habil. A. Dietzel, Berlin-Dahlem: „Einfluß der Magnesia auf die Entglasungskonstanten technischer Natron-Kalk-Gläser.“ Dr. M. Haase, Jena: „Neue Filterpolarisatoren und ihre Anwendungsbereiche.“ Prof. Dr. W. Eitel, Berlin-Dahlem: „Die Eigenschaften von Silicatgläsern im Vergleich mit glasklaren Kunststoffen.“ Die Spektralanalyse und ihre Anwendung zu Glas- und Rohstoffuntersuchungen: Prof. Dr. W. Gerlach, München: a) „Grundlagen und Verfahren.“ Dr.-Ing. habil. A. Dietzel, Berlin-Dahlem: b) „Einige Beispiele für die Anwendung der Spektralanalyse in der Glästechnik.“ Dr. W. Rollwagen, München: c) „Verwendung des Flammenbogens für Glasanalysen.“ Prof. Dr. I. Bergmann, Breslau: „Untersuchungen an Gläsern mittels Ultraschall.“ Dr. H. Jebsen-Marwedel, Gelsenkirchen: „Glasofenbau und Chemie.“ Prof. Dr. F. Skaupy, Berlin: „Neues Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus glasigem Quarz.“ Dr. H. Otten, Frankfurt (Main): „Kurzfristige Erfolgsrechnung in Hohlglashütten.“ Dr. R. Schmidt, Weißwasser O.-L.: „Neuere Entwicklung von Sondergläsern.“