

## II. Die Vorgänge bei der Erstarrung und Abkühlung der Legierungen. Umwandlungen.

### AA. Allgemeines.

9. Bei der Erzeugung von Gebrauchsgegenständen aus Metallen und Legierungen geht man in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle von dem ursprünglich gegossenen Material aus. Teils wird dieses unmittelbar in Form von Gebrauchsgegenständen benutzt, teils erfährt es weitere Behandlungen durch Walzen oder Schmieden bei höheren oder bei niederen Wärmegraden, zum Teil werden die Eigenschaften verändert durch Glühen und Abkühlen, wobei der Grad der erreichten Glühhitze, die Dauer der Erhitzung und die Geschwindigkeit der Abkühlung in vielen Fällen die Eigenschaften des Materials in hohem Maße verändern. Bei der Herstellung von Gußstücken spielt auch die Gießhitze, bei der das Material in die Form gegossen wird, und die Geschwindigkeit der Abkühlung vielfach eine wichtige Rolle. Die Geschwindigkeit der Abkühlung ist ihrerseits wieder bedingt durch die Gießhitze, die Temperatur und das Material der Form, die Masse und das Verhältnis der Oberfläche des Gußstückes zu seiner Masse.

Bei geschickter Beherrschung aller dieser Verhältnisse durch die Praxis ist es möglich, die Eigenschaften des Materials den verschiedenen Verwendungszwecken nach Möglichkeit anzupassen. Ungeschicklichkeit oder Unkenntnis bei der Durchführung aller der obengenannten Arbeiten kann dagegen die Eigenschaften des metallischen Rohstoffes ungünstig beeinflussen und ihn für den gedachten Zweck weniger geeignet oder ganz unbrauchbar machen. Die ungünstigen Wirkungen können teils durch geeignete Nachbehandlung wieder beseitigt werden, teils ist dies aber nicht möglich; die Verschlechterung des Materials ist dann dauernd und kann nur durch erneutes Umschmelzen mit oder ohne Anwendung besonderer Hilfsmittel rückgängig gemacht werden.

10. Um alle die Einflüsse, die bei der Behandlung eines metallischen Materials berücksichtigt werden müssen, zu übersehen, ist genaue Kenntnis der Vorgänge erforderlich, die sich bei der Erstarrung, bei der weiteren Abkühlung und bei der Wiedererhitzung des abgekühlten Materials abspielen. Diese Vorgänge können außerordentlich mannigfaltig sein, wie die nachfolgenden Auseinandersetzungen lehren werden. Bis vor nicht zu langer Zeit suchte man auf reinem Erfahrungswege, durch Probieren, seinen Weg durch die Vielheit der Erscheinungen zu finden. Es ist nicht zu leugnen, daß hierbei große Erfolge bei Aufwendung von viel Scharfsinn erzielt wurden. Die Verhältnisse liegen aber doch zum Teil derart verwickelt, daß selbst die scharfsinnigste Empirie an eine Grenze gelangt. Es ist deswegen mit Freuden zu begrüßen, daß die Entwicklung der Wissenschaft inzwischen so weit fortgeschritten ist, daß sie Mittel an die Hand geben kann, die in dem Gewirr der vielgestaltigen Erscheinungen klaren Überblick ermöglichen. Dadurch tritt

an die Stelle der Fortentwicklung der Wissenschaft von den Legierungen auf dem Wege des Tastens die eigentliche wissenschaftliche Forschung.

Manchem der Leser wird das in diesem Abschnitt zu behandelnde Gebiet gänzlich fremd erscheinen. Es ist natürlich, daß er infolgedessen einen gewissen Widerwillen zu überwinden haben wird, um sich hineinzuarbeiten. Die Arbeit wird sich aber lohnen. Sie ist eine einmalige und die durch sie erweiterte Kenntnis wird bei der praktischen Arbeit lohnende Erleichterung gewähren. Der Verfasser ist bemüht gewesen, seine Darlegungen so zu gestalten, daß sie von Maschinenleuten und Metallurgen ohne Mühe verstanden werden, und daß die Leser die sich aus den Darlegungen ergebenden wissenschaftlichen Hilfsmittel beherrschen lernen. Die praktische Anwendung dieser Hilfsmittel wird sich dann aus der zweiten Hälfte II B dieses Bandes ergeben, der über die Legierungen im besonderen handelt. Es würde dem Verfasser große Freude bereiten, wenn seine Bestrebungen nach dieser Richtung hin von Erfolg begleitet wären.

## BB. Einführung in die Lehre von den Gleichgewichten in Legierungen.

11. Um ermüdende Auseinandersetzungen über verwickelte Versuchsanordnungen, wie sie bei dem Studium der Metalllösungen (Legierungen) wegen der höheren Schmelzpunkte notwendig sind, vorläufig zu vermeiden, wollen wir von einem einfachen Beispiel, nämlich von den Lösungen des Chlornatriums in Wasser, ausgehen. Dies Beispiel ist besonders deshalb lehrreich, weil die weiter unten gegebenen Ableitungen von jedem mit den einfachsten Hilfsmitteln mühelos auf ihre Richtigkeit geprüft werden können ( $L_1, 3$ ).

Wir wollen mit einer Lösung von 3,84% Chlornatrium in Wasser beginnen und sie einer gleichbleibenden Temperatur von z. B.  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  überlassen. Wenn die Lösung diese Temperatur angenommen hat, scheiden sich Eiskristalle aus<sup>1)</sup>. Man muß durch Rühren dafür Sorge tragen, daß das Eis sich nicht an den Gefäßwänden festsetzt. Nach mehreren Stunden, je nach der Menge der ursprünglich angewendeten Lösung, ist die Eisausscheidung beendet. Man filtriert alsdann die Mutterlauge von den Eiskristallen ab, natürlich immer bei der unveränderlichen Temperatur von  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$ . In einer abgewogenen Menge der Mutterlauge wird sich dann der Chlornatriumgehalt zu 5,49% ergeben. Der Versuch lehrt also, daß bei einer Temperatur von  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  Eis und eine Mutterlauge mit 5,49% Chlornatrium nebeneinander im Gleichgewicht sind. Dieses Gleichgewicht bleibt bestehen, solange die Temperatur  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  sich nicht ändert. Man kann dies auch so ausdrücken, daß die Mutterlauge mit 5,49% Chlornatrium bei dieser Temperatur mit Bezug auf Eis gesättigt ist.

Um den Befund schaubildlich darzustellen, wählen wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Als Abszissen tragen wir die Natriumchloridgehalte in Gewichtsprozenten, als Ordinaten die Temperaturen auf. Es bedeutet dann in Abb. 1 der Punkt  $A_1$ : Eis (mit 0% Chlornatrium) bei einer Temperatur  $-3\frac{1}{4}^\circ$ . Der Punkt  $L_1$  entspricht einer Mutterlauge mit 5,49% Chlornatrium bei derselben Temperatur. Die Senkrechte  $\mathfrak{R}_1$  im Abstand 3,84 von der Ordinatenachse entspricht einem System von 3,84% Chlornatrium und 96,16% Wasser bei verschiedenen Temperaturen, ohne Rücksicht darauf, ob dieses System eine homogene Lösung oder ein Gemenge von ausgeschiedenen Kristallen und darüberstehender Mutterlauge ist. Wir wollen die Linie  $\mathfrak{R}_1$  die Kennlinie des betreffenden Systems nennen. Der Punkt  $K_1$  auf der Kennlinie entspricht dem genannten System bei

<sup>1)</sup> Bereits von Rüdorff ( $L_1, 1$ ) festgestellt



zuerst besprochenen Falle. Es stehen also hier wiederum Eiskristalle  $A_1$  mit derselben Mutterlauge  $L_1$  von 5,49% Chlornatrium im Gleichgewicht. Nur die Mengenverhältnisse zwischen den beiden Phasen haben sich jetzt geändert.

Die Menge der festen Phase (Eiskristalle) beträgt  $\frac{K_2 L_1}{A_1 L_1}$ , ist also größer wie im vorhergehenden Beispiel. Die Menge der flüssigen Phase (Mutterlauge  $L_1$ ) beträgt  $\frac{K_2 A_1}{A_1 L_1}$  und ist kleiner als bei der Lösung  $\mathfrak{R}_1$ .

Wählen wir verschiedene Systeme, lassen wir also die Lage des Kennpunktes  $K$  auf der Geraden  $A_1 L_1$  sich ändern, so wird die Menge der Eiskristalle um so größer, je mehr sich  $K$  dem Punkte  $A_1$  nähert, je geringer also der Chlornatriumgehalt des ursprünglichen Systems ist, und um so kleiner, je näher  $K$  an  $L_1$  rückt, also je mehr der Chlornatriumgehalt des ursprünglichen Systems sich dem Wert 5,49% nähert.

Lassen wir ein System mit 0% Chlornatrium auf  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  abkühlen, so fällt der Kennpunkt  $K$  mit  $A_1$  zusammen; mithin ist die Menge der Mutterlauge gleich Null. Beträgt der Chlornatriumgehalt des Systems 5,49%, so fällt der Kennpunkt  $K$  mit  $L_1$  zusammen und die Menge der festen Phase (Eiskristalle) wird gleich Null, d. h. wir erhalten keine Ausscheidung von Eis, nur Mutterlauge, das System bleibt auch bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  unverändert homogen und flüssig. Dasselbe gilt erfahrungsmäßig auch von Systemen, deren Gehalt größer ist als 5,49%. Solche Systeme bleiben bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  noch flüssig, ohne Ausscheidung von Eis. Somit bildet der Punkt  $L_1$  die Grenze zwischen den unverändert bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  flüssig und homogen bleibenden Systemen (mit über 5,49% Chlornatrium) und den bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  Eis ausscheidenden Systemen (mit weniger als 5,49% Chlornatrium).

Läßt man nun den Chlornatriumgehalt des ursprünglichen Systems erheblich über 5,49% hinauswachsen, so kommt man bei dem Punkte  $L_1'$  an eine neue Grenze. Die Abszisse des Punktes  $L_1'$  entspricht einem Chlornatriumgehalt von 25,6%. Überschreitet man diesen Gehalt, so bleibt das System bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  nicht mehr flüssig und homogen, sondern es scheiden sich aufs neue Kristalle aus, die aber nicht mehr Eis, sondern Chlornatrium sind. Über den Kristallen steht eine Mutterlauge, deren Chlornatriumgehalt entsprechend der Abszisse von  $L_1'$  25,6% beträgt. Bringt man z. B. ein System, dessen Chlornatriumgehalt der Abszisse der Kennlinie  $\mathfrak{R}_3$  entspricht, auf die Temperatur  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$ , so wird nach Eintritt des Gleichgewichts sich ganz analog der früheren Berechnung ergeben:

$$\begin{aligned} \text{Menge der festen Phase (Chlornatriumkristalle } B_1) &= \frac{K_3 L_1'}{L_1' B_1}; \\ \text{Menge der flüssigen Phase (Mutterlauge } L_1') &= \frac{K_3 B_1}{L_1' B_1}. \end{aligned}$$

Die Bedeutung des Punktes  $L_1'$  ist uns geläufiger, als die des entsprechenden Punktes  $L_1$  bei der früheren Betrachtung. Die Abszisse von  $L_1'$  (25,6% Chlornatrium) gibt nämlich an, daß eine Lösung von 25,6% Chlornatrium bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  gesättigt ist mit Bezug auf Chlornatrium. Diese Lösung kann bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  unverändert über Chlornatriumkristallen stehen, ohne davon aufzulösen, sie scheidet auch weitere Kristalle nicht ab. Eine Lösung mit höherem Chlornatriumgehalt vermag bei dieser Temperatur nicht zu bestehen. Der Überschuß wird abgegeben bis zum Eintritt des Gleichgewichts, d. h. bis so viel Chlornatrium ausgeschieden ist, daß die Mutterlauge nur noch 25,6% Chlornatrium enthält.

Ganz analog ist aber auch der frühere Punkt  $L_1$  als Sättigungspunkt zu betrachten; er bedeutet, daß bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  eine Lösung von 5,49% Chlornatrium

gesättigt ist mit Bezug auf Eis. Einen höheren Eisgehalt vermag bei dieser Temperatur kein System gelöst zu enthalten. Ein Überschuß wird in Form von Eiskristallen so lange ausgeschieden, bis die Mutterlauge nur noch  $100 - 5,49 = 94,51\%$  Eis (Wasser) enthält.

Es ist somit kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper vorhanden. Chlornatrium vermag bei bestimmten Temperaturen ebensogut als Lösungsmittel für Eis aufzutreten, wie das Eis als Lösungsmittel für das Chlornatrium. Es hat sich für die Forschung als fruchtbarer erwiesen, den Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper fallen zu lassen.

14. Bis jetzt wurden die Grenzpunkte  $L_1$  und  $L_1'$  nur für eine bestimmte Temperatur, nämlich  $-3\frac{1}{4} C^\circ$  ermittelt. Bestimmt man die entsprechenden Punkte  $L_1$  und  $L_1'$  für verschiedene Temperaturen, so gelangt man zu dem Schaubild Abb. 2 (Guthrie,  $L_1 2$ ). Darin ist  $AC$  der geometrische Ort für alle Punkte  $L$  bei wechselnder Temperatur, desgleichen  $BC$  der geometrische Ort für alle Punkte  $L'$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Punkte von  $AC$  entsprechen Lösungen, die bezüglich Eis, die Punkte von  $BC$  Lösungen, die bezüglich Chlornatrium gesättigt sind. Punkt  $C$  gibt an, daß ein System mit  $23,5\%$  Chlornatrium bei einer Temperatur von  $-22 C^\circ$  sowohl mit Bezug auf Eis, als auch mit Bezug auf Chlornatrium gesättigt ist.

Aus dem Schaubild Abb. 2 erkennt man ohne weiteres, welche Mutterlauge bei einer bestimmten Temperatur  $t_1$  mit Eis bzw. Chlornatriumkristallen im Gleichgewicht ist. Man braucht nur eine Parallele zur Abszissenachse im Abstand  $t_1$  von dieser zu ziehen. Die Punkte  $A_1, L_1, B_1, L_1'$  dieser Wagerechten besagen, daß bei der Temperatur  $t_1$  Eis (Punkt  $A_1$ ) neben einer Mutterlauge mit  $c_1\%$  Chlornatrium (Punkt  $L_1$ ), oder daß Chlornatrium (Punkt  $B_1$ ) bei dieser Temperatur neben einer Mutterlauge  $L_1'$  mit  $c_1'\%$  Chlornatrium im Gleichgewicht bestehen kann. Ein beliebiges, durch die Kennlinie  $\mathfrak{K}_1$  dargestelltes System mit  $d\%$  Chlornatrium wird bei der Temperatur  $t_1$  durch den Kennpunkt  $K_1$  dargestellt. Es kann bei dieser Temperatur nicht flüssig-homogen bestehen bleiben, weil es in bezug auf Eis übersättigt ist. Es scheiden sich daher Eiskristalle  $A_1$  so lange aus, bis die darüberstehende Mutterlauge den dem Punkte  $L_1$  entsprechenden Chlornatriumgehalt angenommen hat. Das System zerfällt somit in die feste Phase  $A_1$  Eis und die flüssige Phase  $L_1$ . Läßt man die Temperatur von  $t_1$  auf  $t_2$  sinken, so muß sich auch eine Änderung im Gleichgewichtszustand anzubahnen suchen, da bei der Temperatur  $t_2$  Eiskristalle nur mit einer Mutterlauge mit  $c_2\%$  Chlornatrium (Punkt  $L_2$ ) im Gleichgewicht sein können. Es muß sich mehr Eis ausscheiden, da  $\frac{K_2 L_2}{A_2 L_2} > \frac{K_1 L_1}{A_1 L_1}$ ; die Menge der Mutterlauge muß demzufolge abnehmen, dafür nimmt aber ihr Chlornatriumgehalt zu; er wächst von  $c_1$  auf  $c_2\%$ . Bei weiterer Temperaturverminderung wächst die Eismenge weiter; die Menge

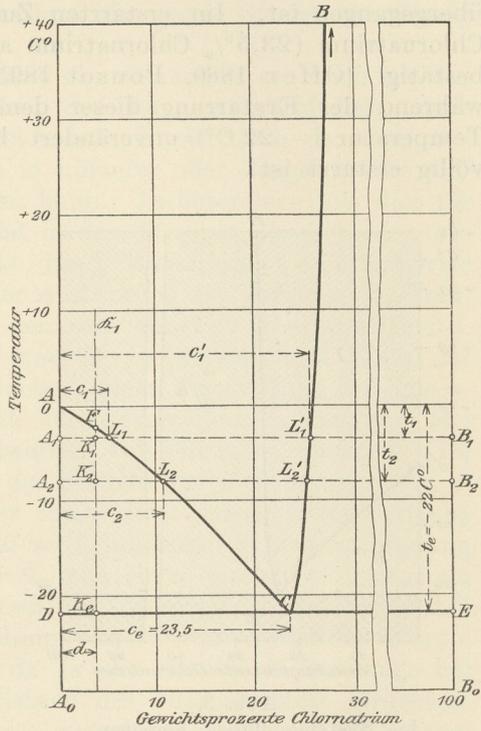


Abb. 2. Gleichgewichtszustände der Systeme Wasser-Chlornatrium bei verschiedenen Temperaturen.

der Mutterlauge nimmt ab, bis schließlich bei einer Temperatur von  $-22\text{ C}^\circ$  das System in die den Punkten  $D$  und  $C$  entsprechenden Phasen zerfallen ist. Die Mutterlauge enthält jetzt  $c_e\%$  Chlornatrium entsprechend der Abszisse von  $C$ . Weitere Eisausscheidung kann nicht mehr eintreten, ohne daß dadurch gleichzeitig die Mutterlauge gegenüber Chlornatrium übersättigt würde (die dem Punkt  $C$  entsprechende Mutterlauge ist ja sowohl mit Bezug auf Eis als auch mit Bezug auf Chlornatrium gesättigt), was wiederum Ausscheidung dieses Salzes zur Folge haben müßte. Aus dieser Verlegenheit kann sich die Mutterlauge nur dadurch retten, daß sie bei weiterer Entziehung von Wärme Eis und Chlornatrium gleichzeitig ausscheidet, und zwar in demselben Verhältnis, in dem beide in der Mutterlauge enthalten waren. Hierbei behält also die Mutterlauge ihre ursprüngliche Zusammensetzung unverändert bei, bis sie völlig in den festen Aggregatzustand übergegangen ist. Im erstarrten Zustand bildet sie ein Gemisch von Eis und Chlornatrium ( $23,5\%$  Chlornatrium auf  $76,5\%$  Eis). Durch den Versuch ist dies bestätigt (Offer 1880, Ponsot 1895). Es zeigt sich beim Versuch auch, daß während der Erstarrung dieser dem Punkte  $C$  entsprechenden Mutterlauge die Temperatur ( $-22\text{ C}^\circ$ ) unverändert bleibt und erst sinkt, wenn die Mutterlauge völlig erstarrt ist.

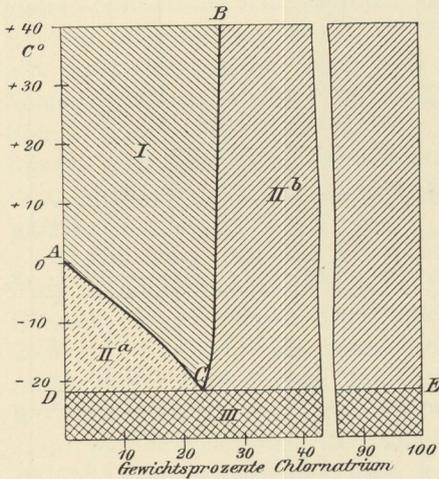


Abb. 3.

- I. Systeme, flüssig, homogen.
- II a. Mutterlauge über Eiskristallen.
- II b. Mutterlauge über Chlornatriumkristallen.
- III. Systeme fest. Eis- und Chlornatriumkristalle.

Die Gerade  $DCE$  bildet somit die Grenze, unterhalb deren sich sämtliche Systeme, gleichgültig welches ihr Chlornatriumgehalt ist, im festen Aggregatzustande befinden. Nach früherem bildet jeder Punkt  $L$  die Grenze zwischen dem flüssigen und dem gemischten System (flüssig und fest). Oberhalb  $ACB$  sind somit alle Systeme, welches auch ihr Chlornatriumgehalt sei, im flüssigen Zustand und homogen. Die Flächenteile  $ACD$  und  $BEC$  dagegen bezeichnen diejenigen Bereiche, innerhalb deren die Systeme in einen festen und einen flüssigen Teil zerfallen sind. (Vgl. Abb. 3.)

15. Faßt man ein bestimmtes System ins Auge, z. B. das System  $\mathcal{R}_1$  mit  $d\%$  Chlornatrium (s. Abb. 2), so sind für dieses die beiden Punkte  $F$  und  $K_e$  die Grenzpunkte. Oberhalb  $F$  ist das System homogen und flüssig. Unterhalb  $K_e$  ist es fest und besteht aus zwei Teilen, nämlich Eiskristallen  $D$  und festgewordener Mutterlauge  $C$ , die ihrerseits wieder ein Gemenge von Eis- und Chlornatriumkristallen im Verhältnis  $\frac{100 - c_e}{c_e}$  darstellt. Die Menge der Eiskristalle  $D$  ergibt sich zu  $\frac{K_e C}{DC}$ , die Menge der erstarrten Mutterlauge  $C$  zu  $\frac{K_e D}{DC}$ . Die Ordinate von  $F$  gibt die Temperatur, bei der die ersten Anteile des Systems fest zu werden beginnen, also die Temperatur der beginnenden Erstarrung. Die Ordinate des Punktes  $K_e$  gibt uns diejenige Temperatur  $t_e$  an, bei der der letzte Rest flüssiger Mutterlauge (entsprechend dem Punkte  $C$ ) in den festen Zustand übergeht, also das Ende der Erstarrung. Bei den zwischen  $F$  und  $K_e$  gelegenen Temperaturen ist das System teils fest (ausgeschiedenes Eis), teils flüssig (Mutterlauge). Mit

sinkender Temperatur nimmt der feste Teil an Menge zu, der flüssige ab.  $FK_e$  kann somit als dasjenige Temperaturintervall aufgefaßt werden, innerhalb dessen sich die Erstarrung des Systems vollzieht.

Statt das System bei sinkender Temperatur zu beobachten, kann man es auch in seinem Verhalten bei steigender Temperatur verfolgen. Solange die Temperatur unterhalb  $t_e$  liegt, ist das System im festen Aggregatzustand. Sobald die Temperatur  $t_e$  erreicht ist, vermag die erstarrte Mutterlauge  $C$  flüssig zu werden, während die Kristalle  $D$  noch fest bleiben. Bei weiter steigender Temperatur verändert sich entsprechend dem Schaubild Abb. 2 die Menge der Eiskristalle  $D$ : sie werden von der gebildeten flüssigen Mutterlauge aufgenommen, die sich dadurch verdünnt, also ärmer an Chlornatrium wird, dafür aber an Menge zunimmt. Bei der dem Punkt  $F$  entsprechenden Temperatur sind die Eiskristalle völlig aufgelöst, die Mutterlauge enthält  $d\%$  Chlornatrium, das ganze System ist flüssig geworden.

Es ist einleuchtend, daß sowohl für den Fall der sinkenden als auch für den Fall steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Temperaturänderung nicht zu groß sein darf, weil sonst der Gleichgewichtszustand, der sich je nach der zum Versuch verwandten Menge des Systems in kürzerer oder längerer Zeit einstellt, wegen Zeitmangel nicht erreicht werden kann. Insbesondere gilt dies für den Übergang aus dem festen Aggregatzustand in den flüssigen, wo ja der allmähliche Vorgang des Auflösens der Kristalle durch Mutterlauge eine gehörige Zeit in Anspruch nimmt, so daß bei zu rascher Ausführung des Versuchs die Temperatur, bei der die ganze Masse geschmolzen sein soll, höher als  $F$  ermittelt wird.

**16.** Aus der Bedeutung der Punkte  $F$  und  $K_e$  als Beginn und Ende der Erstarrung läßt sich ein anderer Weg zur versuchsmäßigen Feststellung des Schaubildes Abb. 2 ableiten als der, der bis jetzt zur Besprechung gelangte. Mit der Erstarrung eines flüssigen Körpers ist Freiwerden von Wärme verbunden. Da die Erstarrung bei  $F$  beginnt, muß während des Sinkens der Temperatur von  $F$  nach  $K_e$  Wärme frei werden. Da bei  $K_e$  der letzte Rest flüssiger Mutterlauge bei gleichbleibender Temperatur fest wird, muß bei  $K_e$  nochmals Wärmeentbindung eintreten. Überläßt man demnach ein System  $\mathfrak{R}_1$  von einer oberhalb  $F$  gelegenen Temperatur der ungestörten Abkühlung, so muß der Temperaturabfall von  $F$  ab bis  $K_e$  infolge der durch allmähliche Ausscheidung von Eis frei werdenden Wärme verzögert werden. Bei  $K_e$  muß dann sogar, da ja die flüssige Mutterlauge bei gleichbleibender Temperatur erstarrt, ein Stillstand des Thermometers eintreten. Den Versuch kann man sich in folgender Weise ausgeführt denken: Das System  $\mathfrak{R}_1$  ist bei einer oberhalb  $F$  gelegenen Temperatur flüssig. Es befindet sich in einem Becherglase, das in einen Raum gebracht wird, dessen Temperatur unveränderlich ist, und unterhalb  $-22\text{ C}^\circ$  liegt. Die Flüssigkeit im Becherglase wird abgekühlt. Die jeweilige Temperatur wird mittels eines in die Flüssigkeit eingehängten Thermometers gemessen, das gleichzeitig zum Umrühren dient, damit nicht infolge schlechter Leitfähigkeit die Temperatur an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit verschiedene Werte annimmt. Man beobachtet nun die Zeiten, die seit Beginn der Abkühlung verflossen sind. Sie werden im Schaubild Abb. 4 als Abszissen eingetragen. Die zu diesen Zeiten abgelesenen Temperaturen zeichnet man als Ordinaten in Abb. 4 ein. Würde während der Abkühlung keine Wärme im System frei, so würden wir eine ähnliche Linie, wie die in Abb. 4 gestrichelte Linie  $NG$  erhalten. Wegen des Freiwerdens von Wärme zwischen den Temperaturen  $F$  und  $K_e$  wird dagegen die wirkliche Abkühlungskurve bei  $F$  von der gestrichelten Linie abweichen bis  $H$ , die Abkühlung ist also verzögert. Bei der Temperatur  $K_e$  wird wegen des Erstarrens der Mutterlauge  $C$  die Abkühlungskurve auf einer bestimmten Strecke  $HJ$  nahezu wagrecht laufen. Von  $J$  ab sinkt

sie weiter und schließt sich dann allmählich wieder der gestrichelten Linie an. Aus der Abkühlungskurve Abb. 4 kann man somit die Lage der Temperaturen  $F$  und  $K_e$  experimentell bestimmen; man hat jetzt die zwei Punkte  $F$  und  $K_e$  im Schaubild Abb. 2 ermittelt für das System  $\mathfrak{R}_1$  mit  $d\%$  Chlornatrium. Verfährt man in gleicher Weise mit verschiedenen Systemen, indem man  $d$  zwischen 0 und  $100\%$  verändert, so erhält man auf einem von früher verschiedenen Wege das gleiche Schaubild wie in Abb. 2.

Beide Wege zur Ermittlung dieses Schaubildes können zur gegenseitigen Kontrolle verwendet werden. Für Systeme, die bei den für die Erstarrung in Betracht kommenden Temperaturen noch filtrierbar sind, ist der zuerst angegebene

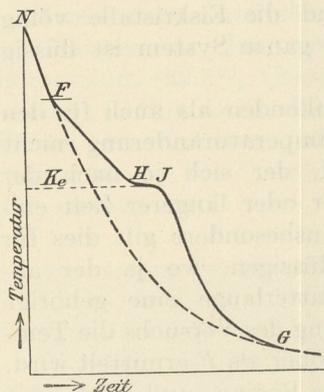


Abb. 4.

Weg I der einfachere. Für Systeme dagegen, die nur bei hohen Temperaturen flüssig sind, ist dieser Weg schwer praktisch zu beschreiten, und man wendet hierfür vorwiegend das zuletzt genannte Verfahren II zur Ermittlung des der Abb. 2 entsprechenden Schaubildes an. Man nennt ein solches Schaubild vielfach: „Erstarrungspunkts- oder Schmelzpunktskurve“. Der Ausdruck Erstarrungs- oder Schmelzpunkt ist nach obigem nicht gut gewählt, da die Mehrzahl der Lösungen nicht bei einem bestimmten Temperaturpunkt, sondern innerhalb eines Temperaturintervalles (z. B.  $FK_e$ ) erstarren. Im folgenden sollen Schaubilder nach Abb. 2 als „ $c, t$ -Bilder“ bezeichnet werden, weil in ihnen die Konzentration  $c$ , das ist der Prozentgehalt an einem der gelösten Stoffe als Abszisse, die Temperatur  $t$  als Ordinate verwendet ist.

17. Aus Abb. 2 ergibt sich noch eine weitere Folgerung. Die Erstarrung des reinen Wassers erfolgt nach dem Schaubild im Temperaturintervall 0 bis  $-22^\circ\text{C}$ , was der Erfahrung widerspricht. Der Widerspruch ist aber nur scheinbar. Die Menge der bei  $-22^\circ\text{C}$  z. B. im System  $\mathfrak{R}_1$  zuletzt erstarrenden Mutterlauge  $C$  beträgt nämlich  $\frac{DK_e}{DC}$ . Rückt  $K_e$  nach  $D$ , d. h. beobachten wir reines Wasser während

seiner Erstarrung, so wird  $DK_e = 0$ , mithin ist auch die Menge der flüssigen Mutterlauge gleich Null. Das gleiche ergibt sich für jede Temperatur zwischen  $-22$  und  $0^\circ$ ; in allen Fällen besteht nur festes Eis, die Menge der Flüssigkeit ist Null; das Wasser erstarrt somit bei  $0^\circ$  ohne Sinken der Temperatur, wie uns die Erfahrung lehrt. Das Intervall  $AD$  besagt weiter nichts, als daß in ihm Null Gramm Mutterlauge erstarren, das ist gleichbedeutend damit, daß überhaupt keine Erstarrung unter  $0^\circ$  mehr stattfindet. Liegt  $K_e$  um einen sehr kleinen Betrag rechts von  $D$ , so ist zwar die Menge der bei  $-22^\circ$  erstarrenden Mutterlauge nicht mehr Null, aber doch noch sehr klein; folglich muß auch die dabei freiwerdende Wärme einen sehr geringen Wert haben, d. h. die Strecke  $HJ$  in Abb. 4 wird so kurz, daß sie der Beobachtung entgeht. Daraus folgt, daß das Verfahren II zur Ermittlung des  $c, t$ -Bildes Punkte  $K_e$  in der Nähe von  $D$  nicht liefert.

Genau so wie Wasser bei unveränderlicher Temperatur  $0^\circ$  erstarrt, also einen wirklichen Erstarrungspunkt besitzt, hat auch reines Chlornatrium einen bestimmten Erstarrungspunkt, kein Erstarrungsintervall. Im Schaubild Abb. 2 sind die Systeme nicht bis zum reinen Chlornatrium fortgesetzt, weil sie, Atmosphärendruck vorausgesetzt, nur bei sehr hohen Temperaturen flüssig sein würden, bei denen das Wasser längst verdampft ist. Diese chlornatriumreichen Systeme lassen sich also praktisch unter Atmosphärendruck nicht mehr verwirklichen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Alle bisher angestellten Betrachtungen setzen Atmosphärendruck voraus.

Außer den beiden Endgliedern der Systemreihe (Wasser-Chlornatrium) hat nun auch das System *C* mit 23,5% Chlornatrium einen wirklichen Erstarrungspunkt, kein Erstarrungsintervall. Dieses System nimmt also eine Ausnahmestellung in der ganzen Reihe ein. Es zeichnet sich noch weiter dadurch aus, daß es bis zu der niedrigsten Temperatur von  $-22^{\circ}$  völlig flüssig und homogen bestehen kann, also bei einer Temperatur, bei der alle anderen Glieder der Reihe bereits ganz oder teilweise fest sind. (Vgl. auch Abb. 3.) Dieses System mit 23,5% Chlornatrium hat daher die Bezeichnung: „eutektisches (gutflüssiges) System“ erhalten. Die dem Punkte *C* entsprechende Temperatur heißt die „eutektische“ Temperatur. Der Punkt *C* heißt der „eutektische Punkt“. Die Linie *DCE* die „eutektische Linie“.

18. Aus unserer bisherigen Betrachtung ersehen wir, daß nur die Endglieder der Reihe der Wasser-Chlornatriumlösungen nach der Erstarrung ebenso homogen verbleiben können, wie im flüssigen Zustande. Bei allen anderen Gliedern dagegen erfolgt während der Erstarrung eine Entmischung in Eis und Chlornatrium; es entstehen also Gemenge. Wir können lediglich auf Grund des Schaubildes Abb. 2 voraussagen, wie der innere Aufbau der erstarrten Mischungen sein muß. Aus Mischungen mit weniger als 23,5% Chlornatrium scheiden sich erst Eiskristalle aus, die dann später durch die erstarrende Mutterlauge *C* miteinander verkittet werden. Diese erstarrte Mutterlauge ist aber ihrerseits ein Gemenge von Eis- und Chlornatriumkriställchen, die erfahrungsgemäß meist außerordentlich klein ausgebildet sind. Der innere Aufbau würde der schematischen

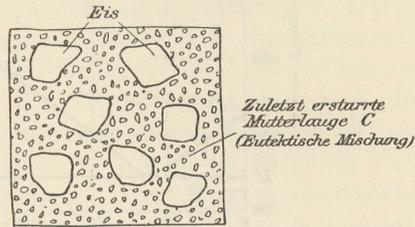


Abb. 5.

Abb. 5 entsprechen (in der auf die wirkliche Kristallform keine Rücksicht genommen ist); er ist als porphyrisch zu bezeichnen. Eiskristalle liegen in der eutektischen Mischung *C* (porphyrische Grundmasse), die ihrerseits ein inniges Gemenge von Eis- und Chlornatriumkriställchen darstellt.

Systeme mit mehr als 23,5% Chlornatrium besitzen dieselbe porphyrische Grundmasse, nur sind in ihr nicht Eiskristalle, sondern Chlornatriumkristalle eingebettet. Die Lösung mit 23,5% Chlornatrium, also die eutektische Lösung, ergibt bei der Erstarrung ausschließlich die porphyrische Grundmasse, ohne Einsprenglinge von Eis oder Chlornatrium.

19. Wir können die bisherigen Betrachtungen auf Legierungen übertragen, von denen wir ja wissen, daß sie im flüssigen Zustand Lösungen von Metallen sind. Es müssen bei den Metalllösungen ähnliche *c, t*-Bilder auftreten, wie in Abb. 2.

Das *c, t*-Bild für die Legierungsreihe Blei-Antimon ist in Abb. 6 wiedergegeben<sup>1)</sup>. Es zeigt dieselben kennzeichnenden Einzelheiten wie Abb. 2, nämlich zwei sich schneidende Linien *AC*, *BC* und eine durch den Schnittpunkt laufende Wagerechte *DCE*. Die eutektische Mischung enthält entsprechend der Abszisse des eutektischen Punktes *C* 13% Antimon; die eutektische Temperatur ist  $247^{\circ}$ . Kennt man außer diesen beiden Werten noch die Erstarrungspunkte *A* und *B* der Endglieder der Legierungsreihe, also des reinen Bleis und des reinen Antimons, so hat man bereits einen ungefähren Überblick über die Erstarrungsverhältnisse der gesamten Reihe der Blei-Antimonlegierungen. Die Punkte der Linien *AC* und *BC* entsprechen dem Beginn der Erstarrung der verschiedenen Legierungen. Im gewöhnlichen Leben nennt man diese Temperatur der beginnenden Erstarrung den Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt. Richtig ist dies nicht, wie wir bei den Wasser-Chlornatrium-

<sup>1)</sup> Roland Gosselin (*L*<sub>14</sub>). Stead (*L*<sub>15</sub>). Charpy (*L*<sub>16</sub>). Gontermann (*L*<sub>17</sub>).

lösungen gesehen haben; denn mit Ausnahme von reinem Blei, reinem Antimon und der eutektischen Legierung erstarren die Blei-Antimonlegierungen innerhalb von Temperaturintervallen, die durch die senkrechten Abstände der Punkte des Linienzuges  $ACB$  von den entsprechenden Punkten der Linie  $DCE$  gemessen werden. Oberhalb  $ACB$  haben wir das Temperaturbereich der flüssigen Legierungen, unterhalb  $DCE$  dasjenige der festen Legierungen. Die Dreiecke  $ACD$  und  $BCE$  geben die Temperaturbereiche für die teils im flüssigen, teils im festen Zustand befindlichen Legierungen. Die Punkte der Linien  $AC$  und  $BC$  entsprechen dem Beginn der Erstarrung, die Punkte der Linie  $DCE$  dem Ende der Erstarrung.

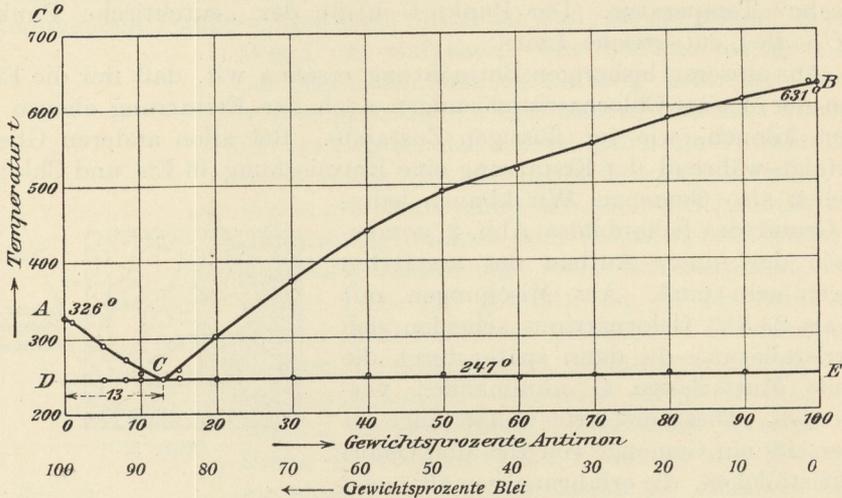


Abb. 6.  $c, t$ -Bild der Legierungsreihe Blei-Antimon.

Die aus Abb. 2 gewonnenen Schlüsse können wir unmittelbar auch auf Abb. 6 übertragen; wir brauchen nur statt Wasser (bzw. Eis): Blei und an Stelle von Chlornatrium jetzt Antimon zu sagen. Demnach werden alle Legierungen mit weniger als 13% Antimon zunächst Bleikristalle (antimonfrei oder wenigstens mit geringem Antimongehalt) ausscheiden. Die darüber stehende Mutterlauge reichert sich dadurch an Antimon an. Dies setzt sich unter fortgesetzter Ausscheidung von Bleikristallen, Anreicherung der Mutterlauge an Antimon und Sinken der Temperatur fort, bis die eutektische Temperatur  $247^\circ$  erreicht ist; dann enthält die noch flüssige Mutterlauge 13% Antimon und erstarrt bei gleichbleibender Temperatur unter Zerfall in ein inniges Gemenge von Blei- und Antimonkriställchen. Legierungen mit über 13% Antimon scheiden hingegen bei den Punkten der Linie  $BC$  zunächst Antimonkristalle aus. Dadurch wird die noch flüssige Mutterlauge ärmer an Antimon. Mit sinkender Temperatur wächst die Menge der Antimonkristalle, und der Gehalt der flüssigen Mutterlauge an Antimon nimmt ab, bis bei der eutektischen Temperatur  $247^\circ$  dieser Gehalt wiederum 13% beträgt. Nun erstarrt sie unter Zerfall in ein inniges Gemenge von Blei- und Antimonkriställchen.

Die eutektische Legierung liegt bei 13% Antimon, sie erstarrt bei gleichbleibender Temperatur von  $247^\circ$  C ohne vorherige Ausscheidung von Blei oder Antimon zu einem innigen Gemisch von Blei- und Antimonkriställchen. Allgemeiner lassen sich die Vorgänge wie folgt zusammenfassen: Jedes Glied der Legierungsreihe Blei-Antimon verhält sich bei seiner Erstarrung so, daß der flüssig bleibende Rest der Zusammensetzung der eutektischen Mischung mit 13% Antimon zustrebt. Legierungen mit geringerem Antimongehalt als 13% müssen zu diesem Zweck so lange Blei ausscheiden, bis die Mutterlauge 13% Antimon erlangt hat.

Antimonreichere Legierungen dagegen müssen zum gleichen Zwecke Antimon absondern.

20. Entsprechend den früheren Erörterungen über den Aufbau der erstarrten Wasser-Chlornatriumreihen, können wir bezüglich des Aufbaues der erstarrten Blei-Antimonlegierungen folgende Schlüsse ziehen:

Legierungen mit weniger als 13% Antimon: Bleikristalle eingebettet in der porphyrischen Grundmasse des Eutektikums,

Legierungen mit 13% Antimon: Porphyrische Grundmasse (Eutektikum),

Legierungen mit mehr als 13% Antimon: Antimonkristalle, eingebettet in der porphyrischen Grundmasse des Eutektikums.

Die porphyrische Grundmasse oder das eutektische Gemenge stellt in allen drei Fällen ein inniges Gemisch von kleinen Blei- und Antimonkriställchen im Verhältnis von 87:13 dar.

Für diese Schlüsse bietet uns die mikroskopische Betrachtung den Beleg. Tafelabb. 1, Taf. I, zeigt bei 29facher Vergrößerung eine Stelle eines Schliffs einer Legierung mit 8% Antimon und 92% Blei nach Ätzung mit Salpetersäure 1:5. Durch die Ätzung wird das Blei schwarz gefärbt, das Antimon bleibt hell und glänzend. Man erkennt dunkle Bleikristalle in einer grauen Grundmasse. Bei stärkerer (z. B. 365facher) Vergrößerung (s. Tafelabb. 2, Taf. I) erkennt man, daß die Grundmasse (Eut.) sich in helle Antimon- und dunkle Bleikriställchen auflöst, sie entspricht also dem eutektischen Gemenge. Tafelabb. 3, Taf. I, in 29facher Vergrößerung entspricht einer Legierung mit 12% Antimon, deren Zusammensetzung also derjenigen der eutektischen Legierung mit 13% Antimon ganz nahe kommt. Hier ist fast ausschließlich graue eutektische Grundmasse vorhanden, die bei stärkerer Vergrößerung ähnlichen Aufbau wie der Gefügebestandteil Eut. in Tafelabb. 2 zeigt. Nur noch ganz vereinzelt zeigen sich dunkle Bleikriställchen. In Tafelabb. 4, Taf. I, ist bei 29facher Vergrößerung eine Legierung mit 16% Antimon dargestellt. Hier beobachtet man wiederum die eutektische graue Grundmasse, die bei stärkerer Auflösung ungefähr das Aussehen wie der Gefügebestandteil Eut. in Tafelabb. 2 hat. In dieser Grundmasse liegen nun aber helle Antimonkristalle eingebettet. Der mikroskopische Befund bestätigt also die obigen Schlüsse vollkommen.

## CC. Das Wichtigste aus der Lehre von den Gleichgewichten. Die Phasenregel.

21. Um für das Folgende die nötigen Unterlagen zu gewinnen, müssen wir eine kleine Umschau auf einem etwas allgemeineren Gebiet halten, als es die Lehre von den Legierungen ist. Wir werden aber dadurch auf einen Standpunkt gelangen, der uns beim Studium der Legierungen von hohem Werte sein wird. Es ist daher dem Leser besonders zu empfehlen, gerade dieses Kapitel gründlich zu studieren, damit er der Erleichterungen teilhaftig wird, die die Anwendung dieser Lehren in den späteren Kapiteln dieses Buches bietet.

Wir haben gesehen (11), daß bei einer Temperatur von beispielsweise  $-3\frac{1}{4}^{\circ}\text{C}^{\circ}$  Eiskristalle mit einer flüssigen Lösung von Wasser mit 5,49% Chlornatrium im Gleichgewicht sind. Wir nennen ein solches Gleichgewicht ein „heterogenes Gleichgewicht“, wenn zwei oder mehrere in sich homogene Erscheinungsformen (Phasen) nebeneinander bestehen, wie es bei dem gewählten Beispiel der Fall ist. Die eine homogene Erscheinungsform (Phase) ist das Eis, das wir in allen seinen Teilen als chemisch einheitlich kennen (soweit natürlich von etwa eingeschlossenen Resten von Mutterlauge abgesehen wird). Die zweite homogene

Erscheinungsform (Phase) ist die flüssige Mutterlauge. Solche nebeneinander bestehende homogene Erscheinungsformen in heterogenen Systemen haben nach Gibbs ( $L_1$  8) den Namen „Phasen“ erhalten. Das als Beispiel gewählte System besteht aus einer flüssigen und einer festen Phase.

Wir wollen im folgenden, solange nicht ausdrücklich das Gegenteil gesagt ist, die Systeme stets unter Atmosphärendruck voraussetzen, weil wir es bei den Legierungen in der Regel mit diesem Druck zu tun haben.

22. Das Wasser kann in drei Phasen auftreten, die in diesem Falle mit den drei Aggregatzuständen zusammenfallen. Es kann als Eis, flüssiges Wasser und Dampf vorkommen. Heterogenes Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase besteht bei der Schmelztemperatur des Eises; zwischen flüssigem Wasser und Dampf bei der Siedetemperatur  $100\text{ C}^\circ$ .

Da alle Gase vollkommen mischbar sind, so kann immer nur eine einzige gasförmige Phase an einem heterogenen Gleichgewicht beteiligt sein. Anders ist es dagegen bei den flüssigen Phasen. Besteht das System aus im flüssigen Zustande vollkommen ineinander löslichen Stoffen, so kann auch hier nur eine einzige flüssige Phase vorkommen, wie z. B. bei Gemischen von Wasser und Alkohol, Kupfer und Zink usw. Sind aber die am System beteiligten Stoffe im flüssigen Zustand nur beschränkt ineinander löslich, wie z. B. Äther und Wasser oder Blei und Zink (2), so bilden sich übereinanderstehende Flüssigkeitsschichten, von denen jede eine flüssige Phase für sich darstellt. Beide bilden zusammen ein heterogenes Gleichgewicht.

Auch im festen Aggregatzustand können mehrere Phasen nebeneinander im Gleichgewicht bestehen. So sind z. B. bei den erstarrten wässrigen Chlornatriumlösungen im Gleichgewicht die zwei festen Phasen Eis- und Chlornatriumkristalle, in den erstarrten Blei-Antimonlegierungen die beiden festen Phasen Blei- und Antimonkristalle. Es ist aber durchaus nicht immer notwendig, daß in einer erstarrten Legierung aus zwei Metallen (Zweistofflegierung) zwei feste Phasen auftreten. Wenn die beiden Metalle auch im festen Zustand vollkommen ineinander löslich sind, wie z. B. Silber und Gold, so besteht auch im festen Zustand nur eine Phase, die wir als Mischkristall (4) bezeichnen. Das soll andeuten, daß die Kristalle in allen ihren Teilen die Legierungsbestandteile ebenso gleichmäßig verteilt enthalten, wie eine flüssige Lösung. An Stelle des Begriffs Mischkristall wird auch der Name „Feste Lösung“ gebraucht (4).

23. Nach 11 bis 13 sind bei der Temperatur  $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$  Eiskristalle mit einer Mutterlauge von  $5,49\%$  Chlornatrium im Gleichgewicht. Man ändert an dem Gleichgewicht nichts, wenn man eine beliebige Menge von Eiskristallen von  $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$ , oder beliebige Mengen der Lösung mit  $5,49\%$  Chlornatrium ebenfalls von der Temperatur  $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$  zu dem im Gleichgewicht befindlichen System hinzufügt. Das ging schon daraus hervor, daß es ganz gleichgültig war, welche flüssige Lösung von Wasser und Chlornatrium durch Abkühlung auf  $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$  in das betreffende Gleichgewicht übergeführt wurde. Solange der Chlornatriumgehalt der Lösung kleiner als  $5,49\%$  bleibt, erhalten wir immer dasselbe Gleichgewicht, nur wechseln die Mengen der beiden Phasen mit dem Chlornatriumgehalt des Systems. Wählen wir eine an Chlornatrium arme Lösung, so erhalten wir bei  $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$  viel Eis und wenig von der flüssigen Phase mit  $5,49\%$  Chlornatrium; wählen wir eine dem Gehalt von  $5,49\%$  näher stehende Lösung, so liegt der Fall umgekehrt.

Wir sind somit zu einem allgemeingültigen Gesetz gelangt: Das Gleichgewicht ist unabhängig von der Menge der Phasen (solange diese Menge nicht Null wird); es wird nur beeinflusst von der Zusammensetzung der Phasen ( $L_1$  8 und 9).

24. Eine Legierung von Blei und Antimon ist eine Legierung oder ein System aus zwei „Stoffen“ (Komponenten nach Gibbs  $L_1$  8) oder ein Zweistoffsystem. Eis, Wasser und Wasserdampf sind drei Phasen eines und desselben Stoffes. Das System Wasser-Chlornatrium besteht aus zwei Stoffen, ist also ein Zweistoffsystem. In manchen Fällen kann die Feststellung der Zahl der Stoffe (Komponenten) weniger einfach sein, als in den genannten Beispielen. Für die richtige Anwendung der später zu besprechenden Gesetze über die Phasen und die Stoffe ist es erforderlich, den Begriff „Stoff“, wie er hier gebraucht werden soll, näher festzulegen.

Man könnte z. B. im Zweifel sein, ob das System Chlornatrium-Wasser aus zwei Stoffen: Chlornatrium und Wasser oder aus drei Stoffen: Natrium, Chlor und Wasser besteht. Das letztere würde nur dann angenommen werden müssen, wenn das System unter solchen Versuchsbedingungen betrachtet wird, unter denen Natrium und Chlor im chemisch nicht gebundenen Zustand nebeneinander auftreten können. Bei den bisher von uns besprochenen wässrigen Lösungen von Chlornatrium und Wasser ist aber Gegenwart von Natrium und Chlor ohne chemische Bindung unmöglich. Unter diesen Umständen ist das System als aus zwei Stoffen bestehend aufzufassen.

Nach der derzeitigen Anschauung hat man sich in Salzlösungen, wie z. B. in wässrigen Chlornatriumlösungen den gelösten Elektrolyt NaCl teilweise in zwei ungleichartige Ionen gespalten zu denken, nämlich in die Na-Ionen und in die Cl-Ionen. Auf diesen Zerfall wird bei der Zählung der Stoffe nicht Rücksicht genommen.

Ohne Berücksichtigung bei der Bemessung der Stoffzahl bleiben auch sog. „Assoziationen“. Man kann sich z. B. in flüssigen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen vorstellen, daß neben den Molekülen  $C$  auch noch Moleküle  $C_n$  bestehen, in denen  $n$  einfache Kohlenstoffmoleküle  $C$  zu einem Molekül mit mehreren Atomen Kohlenstoff zusammengeschart (assoziiert) sind. In diesem Falle werden aber die beiden verschiedenen Arten von Kohlenstoffmolekülen, die nebeneinander denkbar sind, als ein einziger Stoff betrachtet.

Im System Eisen-Kohlenstoff besteht auch noch eine Verbindung  $Fe_3C$  (Eisenkarbid), die neben Fe und C auftreten kann. Trotzdem sprechen wir nur von einem Zweistoffsystem, aus den zwei Stoffen Eisen und Kohlenstoff, weil diese beiden Stoffe genügen, um das Karbid zu bilden. Wir wählen die möglichst kleinste Zahl von Stoffen, und diese müssen voneinander unabhängig sein, d. h. der eine Stoff darf sich nicht aus den anderen bilden lassen.  $Fe_3C$  läßt sich aus Eisen und Kohlenstoff bilden, ist also von diesen nicht unabhängig. Dasselbe galt für die oben erwähnten Moleküle  $C_n$ , die sich aus den einfachen Molekülen  $C$  bilden lassen, sie sind also ebenfalls abhängig.

25. Das Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen ist festgelegt:

- a) durch den Druck  $p$ ,
- b) durch die Temperatur  $t$ ,
- c) durch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen.

In einem im Gleichgewicht befindlichen System müssen der Druck  $p$  und die Temperatur  $t$  in allen Phasen gleich sein. Solange dies nicht der Fall ist, strebt das System einem Gleichgewichtszustand zu, in dem diese Größen gleich geworden sind. Dagegen können die einzelnen Phasen eines im Gleichgewicht befindlichen Systems verschiedene Zusammensetzung haben. Die Zusammensetzung wird festgelegt durch die Gehalte  $c_a, c_b, \dots$  der einzelnen Phasen an den das System aufbauenden Stoffen  $A, B, \dots$

Das Gleichgewicht der eutektischen Lösung von Wasser-Chlornatrium bei der eutektischen Temperatur ist gebildet aus folgenden drei Phasen (11—18): Flüssige

eutektische Lösung mit 23% Natriumchlorid, also  $c = 23$ ; feste Phase Eiskristalle mit 0% Natriumchlorid, also  $c = 0$ ; feste Phase Natriumchloridkristalle mit  $c = 100$ . Durch diese drei Größen  $c$  ist die Zusammensetzung der Phasen bestimmt, da ja der Gehalt an dem zweiten Stoff Wasser durch den Unterschied  $100 - c$  gegeben ist. Zur begrifflichen Festlegung des Gleichgewichts ist weiter erforderlich die Angabe der Temperatur  $t = -22\text{ C}^\circ$  und des Druckes  $p = 1\text{ Atm.}$  Die Menge der einzelnen Phasen ist, wie wir bereits festgestellt haben, für die Beschreibung des Gleichgewichts nicht nötig (23).

26. Zwischen der Zahl der Stoffe  $n$  und der Zahl der Phasen  $r$  eines im Gleichgewicht befindlichen Systems besteht eine Beziehung, die man als Phasenregel bezeichnet und die von Gibbs erkannt worden ist. Sie bildet einen wertvollen Wegweiser in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die bei den verschiedenen Legierungen beobachtbar sind, und es ist deswegen unerlässlich, den Leser damit vertraut zu machen. Auf die wissenschaftliche Ableitung der Regel muß hier im Interesse der Kürze verzichtet werden. (Willard Gibbs:  $L_1$  8. — Bakhuis Roozeboom:  $L_1$  9.)

Die Phasenregel besagt: Die Anzahl der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen kann nicht größer sein als die um zwei vermehrte Zahl der Stoffe<sup>1)</sup>, oder

$$r_{max} = n + 2.$$

Die Zahl der Phasen kann aber kleiner sein als  $r_{max}$ .

27. Ein Gleichgewicht ist vom Freiheitsgrad Null (nonvariant), wenn der Gleichgewichtszustand gebunden ist an einen einzigen bestimmten Druck  $p$ , eine einzige bestimmte Temperatur  $t$  und eine einzige bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen. In diesem Falle kann Wärmezufuhr keine Temperatursteigerung, äußere Kraft keine Druckänderung hervorbringen. Solche Einwirkungen können lediglich die Menge der Phasen ändern. Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen bleiben unveränderlich, solange nicht die Menge einer oder mehrerer der am Gleichgewicht beteiligten Phasen Null geworden ist. Ein solches Gleichgewicht wird z. B. gebildet von den drei Phasen des Wassers: Eis, flüssiges Wasser, Wasserdampf. Sie können nur bei der Temperatur  $+0,0074\text{ C}^\circ$  und bei dem Druck 4,6 mm Quecksilbersäule nebeneinander bestehen. Die Zusammensetzung der Phasen  $c$  ist ebenfalls festgelegt, da in jeder Phase  $c = 100\%$  Wasser ist. Weder Temperatur noch Druck können sich ändern, solange alle drei Phasen nebeneinander vorhanden sind. Erst nach Aufbrauch einer der Phasen ist Änderung von  $p$  und  $t$  möglich, z. B. wenn durch genügend große Wärmezufuhr die feste Phase Eis oder durch genügend Wärmeentziehung die flüssige Phase aufgebraucht ist. Dann ist aber ein neuer Gleichgewichtszustand eingetreten, der nicht mehr den Freiheitsgrad Null hat.

Ein Gleichgewicht hat den Freiheitsgrad 1 (ist monovariant), wenn der Gleichgewichtszustand erhalten bleibt, wenn eine der Größen  $p$ ,  $t$  oder  $c$  beliebig gewählt wird. ( $c$  vertritt hierbei die Gehalte  $c_{1a}$ ,  $c_{1b}$  . . . ,  $c_{2a}$ ,  $c_{2b}$ , . . . usw.,  $c_{ra}$ ,  $c_{rb}$  . . . der einzelnen Phasen 1 bis  $r$  an den Stoffen  $A$ ,  $B$  . . .) Durch die Wahl einer dieser Größen sind die anderen bestimmt. Wählt man z. B. für den Druck  $p$  einen bestimmten Wert, so sind dadurch die Werte  $t$  und  $c$  festgelegt usw. Als Beispiel sei das Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf angeführt. Die Größen  $c$  sind hier für alle beiden Phasen festgelegt, da ja der Prozentgehalt einer jeden gleich 100 an dem Stoff  $\text{H}_2\text{O}$  ist. Über die Größen  $c$  können wir also bei

<sup>1)</sup> Die Regel ist in der obigen Form nur gültig, wenn der Einfluß osmotischer, elektrischer und magnetischer Kräfte außer acht gelassen werden kann, was in der überwiegenden Mehrzahl der später zu behandelnden Fälle zutrifft.

der Wahl nicht verfügen. Dagegen können wir den Druck  $p$  beliebig wählen, z. B.  $p = 1$  Atm. Dann ist  $t$  bestimmt, nämlich gleich  $100\text{ C}^\circ$ . Denn unter Atmosphärendruck ist Gleichgewicht zwischen Wasser und seinem Dampf nur beim Siedepunkt  $100\text{ C}^\circ$  möglich. Die Temperatur  $t$  ändert sich trotz Wärmezufuhr oder -abfuhr nicht, solange beide Phasen nebeneinander bestehen. Änderung kann erst eintreten, wenn eine Phase verschwunden ist, z. B. bei der Wärmezufuhr, wenn alles Wasser in Dampf verwandelt, oder bei der Wärmeabfuhr, wenn aller Dampf sich zu flüssigem Wasser verdichtet hat. Dann ist aber ein neues Gleichgewicht eingetreten, das nicht mehr den Freiheitsgrad 1, sondern den Freiheitsgrad 2 besitzt.

Wählen wir den Druck  $p = 300$  mm Quecksilbersäule, verringern wir also den Druck, so kann sich, solange flüssiges Wasser und Wasserdampf nebeneinander vorhanden sind, keine andere Temperatur einstellen als  $t = 75,9\text{ C}^\circ$ . Die zueinandergehörigen Werte von  $p$  und  $t$  liegen auf einer Kurve, der bekannten „Dampfdruckkurve“. Wir können uns auch noch so ausdrücken: Für die Bestimmung des Gleichgewichtszustands können wir nur über eine Veränderliche verfügen, und diese ist entweder der Druck  $p$  oder die Temperatur  $t$ .

Gleichgewichte vom Freiheitsgrad 2 (divariante Gleichgewichte): Während man beim Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 1 nur eine der Größen  $p, t, c$  als Veränderliche betrachten konnte und durch ihre Wahl die übrigen beiden Größen eindeutig bestimmt waren, können beim Gleichgewicht mit zwei Freiheitsgraden zwei dieser Größen als Veränderliche aufgefaßt werden. Ihre Wahl ist innerhalb gewisser Grenzen beliebig; durch sie wird aber die dritte Größe eindeutig festgelegt. Ein solches Gleichgewicht liegt z. B. vor bei Wasserdampf, der nicht in Berührung mit flüssigem Wasser oder mit Eis steht. Die Größe  $c$  können wir hier nicht als Veränderliche wählen, da sie gleich  $100\%$   $\text{H}_2\text{O}$  sein muß. Dagegen können wir frei über  $p$  und  $t$  verfügen. Wir können innerhalb bestimmter Grenzen (Grenzen der Beständigkeit von Wasserdampf) Wasserdampf unter irgendeinem Druck  $p$  auf irgendeine Temperatur  $t$  erwärmen.

28. Die Phasenregel sagt nun in Ergänzung des unter 26 gegebenen Gesetzes aus, daß der Freiheitsgrad  $f$  eines Gleichgewichts

$$f = r_{max} - r = n + 2 - r. \dots \dots \dots (1)$$

worin  $r_{max}$  die nach der Phasenregel höchstmögliche Zahl der Phasen und  $r$  die Anzahl der wirklich vorhandenen, am Gleichgewicht beteiligten Phasen bezeichnet.

Beim Wasser ist die Stoffzahl  $n = 1$ , mithin  $r_{max} = n + 2 = 3$ . Das Gleichgewicht ist vom Freiheitsgrad  $f = 0$ , wenn drei Phasen am Gleichgewicht beteiligt sind, vom Freiheitsgrad  $f = 1$ , wenn zwei Phasen, und vom Freiheitsgrad  $f = 2$ , wenn nur eine Phase im Gleichgewichtszustand vorliegen. Das stimmt mit dem unter 27 Gesagten überein.

29. Um zu erkennen, welchen Überblick man auf Grund des bisher Auseinandergesetzten gewinnen kann, sei als Beispiel zunächst das einfache System Wasser (Stoffzahl  $n = 1$ ) weiter benutzt, weil hierbei die Verhältnisse jedem Maschinenmann geläufiger sind, als die Verhältnisse bei Lösungen und Legierungen.

Bei dem System sind drei verschiedene Gleichgewichte vom Freiheitsgrad  $f = 1$  möglich, nämlich:

- a) Gleichgewicht zwischen Wasser und Dampf,
- b) „ „ Wasser und Eis,
- c) „ „ Eis und Dampf.

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ist, da nur 1 Stoff vorhanden ist, unveränderlich, nämlich  $c = 100$ . Die Größe  $c$  fällt in diesem Falle aus unseren Betrachtungen heraus; wir haben es nur mit den Größen  $p$  und  $t$  zu tun, deren

Maß wir schaubildlich in einem rechtwinkligen Koordinatensystem darstellen können. In jedem der drei unter a) bis c) genannten Gleichgewichte muß sein  $t = F_1(p)$  oder  $p = F_2(t)$ . Die Gleichgewichte müssen also innerhalb des Koordinatensystems dargestellt sein durch drei Kurven (Abb. 7). Die Kurve  $AO$ , die

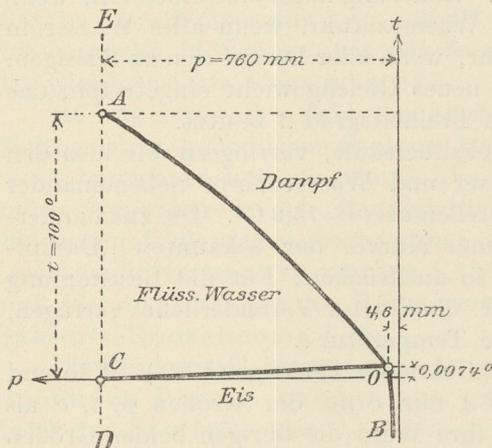


Abb. 7.

das Gleichgewicht a) zwischen Wasser und Dampf angibt, ist die Dampfdruckkurve des Wassers, die für das Gleichgewicht c) die Dampfdruckkurve  $OB$  des Eises. Eine dritte Kurve gilt für das Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser; sie gibt die Änderung des Schmelzpunktes des Eises mit dem herrschenden Druck an. Die Kurve muß durch den Punkt  $C$  mit  $p = 1$  Atm. und  $t = 0$  C° gehen, da ja das Eis unter Atmosphärendruck bei 0 C° schmilzt. Nimmt der Druck ab, so steigt die Schmelztemperatur des Eises um einen sehr kleinen Betrag an, so daß sie bei einem Druck von 4,6 mm Quecksilbersäule bei +0,0074 C° liegt (entsprechend dem Punkte  $O$ ). Demnach muß die Kurve für das Gleichgewicht zwischen

Wasser und Eis durch die Punkte  $C$  und  $O$  gehen. Sie ist nahezu eine Gerade. In der Abb. 7 ist nicht der richtige Maßstab verwendet, weil sonst der Punkt  $O$  zu nahe an den Koordinatenanfang fallen würde.

Die einzelnen Punkte der Kurven  $OA$ ,  $OC$ ,  $OB$  entsprechen Gleichgewichten vom Freiheitsgrad 1. Der gemeinschaftliche Schnittpunkt  $O$  stellt ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen: Eis, Wasser und Dampf dar. Dieses Gleichgewicht ist vom Freiheitsgrad 0.

Wir wollen von einem Gemisch von Wasser und Eis bei Atmosphärendruck ( $p = 760$  mm Quecksilbersäule) entsprechend dem Punkt  $C$  ausgehen. Die Temperatur  $t$  ist gleich 0 C°. Wir halten den Druck  $p$  unverändert. Alle Veränderungen im System müssen sich sonach auf der Linie  $DE$  abspielen, als einzige Veränderliche bleibt  $t$  übrig. Dem Gemisch werde Wärme entzogen. Dadurch kann zunächst keine Änderung im Gleichgewicht herbeigeführt werden, solange noch zwei Phasen (Eis und Wasser) vorhanden sind und infolgedessen das Gleichgewicht nur einen Freiheitsgrad hat. Durch die Wahl von  $p = 760$  mm Quecksilbersäule ist ja dann die Temperatur  $t = 0$  C° festgelegt. Die Wärmeentziehung wird die Menge der flüssigen Phase durch Überführung eines Teiles derselben in Eis vermindern. Das ändert aber nichts am Gleichgewicht, das ja von der Menge der Phasen unabhängig ist. Erst wenn der letzte Rest flüssigen Wassers verschwunden ist, das System nur noch aus einer Phase, dem Eis, besteht, ist Änderung der Temperatur möglich, denn nun ist das Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 2. Das Gleichgewicht kann bei jeder beliebigen Temperatur unterhalb 0 C° bestehen. Beim Überschreiten der Linie  $CO$  nach unten kommen wir in das Gebiet des Eises.

Gehen wir wieder vom Punkt  $C$  aus und lassen diesmal dem System Wärme zuführen. Sie wird, solange beide Phasen noch vorhanden sind, nicht zur Temperatursteigerung, sondern zur Deckung der latenten Schmelzwärme des Eises verwendet. Erst wenn der letzte Rest der festen Phase Eis verschwunden ist, geht das Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 1 in den Freiheitsgrad 2 über. Die Temperatur kann bei weiterer Wärmezufuhr gesteigert werden; der das System darstellende Punkt bewegt sich auf der Linie  $DE$  von  $C$  aus nach oben. Nach

Überschreiten der Grenzlinie  $CO$  gelangt der Punkt in das Gebiet des flüssigen Wassers.

Die Temperatursteigerung geht nicht unbegrenzt weiter. Sobald  $t$  den Wert 100 erreicht hat, gerät das Wasser ins Sieden, d. h. neben dem flüssigen Wasser bildet sich die Dampfphase, so daß das Gleichgewicht wieder vom Freiheitsgrad 1 wird. Die Temperatur kann sich nicht ändern, solange noch flüssiges Wasser vorhanden. Erst wenn der letzte Rest desselben verdampft ist, erhalten wir wieder den Freiheitsgrad 2 des Gleichgewichtes, so daß die Temperatur beliebige Werte oberhalb  $A$  auf der Linie  $DE$  annehmen kann. Oberhalb des Punktes  $A$  liegt das Gebiet des Dampfes.

Wiederholen wir die Betrachtung für andere Drücke als  $p=760$  mm, so kommen wir zu ganz ähnlichen Ergebnissen und werden finden, daß die Linie  $AO$  die Grenze darstellt zwischen dem Beständigkeitsgebiet des Wasserdampfes und dem des flüssigen Wassers. Die Kurve  $CO$  entspricht der Grenze zwischen dem Beständigkeitsbereich des flüssigen Wassers und dem des Eises, und schließlich die Kurve  $OB$  der Grenze zwischen den Beständigkeitsgebieten des Eises und des Dampfes. Oberhalb  $AOB$  bedeutet jeder Punkt Wasserdampf von einem bestimmten Druck (gleich der Abszisse des Punktes) und einer bestimmten Temperatur (durch die Ordinate dargestellt). Die Wahl der beiden Koordinaten  $p$  und  $t$  ist beliebig, nur muß der entsprechende Punkt oberhalb  $AOB$  liegen. Innerhalb der von den Linien  $AO$  und  $CO$  begrenzten Fläche stellt jeder Punkt flüssiges Wasser bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur dar. Die Wahl der Koordinaten des Punktes ist wiederum beliebig, nur mit der Einschränkung, daß der Punkt innerhalb der angegebenen Fläche liegen muß. Ähnliches gilt auch für das Bereich zwischen  $CO$  und  $BO$ , das dem Eis zukommt. Jeder Punkt der drei genannten Flächen stellt ein Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 2, jeder Punkt einer der Grenzlinien  $AO$ ,  $CO$ ,  $BO$  ein Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 1, und schließlich der Schnittpunkt  $O$  ein solches vom Freiheitsgrad 0 dar.

Zur Abkürzung wollen wir fortan folgende Bezeichnung wählen:

Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 0	= unfreies Gleichgewicht
„ „ „	1 = einfachfreies „
„ „ „	2 = zweifachfreies „ usw.

**30.** Als zweites Beispiel für die Anwendung der Phasenlehre benutzen wir das System Wasser-Chlornatrium (vgl. 11 bis 18). Die Stoffzahl  $n$  ist 2; demnach die größtmögliche Phasenzahl  $r_{max} = n + 2 = 4$ . Als Phasen können auftreten: festes Chlornatrium, Eis, flüssige Lösung, Dampf. Der Druck werde gleich dem einer Atmosphäre, also  $p=1$  Atm. vorausgesetzt. Infolgedessen können wir über  $p$  als Veränderliche nicht mehr weiter verfügen; die Wahl dieser Größe ist ein für allemal dadurch getroffen, daß wir alle Vorgänge nur bei Atmosphärendruck ins Auge fassen. Einfachfreies Gleichgewicht besteht, wenn  $r_{max} - r = 1$ , also  $r = 3$ . Bei Gegenwart dreier Phasen ist also nur eine Veränderliche verfügbar. Über diese ist bereits Bestimmung getroffen, da  $p=1$  gesetzt. Infolgedessen muß für das Gleichgewicht die Temperatur  $t$  und die Zusammensetzung der einzelnen Phasen bestimmt sein.

Stehen nur zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht, so ist dieses zweifachfrei. Nach Wahl des Druckes ist noch eine Freiheit vorhanden; wir können entweder die Temperatur  $t$  wählen, dann ist die Zusammensetzung der Phasen eindeutig bestimmt, oder wir können die Zusammensetzung einer der Phasen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Zusammensetzung jeder Phase ist durch eine Größe  $c$  bestimmt, entweder durch  $c_a$ , den Prozentgehalt an Wasser, oder durch  $c_b$ , den Prozentgehalt an Chlornatrium. Es besteht die Beziehung  $c_a = 100 - c_b$ .

wählen und damit ist die Temperatur, bei der das Gleichgewicht bestehen kann, bestimmt. Bei Gegenwart nur einer Phase ist das Gleichgewicht dreifachfrei. Nach Wahl des Drucks  $p=1$  bleiben noch zwei Freiheiten übrig. Innerhalb bestimmter Grenzen können also Temperatur und eine der die Phasenzusammensetzung bestimmenden Größen  $c$  beliebig gewählt werden.

Die Dampfphase kommt bei Atmosphärendruck für Temperaturen unterhalb  $100\text{ C}^\circ$  nicht in Betracht. Für die in Abb. 2 dargestellten Gleichgewichte können wir demnach von der Dampfphase absehen.

Für die schaubildliche Darstellung kommen, da der Druck unveränderlich angenommen ist, nur die Größen  $c$  (Zusammensetzung der Phasen) und  $t$  (Temperatur) in Frage. Die ersteren wählen wir als Abszissen, die letzteren als Ordinaten, und nennen die so erhaltene Darstellung, wie sie Abb. 2 gibt, das  $c, t$ -Bild. (Auch die Benennungen: Zustandsdiagramm und Konzentrations-Temperatur-Diagramm sind hierfür in Anwendung.)

Oberhalb der Linie  $ACB$  (Abb. 2) ist die Zahl der Phasen 1; es besteht nur homogene flüssige Lösung. Das Gleichgewicht ist dreifachfrei. Nach Wahl von  $p=1$  stehen noch zwei Veränderliche zur Verfügung, nämlich  $t$  und eine der Größen  $c$ . Die Zusammensetzung  $c$  der Phase ist durch eine einzige Größe, den Gehalt der Flüssigkeit an Chlornatrium  $c$  bestimmt; der Wassergehalt ist dann gleich  $100 - c$ . Jeder Punkt der Fläche oberhalb  $ACB$  entspricht somit einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung von Chlornatrium in Wasser.

Innerhalb des Bereiches  $ACD$  sind zwei Phasen (Eiskristalle und flüssige Lösung) im Gleichgewicht, das demnach zwei Freiheiten haben muß. Nach Abzug der einen durch Wahl des Druckes  $p=1$  gebundenen Freiheit kann noch über eine Veränderliche verfügt werden. Dies ist entweder die Temperatur  $t$  oder die Zusammensetzung einer der Phasen  $c$ . Wählt man beispielsweise  $t=t_1$  (Abb. 2), so ist  $c$  bestimmt durch die Abszissen von  $A_1$  und  $L_1$  (den Schnittpunkten der Parallelen  $A_1B_1$  zur Abszissenachse mit  $AD$  und  $AC$ ). Die erstere gibt die Zusammensetzung der festen, die letztere die der flüssigen Phase an. Ändern wir die Temperatur, so ändert sich auch die Zusammensetzung der flüssigen Phase. (Die der festen kann sich in diesem besonderen Falle nicht ändern, weil sie ja reines Eis ist.)

**31.** Man nennt zwei Phasen, wie  $A_1$  und  $L_1$ , die bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht stehen, meist koexistierende Phasen. Wir wollen sie, zur Vermeidung von Fremdworten, als beigeordnete Phasen und die sie darstellenden Punkte  $A_1$  und  $L_1$  als beigeordnete Punkte bezeichnen. Ferner wollen wir die Schnittpunkte der Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  mit den Grenzlinien  $AC$  und  $DC$  mit dem Namen übergeordnete Punkte belegen (Punkte  $F$  und  $K_e$ ). Der Kürze halber werden wir im folgenden beispielsweise von einer Temperatur  $K_1$  reden, und meinen damit die der Ordinate des Punktes  $K_1$  entsprechende Temperatur. Ebenso reden wir von dem Gehalt  $K_1$  an Chlornatrium und meinen damit den Gehalt, der angegeben wird durch die Abszisse des Punktes  $K_1$ . Wir werden auch kurzweg von den Phasen  $A_1$  und  $L_1$  sprechen, die bei der Temperatur  $K_1$  im Gleichgewicht stehen, und meinen damit die Phasen, deren Zusammensetzung durch die Abszissen von  $A_1$  und  $L_1$  bestimmt ist.

Innerhalb der Fläche  $ACD$  deutet der Kennpunkt eines Systems an, daß das System in zwei Phasen zerfallen ist, deren Zusammensetzung durch die beigeordneten Punkte angegeben wird. Die beigeordneten Punkte liegen auf Wage-rechten, deren Abstand von der Abszissenachse die Temperatur des Gleichgewichtes darstellt. Der eine der beigeordneten Punkte gehört der Linie  $AD$ , der andere der Linie  $AC$ , also der Grenzlinie zwischen den einphasigen Gleichgewichten oberhalb  $ACB$ , und den zweiphasigen Gleichgewichten innerhalb  $ACD$  an.

**32.** Im Punkt  $C$  grenzen drei Beständigkeitsbereiche oder Felder aneinander: das Feld der einphasigen flüssigen Systeme oberhalb  $ACB$ , das Feld  $ACD$  der zweiphasigen Gleichgewichte zwischen Eis und flüssiger Lösung, und das Feld  $BCE$  der zweiphasigen Gleichgewichte zwischen Chlornatriumkristallen und flüssiger Lösung. In dem Punkte  $C$  müssen also drei verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht bestehen, und zwar eine flüssige Lösung mit den beiden festen Phasen Eis und Chlornatrium. Bei drei Phasen ist das Gleichgewicht im Zweistoffsystem einfachfrei. Da über die Veränderliche  $p$  bereits verfügt ist, bleibt keine Freiheit mehr übrig, d. h. das Gleichgewicht kann nur bei einer ganz bestimmten Temperatur (in diesem Falle  $t = t_e = -22\text{ C}^\circ$ , Ordinate des Punktes  $C$ ) und bei bestimmter Zusammensetzung der Phasen bestehen, die durch die Abszissen von  $D$ ,  $E$  und  $C$  gegeben ist. Die flüssige Phase  $C$  hat die eutektische Zusammensetzung. Solange alle drei Phasen nebeneinander vorhanden sind, kann trotz Wärmez- und -abfuhr Änderung der Temperatur nicht eintreten.

**33.** Unterhalb der Linie  $DCE$  bestehen nur noch die beiden festen Phasen nebeneinander. Der letzte Rest der flüssigen Phase  $C$  ist bei allen Lösungen bei der eutektischen Temperatur  $t_e$  erstarrt. Durch das Verschwinden dieser Phase ist das Gleichgewicht wieder zweifachfrei geworden. Wir können z. B. die Temperatur  $t$  wählen, und dadurch muß die Zusammensetzung der Phasen bestimmt sein. Da im vorliegenden, besonderen Falle die beiden festen Phasen Eis ( $c = 0$ ) und Chlornatrium ( $c = 100\%$ ) sind, können sie ihre Zusammensetzung bei Veränderung der Temperatur nicht ändern. Die beigeordneten Phasen sind sonach in dem Feld  $DEB_0A_0$  Punkte der Linien  $DA_0$  und  $EB_0$ . Wir werden später Fälle kennen lernen, wo die Zusammensetzung der festen Phasen mit der Temperatur veränderlich ist, wie es ja die Phasenregel zuläßt.

Früher (II bis 18) war festgestellt worden, daß die durch die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  dargestellte Lösung nach der Erstarrung aus Eiskristallen besteht, die in der eutektischen Mischung eingebettet liegen. Die Phasenlehre sagt über diese eutektische Mischung, die aus einem innigen Gemenge von Eis und Chlornatrium besteht, nichts aus. Für sie ist dieses eutektische Gemenge weiter nichts als ein Gemenge zweier fester Phasen. Ob in die aus Eis und Chlornatrium gebildete eutektische Mischung noch Eiskristalle eingesprengt sind, ist für die Phasenlehre gleichgültig; sie macht zwischen den Eiskriställchen im Eutektikum und außerhalb desselben keinen Unterschied. Diese Unterscheidung ist aber praktisch wichtig; die Aufschlüsse der Phasenlehre müssen hier also durch die Ergebnisse der Gefügelehre ergänzt werden.

## DD. Die Arten der $c, t$ -Bilder der Zweistofflegierungen.

**34.** Wir schränken unsere Betrachtungen zunächst auf Legierungen ein, die aus zwei Stoffen ( $n = 2$ ) bestehen. Sie lassen sich wiederum in zwei Gruppen unterteilen: A) Die Stoffe sind im flüssigen Zustande unbegrenzt mischbar. Es gibt dann nur eine einzige flüssige Phase. Hierher gehört die Mehrzahl der Legierungen. B) Die Stoffe haben begrenzte Mischbarkeit im flüssigen Aggregatzustand, so daß sich zwei Flüssigkeitsschichten übereinander ausbilden und somit unter bestimmten Umständen mit zwei flüssigen Phasen zu rechnen ist.

Bei Zweistofflegierungen ist die höchste Zahl der nebeneinander im Gleichgewicht bestehenden Phasen nach der Phasenregel (26)  $r_{max} = 4$ . Es besteht sonach ebenfalls nach der Phasenregel (28):

bei Gegenwart von	$r = 3$	Phasen	=	einfachfreies	Gleichgewicht
„	„	„	$r = 2$	„	= zweifachfreies „
„	„	„	$r = 1$	„	= dreifachfreies „

Da wir alle Vorgänge bei Atmosphärendruck betrachten, so ist von den zur Verfügung stehenden Freiheiten bereits über eine ( $p=1$  Atm.) verfügt, und es sind noch verfügbar folgende Veränderliche:

Phasenzahl $r=3$	0	Veränderliche	. . . . .
,, $r=2$	1	,,	$t$ oder $c^1)$
,, $r=1$	2	,,	$t$ und $c^1)$ .

Zunächst wollen wir nur die Vorgänge in solchen Legierungen betrachten, bei denen sich Erstarrung und etwaige Umwandlungen unterhalb des Temperaturbereichs vollziehen, in dem die Legierung ganz oder teilweise ins Sieden gerät. In diesem Falle bleibt die Dampfphase außer Betracht<sup>2)</sup>. Erst in einem späteren Abschnitt wollen wir auch Legierungen betrachten, bei denen diese Bedingung nicht erfüllt ist.

## X. Alle Vorgänge bei der Erstarrung und Umwandlung finden unterhalb der Siedezone statt.

### A. Die Stoffe sind im flüssigen Zustand vollkommen mischbar.

a) Die Stoffe bilden miteinander keine chemische Verbindung; sie erleiden auch nach erfolgter Erstarrung keine Umwandlungen.

**35.** Wir scheidet vorläufig solche Legierungen aus, deren Stoffe, wie z. B. das Kupfer und das Zinn, oder das Kupfer und das Zink, oder das Eisen und der Schwefel miteinander chemische Verbindungen nach bestimmten Atomgewichtsverhältnissen eingehen können. Ebenso wollen wir zunächst von solchen Legierungen absehen, deren Stoffe im festen Zustand in zwei oder mehreren Phasen auftreten, wie es z. B. beim Eisen und Schwefel der Fall ist.

#### 1. Die Stoffe sind auch im festen Zustand völlig mischbar.

$\alpha$ ) Die Erstarrungstemperatur des einen Stoffes wird durch Zusatz des zweiten Stoffes erhöht, die des zweiten Stoffes durch Zusatz des ersten erniedrigt. Erstarrungsart  $Aa1\alpha$ .

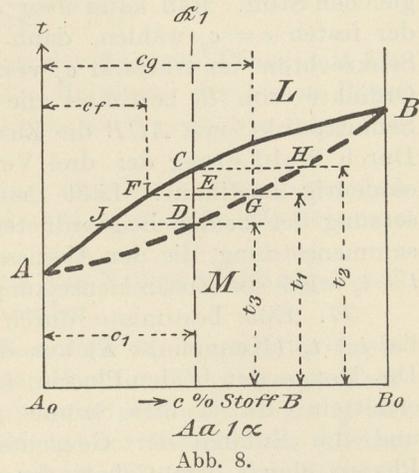
**36.** Die beiden Stoffe sollen allgemein mit  $A$  und  $B$  bezeichnet werden. Die Gleichgewichtsverhältnisse werden im  $c,t$ -Bild dargestellt. Als Abszissen werden die Gehalte  $c$  der Legierungen und Phasen an dem zweiten Stoff  $B$  in Gewichtsprozenten gewählt. Der Gehalt an Stoff  $A$  ist dann  $100-c$ . Da vollkommene Mischbarkeit im festen Zustand vorausgesetzt ist, kann nur eine einzige feste Phase vorhanden sein, nämlich Mischkristalle der Stoffe  $A$  und  $B$  in allen Verhältnissen (4, 22). Es sind also nur folgende Gleichgewichte möglich: flüssige Phase allein; flüssige Phase neben festen Mischkristallen; Mischkristalle allein. Der Beginn der Erstarrung (Ende der Schmelzung) der sämtlichen Glieder der Legierungsreihe muß laut der in der Überschrift  $\alpha$  gemachten Voraussetzung durch eine von  $A^3)$  nach  $B^3)$  ununterbrochen ansteigende Linie  $ACB$  dargestellt wer-

<sup>1)</sup> Gehalt einer Phase an einem der beiden Stoffe.

<sup>2)</sup> Der Druck  $p$  ist der Druck der gasförmigen Bestandteile des Systems in der Gasphase. Wenn, wie hier vorausgesetzt, die Gasphase wegen ihres sehr geringen Druckes vernachlässigt werden kann, so ist  $p=0$  gesetzt. Man müßte dann auch streng genommen das System in der Luftleere betrachten. Der äußere Druck der Atmosphäre oder mechanisch aufgebracht Druck muß aber erfahrungsgemäß sehr hohe Werte annehmen, bevor Einwirkung auf die Lage der Punkte des  $c,t$ -Bildes bemerkbar wird. Wir können deshalb auch das System in der Luft bei Atmosphärendruck  $p=1$  beobachten, ohne daß die Gleichgewichtsverhältnisse wesentlich verschoben werden.

<sup>3)</sup>  $A$  Erstarrungspunkt des Stoffes  $A$ ,  $B$  der des Stoffes  $B$ .

den (Abb. 8). Der Versuch hat nun gezeigt, daß bei solchen Legierungen nur die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  eigentliche Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkte haben, also bei gleichbleibender Temperatur aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand oder umgekehrt übergehen, daß aber alle dazwischen liegenden Legierungen innerhalb eines Temperaturintervalles erstarren oder schmelzen. Die Erstarrung wird sonach bei Punkten der Linie  $ACB$  beginnen, aber bei den Punkten einer unterhalb  $ACB$  liegenden Kurve  $ADB$  enden<sup>1)</sup>. Beide Kurven haben die Anfangspunkte  $A$  und  $B$  gemeinsam, weil ja bei den reinen Stoffen  $A$  und  $B$  Beginn und Ende der Erstarrung zusammenfallen müssen. Roozeboom hat auf thermodynamischem Wege nachgewiesen, daß bei einem Verlauf der Linie  $ACB$  für den Beginn der Erstarrung wie in Abb. 8 die beiden Kurven  $ACB$  und  $ADB$  nur dann in ihrem ganzen Verlauf zusammenfallen können, wenn die Stoffe  $A$  und  $B$  gleichen Erstarrungspunkt haben. (A. C. van Rijn van Alkemade  $L_1$  10. — H. W. Bakhuis Roozeboom:  $L_1$  11 und 12.)



Die Kennlinie  $\mathfrak{K}_1$  für eine bestimmte Legierung muß die Kurve für den Beginn der Erstarrung in einem Punkte  $C$  schneiden, während das Ende der Erstarrung in einem Punkte unterhalb  $C$ , also beispielsweise bei einem Punkte  $D$  liegen muß. Die Punkte  $C$  und  $D$  sind übergeordnete Punkte (31). Oberhalb  $ACB$  bestehen nur flüssige Legierungen  $L$ ; das Gleichgewicht ist demnach einphasig. Man kann deswegen sowohl  $c$  als auch  $t$  beliebig wählen (34). Mithin stellt jeder Punkt der Fläche  $L$  oberhalb  $ACB$  eine im Gleichgewicht befindliche homogene flüssige Legierung dar.

Unterhalb  $ADB$  müssen die Legierungen ebenfalls chemisch homogen sein, weil ja vollkommene Mischbarkeit im festen Zustand vorausgesetzt ist<sup>2)</sup>. Auch hier ist das Gleichgewicht einphasig. Wiederum stellt also jeder Punkt der Fläche  $M$  unterhalb  $ADB$  eine im Gleichgewicht befindliche feste homogene Phase (Mischkristalle) dar.

Da Linie  $ACB$  den Beginn und Linie  $ADB$  das Ende der Erstarrung angibt, so müssen die Punkte innerhalb dieser Fläche Legierungen darstellen, die teils flüssig, teils fest sind; es besteht Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer festen Phase. Kein Punkt zwischen den Linien  $ACB$  und  $ADB$  kann eine Phase darstellen, die ja wegen der Begriffsfeststellung homogen sein muß. Von den beiden Phasen muß sonach die flüssige einem Punkt der Grenzkurve  $ACB$  nach der Seite der völlig flüssigen Legierungen hin, die feste Phase einem Punkt der Grenzkurve  $ADB$  nach der Seite der völlig festen Legierungen hin entsprechen. Die beiden Phasen müssen einander beigeordnet sein, also den Schnittpunkten einer Wagerechten mit den Grenzlinien  $ACB$  und  $ADB$  entsprechen, wobei die Ordinate der Wagerechten gleich der Temperatur ist, bei der

1) Unsere Betrachtung gibt nur allgemein Anhaltspunkte für das Aussehen der  $c, t$ -Bilder, der wirkliche Verlauf derselben bei der Wahl bestimmter Stoffe  $A$  und  $B$  muß durch den Versuch festgestellt werden. Siehe unter III.

2) Physikalisch homogen braucht die Legierung in diesem Zustand nicht zu sein. Sie kann in Kristallkörner unterteilt sein, wie es regelmäßig der Fall ist. Damit sind physikalische Verschiedenheiten von Korn zu Korn und innerhalb eines Kornes in verschiedenen Richtungen von einem Punkt aus bedingt. Nur die chemische Zusammensetzung bleibt von Korn zu Korn und innerhalb jedes einzelnen Kornes unveränderlich.

das Gleichgewicht besteht. Bei einem zweiphasigen Gleichgewicht wie hier kann man entweder  $t$  wählen, d. h. die Ordinate der Wagerechten; dann ist für  $t=t_1$  die Zusammensetzung der beigeordneten Phasen bestimmt durch die Punkte  $F$  und  $G$ ; die flüssige Phase enthält  $c_f\%$  von Stoff  $B$ , die feste Phase  $c_g\%$  vom gleichen Stoff. Man kann aber auch die Zusammensetzung der einen Phase, z. B. der festen  $c=c_g$  wählen, dann erhält man den Punkt  $G$  als Schnittpunkt einer Senkrechten im Abstand  $c_g$  von der Ordinatenachse mit der Linie  $ADB$ . Die Ordinate von  $G$  bestimmt die Temperatur und die Wagerechte durch  $G$  im Schnittpunkt mit  $ACB$  die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $F$  mit  $c=c_f$ . Durch Wahl einer der drei Veränderlichen  $t$ ,  $c_f$  und  $c_g$  sind die anderen beiden eindeutig bestimmt. Läßt man  $t$  sich ändern, so ändert sich die Zusammensetzung der beiden beigeordneten Phasen. Für  $t=t_2$  haben die Phasen die Zusammensetzung, die den Abszissen von  $C$  und  $H$  entspricht. Bei der Temperatur  $t=t_3$  wird die Zusammensetzung durch die Punkte  $J$  und  $D$  angegeben.

37. Eine bestimmte durch die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  dargestellte Legierung besteht bei  $t=t_1$  (Kennpunkt  $E$ ) aus der flüssigen Phase  $F$  und der festen Phase  $G$ . Die Menge der beiden Phasen, in die die Legierung zerfällt, läßt sich rechnerisch ermitteln, da ja ihre Summe gleich der Menge der ursprünglichen Legierung und die Summe der Gewichtsmengen der Stoffe  $A$  und  $B$  in den beiden Phasen gleich dem Gehalt der ursprünglichen Legierung an diesen Stoffen sein muß. Gehen wir von 1 g der ursprünglichen Legierung mit dem Gehalt  $c_1$  an Stoff  $B$  aus. Der Gehalt der flüssigen Phase an diesem Stoff beträgt  $c_f$ , der der festen Phase  $c_g$  (Abb. 8). Die Menge der flüssigen Phase in Gramm werde mit  $x$  bezeichnet. Dann enthält sie  $\frac{x \cdot c_f}{100}$  Gramm von Stoff  $B$ . Die feste Phase

enthält  $(1-x) \frac{c_g}{100}$  Gramm vom gleichen Stoff. Mithin muß sein

$$x \cdot \frac{c_f}{100} + (1-x) \frac{c_g}{100} = \frac{c_1}{100}.$$

Daraus findet man die Menge der flüssigen Phase

$$x = \frac{c_g - c_1}{c_g - c_f} = \frac{EG}{FG};$$

ferner die Menge der festen Phase

$$1-x = \frac{c_1 - c_f}{c_g - c_f} = \frac{EF}{FG}.$$

Die Mengen der beiden Phasen verhalten sich mithin wie

$$\mu = \frac{\text{Menge der festen Phase}}{\text{Menge der flüssigen Phase}} = \frac{1-x}{x} = \frac{EF}{EG}.$$

Die Kennlinie der Legierung  $\mathfrak{R}_1$  teilt die Strecke  $FG$ , die die beiden beigeordneten Phasen verbindet, in zwei Abschnitte  $EF$  und  $EG$ . Den Abschnitt  $EG$  wollen wir als „der festen Phase anliegend“ und den Abschnitt  $EF$  als „der flüssigen Phase anliegend“ bezeichnen. Man erhält dann folgendes Gesetz:

Die Mengen der beiden beigeordneten Phasen in einem aus zwei Phasen bestehenden heterogenen System verhalten sich umgekehrt, wie die ihnen anliegenden Abschnitte.

Man kann sich zur mechanischen Veranschaulichung die Gewichtsmengen der beiden Phasen an den Enden eines Hebels  $FEG$  mit dem Drehpunkt  $E$  angebracht denken. Der Hebel befindet sich in der Gleichgewichtslage<sup>1)</sup>, wenn die

<sup>1)</sup> Das Gleichgewicht ist hier nicht im Sinne der Phasenlehre zu verstehen; denn die Mengen der Phasen haben auf dieses keinen Einfluß. Durch Änderung der Phasenmengen bleibt das

Menge der flüssigen Phase  $F$  multipliziert mit dem zugehörigen Hebelarm  $EF$  gleich ist der Menge der festen Phase multipliziert mit dem Hebelarm der festen Phase  $EG$ . Hieraus ergibt sich wiederum die Beziehung:

$$\mu = \frac{\text{Menge der festen Phase}}{\text{Menge der flüssigen Phase}} = \frac{EF}{EG}.$$

Bezeichnet man die Strecke  $EF$  als „Hebelarm der flüssigen Phase mit Bezug auf die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$ “ und die Strecke  $EG$  als „Hebelarm der festen Phase mit Bezug auf dieselbe Kennlinie“, so kann das Gesetz auch noch wie folgt ausgesprochen werden:

Die Mengen zweier beigeordneter Phasen in einem zweiphasigen heterogenen System verhalten sich umgekehrt wie ihre Hebelarme mit Bezug auf die Kennlinie.

Ruer ( $L_1 13$ ) hat für das Gesetz in dieser Form den Namen „Hebelgesetz“ vorgeschlagen, den wir im folgenden beibehalten werden.

38. Betrachten wir die in Abb. 8 durch die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  dargestellte Legierung bei verschiedenen zwischen den übergeordneten Punkten  $CD$  gelegenen Temperaturen, so erkennen wir, daß, wenn die Temperatur größer wird als  $t_1$ , der Hebelarm der flüssigen Phase abnimmt, somit die Menge der festen Phase kleiner, die der flüssigen größer wird. Das heißt mit anderen Worten: Der Schmelzvorgang schreitet fort. Wächst die Temperatur bis auf den Wert  $t_2$ , so wird die Zusammensetzung der beiden Phasen dargestellt durch die Abszissen der Punkte  $C$  (flüssige Phase) und  $H$  (feste Phase). Der Hebelarm der flüssigen Phase mit Bezug auf die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  ist jetzt Null geworden, weil der Abstand des Punktes  $C$  von der Kennlinie gleich Null ist. Die ganze Legierung besteht sonach bei  $t_2$  nur aus flüssiger Phase. Das muß ja auch sein, weil wir bei unserer Betrachtung davon ausgegangen waren, daß  $C$  der Beginn der Erstarrung und das Ende der Schmelzung ist.

Läßt man die Temperatur allmählich bis auf  $t_3$  abnehmen, so wird der Hebelarm der festen Phase immer kleiner, d. h. die Menge der flüssigen Phase nimmt nach dem Hebelgesetz ab. Bei  $t_3$  ist die Zusammensetzung der Phasen durch die Punkte  $J$  und  $D$  gegeben. Der Hebelarm der festen Phase ist Null, weil  $D$  in die Kennlinie fällt. Demnach ist die Menge der flüssigen Phase Null geworden. Die Legierung ist soeben erstarrt. Auch dies ergab sich ohne weiteres aus der früheren Festlegung von  $D$  als Ende der Erstarrung oder Beginn der Schmelzung.

Etwas, was nicht von vornherein einleuchtend ist und erst durch die Phasenlehre zum Vorschein kommt, ist, daß die Legierungen während des Übergangs aus dem homogenen flüssigen Zustand  $L$  in den homogenen festen  $M$  innerhalb des Feldes  $ACBDA$  eine vorübergehende Entmischung erleiden. Die durch die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  dargestellte Legierung ist bei Temperaturen oberhalb  $C$  völlig flüssig und homogen. Bei der Temperatur  $t_2$  (Punkt  $C$ ) beginnt die Entmischung. Die Legierung ist bestrebt, die feste Phase  $H$  auszuscheiden. Die Menge derselben ist aber vorläufig noch Null. Bei weiterem Sinken der Temperatur ändert sich die Zusammensetzung der festen Phase nach dem Kurvenstück  $HGD$ , die der flüssigen nach dem Kurvenstück  $CFJ$ ; d. h. der Gehalt beider Phasen an Stoff  $B$  nimmt ab. Ferner erkennen wir aus Abb. 8, daß mit Sinken der Temperatur von  $t_2$  auf  $t_3$  der Hebelarm der flüssigen Phase von Null bis zum Höchstwert  $JD$  steigt, der Hebelarm der festen Phase aber von dem Wert  $CH$  auf den Wert Null abnimmt. Das bedeutet, daß die Menge der flüssigen Phase innerhalb des

Gleichgewicht zwischen den Phasen unverändert; es entspricht nur verschiedenen Legierungen. Wenn sich die Menge der Phasen, die im Gleichgewicht stehen, ändert, so wandert die Kennlinie parallel mit sich selbst.

Erstarrungsintervalles  $CD$  ab-, diejenige der festen Phase zunimmt. Bei der Temperatur  $t_3$  (Punkt  $D$ ) ist die Legierung erstarrt. Sie tritt bei  $D$  in das Gebiet  $M$  der homogenen festen Phasen ein (feste Lösungen, Mischkristalle).

In Abb. 9 ist der Vorgang während der Erstarrung einer durch die Kennlinie  $\mathfrak{K}_1$  dargestellten Legierung schematisch angedeutet. Die Abb. 9 drückt das schaubildlich aus, was soeben in Worten gesagt worden ist. Links in Abb. 9 ist das  $c, t$ -Bild; rechts davon das  $x, t$ -Bild, das die Mengenverhältnisse der beiden Phasen bei den Temperaturen  $t$  für die Legierung  $\mathfrak{K}_1$  angibt. Zur Erläuterung des Schaubildes diene kurz folgendes: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase ist durch die Punkte der strichpunktiierten Linie in Abb. 9 links, diejenige der festen Phase durch die dick ausgezogene Linie links in Abb. 9 angegeben. Beide

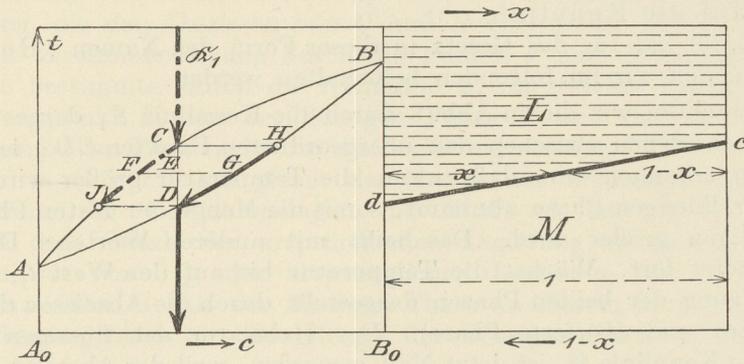


Abb. 9.

Linien sollen als „Phasenlinien“ bezeichnet werden. Solange die Phasenlinie mit der Kennlinie zusammenfällt, ist die Legierung homogen und besteht nur aus einer Phase. Diese Phase ist flüssig, wenn die Kennlinie sich mit der Phasenlinie der flüssigen Phase deckt; sie ist fest, wenn Kennlinie und Phasenlinie der festen Phase sich decken. Sobald die Kennlinie in das Entmischungsgebiet  $ACBDA$  eintritt, entfernen sich die Phasenlinien von der Kennlinie. Die flüssige Phase ändert sich entsprechend dem Verlauf der Phasenlinie  $CFJ$ . Ihre Menge vermindert sich, bis sie bei  $J$  Null geworden ist. Dies wird in Abb. 9 durch die Null um den Punkt  $J$  angedeutet. Die feste Phase ändert sich nach Phasenlinie  $HGD$ . Ihre Menge war in  $H$  Null, was wiederum durch die Null um den Punkt  $H$  vermerkt ist. Der Gang der Phasenlinien bei der Abkühlung ist durch Pfeile angegeben. Die Phasenmenge nimmt ab, wenn der Peil auf den mit der Null umgebenen Punkt zuweist; sie nimmt zu, wenn der Pfeil von diesem Punkt wegweist. Der rechte Teil der Abb. 9 ist durch Anwendung des Hebelgesetzes für die einzelnen zwischen  $C$  und  $D$  gelegenen Temperaturen erhalten. Die Strecke  $x$  mißt die Menge der flüssigen, die Strecke  $1-x$  die der festen Phase. Der Punkt  $c$  in Abb. 9 rechts entspricht der Temperatur  $C$  links, der Punkt  $d$  der Temperatur  $D$ . Die Vorgänge bei der Erhitzung der Legierung sind aus der Abb. 9 ebenfalls leicht zu übersehen. Man braucht nur die Richtung der Pfeile umzukehren; sonst bleibt alles unverändert.

$\beta$ ) Die Erstarrungstemperatur jedes der beiden Stoffe  $A$  und  $B$  wird durch den Zusatz des anderen erhöht. Erstarrungsart  $Aa1\beta$ .

**39.** Die Kurve für den Beginn der Erstarrung muß unter der in der Überschrift  $\beta$  genannten Voraussetzung sowohl von  $A$  als auch von  $B$  aus steigen und an irgendeiner Stelle, z. B. bei  $C$  in Abb. 10, einen Höchstpunkt erreichen. Roozeboom hat nachgewiesen ( $L_1II$ ), daß das Erstarrungsintervall in dem Höchst-

punkt ebenso wie bei den reinen Stoffen  $A$  und  $B$  gleich Null sein muß. Die Legierung  $C$  nimmt in der ganzen Legierungsreihe eine Ausnahmestellung ein, da bei allen übrigen Legierungen das Ende der Erstarrung tiefer liegt als der Beginn. Es muß demnach für das Ende der Erstarrung eine Linie unterhalb  $ADCHB$  geben, die die Punkte  $A, B$  und  $C$  mit  $ADCHB$  gemein hat. Der Verlauf dieser Kurve kann beispielsweise so sein wie der der gestrichelten Linie in Abb. 10. Der genaue Verlauf der beiden Linien  $ADCHB$  und auch  $AGCJB$  muß natürlich durch den Versuch bestimmt werden. Unsere Überlegung bezieht sich nur auf die allgemeine Form des  $c, t$ -Bildes. Die Linie  $ADCHB$  bildet die untere Grenzlinie für die homogenen flüssigen Legierungen  $L$ . Die Linie  $AGCJB$  ist die obere Grenzlinie für die festen homogenen Legierungen  $M$ , die aus Mischkristallen der Stoffe  $A$  und  $B$  bestehen. In dem von den beiden Grenzlinien eingeschlossenen Feld bestehen die Legierungen aus einer flüssigen und einer festen Phase, sind also entmischt. Die durch die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  gegebene Legierung erstarrt in ganz ähnlicher Weise wie es bei der Erstarrungsart  $Aa1a$  besprochen worden ist. Der Beginn der Erstarrung liegt bei  $D$ , das Ende bei  $E$ . Innerhalb  $DE$  zerfällt die Legierung vorübergehend in eine flüssige und eine feste Phase. Während der Erstarrung ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase entsprechend dem Kurvenstück  $DF$ , die der festen entsprechend  $GE$ . Beide Phasen vermindern hierbei ihren Gehalt an Stoff  $B$ . Die Menge der festen Phase ist bei der Temperatur  $D$  Null. Sie vermehrt sich auf den Weg von  $D$  nach  $E$  und macht schließlich bei  $E$  die ganze Menge der Legierung aus.

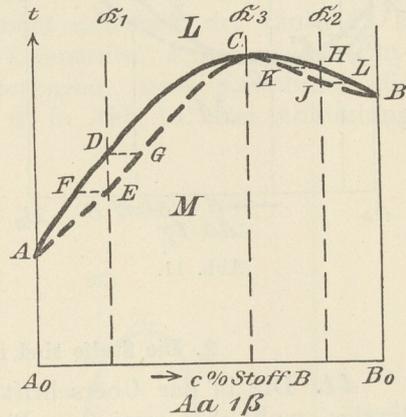


Abb. 10.

Ähnlich sind die Vorgänge bei der Legierung  $\mathfrak{R}_2$ , deren Erstarrungsintervall zwischen  $H$  und  $J$  liegt. Während der Erstarrung ändert sich die flüssige Phase nach  $HL$ , die feste nach  $KJ$ . In  $J$  ist die Legierung völlig erstarrt. Der einzige Unterschied gegenüber der Legierung  $\mathfrak{R}_1$  besteht darin, daß während der Erstarrung die Phasen der Legierung  $\mathfrak{R}_2$  sich an Stoff  $B$  anreichern, die der Legierung  $\mathfrak{R}_1$  an Stoff  $B$  ärmer werden.

Die dem Höchstpunkt  $C$  entsprechende Legierung  $\mathfrak{R}_3$  bleibt während der Erstarrung homogen. Während der Aggregatzustandsänderung bleibt die Temperatur unveränderlich.

$\gamma$ ) Die Erstarrungstemperatur jedes der beiden Stoffe wird durch den Zusatz des anderen erniedrigt. Erstarrungsart  $Aa1\gamma$ .

**40.** Wegen der in der Überschrift gemachten Festsetzung muß die Linie für den Beginn der Erstarrung im  $c, t$ -Bild von  $A$  und von  $B$  aus nach abwärts gehen. Sie muß bei irgendeinem Punkte, z. B. bei  $C$ , einen niedrigsten Punkt haben (Abb. 11). Auch hier muß nach Roozeboom ( $L_1, 11$ ) die dem Punkt  $C$  entsprechende Legierung homogen erstarren; es muß also in  $C$  Beginn und Ende der Erstarrung zusammenfallen. Bei allen anderen Legierungen muß dagegen das Ende der Erstarrung bei einer tieferen Temperatur liegen als der Beginn. Das Ende der Erstarrung wird sonach für die ganze Legierungsreihe angegeben durch eine Linie, deren Verlauf ähnlich sein muß dem der gestrichelten Linie in Abb. 11.

Die Erstarrung der Legierung  $\mathfrak{R}_1$  erfolgt in dem Temperaturintervall  $DE$ . Die flüssige Phase ändert dabei ihre Zusammensetzung nach Kurvenstück  $DF$ ,



etwa so wie in Abb. 13 sein. Bei  $R$  ist die Lücke der Mischkristallreihe Null geworden. Oberhalb  $R$  besteht völlige Löslichkeit der Stoffe  $A$  und  $B$  im festen Zustand (Gebiet  $M$ ); darunter wird die Größe der Lücke angegeben durch den wagerechten Abstand der beiden Linien  $RP$  und  $RQ$  voneinander. Liegt das  $c, t$ -Bild  $ACBDA$  vollständig oberhalb der durch die Kurve  $PRQ$  umgrenzten Lücke in der Mischungsreihe, so würde die Erstarrung so vor sich gehen, wie es für die Erstarrungsart  $Aa1\alpha$  früher auseinandergesetzt wurde. Die während der Erstarrung vorübergehend entmischten Legierungen würden dicht unterhalb der Linie  $ADB$  fest und wieder homogen sein. Erst bei tieferer Temperatur würde wieder Entmischung eintreten, und zwar für diejenigen Legierungen, deren Kennlinien die Grenzkurve  $PRQ$  schneiden, wie z. B. Legierung  $\mathfrak{R}_1$  in Abb. 14. Bei Abkühlung

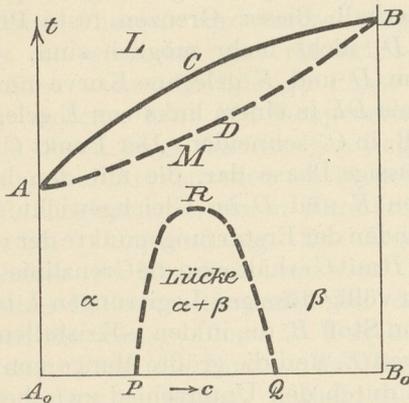


Abb. 13.

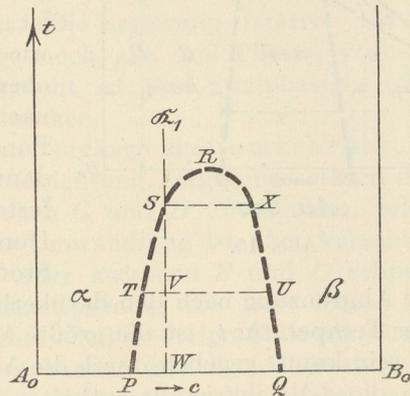


Abb. 14.

bis zum Punkt  $S$  ist die feste Legierung homogen; sie besteht aus Mischkristallen. Bei  $S$  tritt sie in das Gebiet der Lücke in den Mischkristallen ein; sie besteht dann aus den beigeordneten festen Phasen  $S$  und  $X$ . Die Menge der letzteren ist nach dem Hebelgesetz noch Null. Nach Abkühlung auf Temperatur  $V$  sind die beiden beigeordneten Phasen, in die die Legierung zerfallen ist, durch die Punkte  $T$  und  $U$  dargestellt. Der erstere entspricht Mischkristallen  $\alpha$ , der letztere Mischkristallen  $\beta$ . Nach dem Hebelgesetz ist die Menge der  $\alpha$ -Mischkristalle  $VU/TU$ ; ihr Gehalt an Stoff  $B$  ist gegeben durch die Abszisse von  $T$ . Die Menge der  $\beta$ -Mischkristalle ist  $TV/TU$ ; der Gehalt an Stoff  $B$  wird gemessen durch die Abszisse von  $U$ . Bei weiterem Sinken der Temperatur, beispielsweise bis auf  $W$ , ändert sich die Zusammensetzung der Mischkristalle entsprechend dem Verlauf der Kurvenstücke  $TP$  und  $UQ$ .

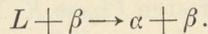
Solange die beiden  $c, t$ -Bilder  $ACBDA$  und  $PRQ$  sich nicht schneiden, kann niemals eine flüssige Phase neben zwei festen Phasen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen) auftreten; denn die sämtlichen durch die Linie  $ACB$  (Abb. 13) dargestellten flüssigen Phasen können immer nur mit einer einzigen festen Phase ins Gleichgewicht treten, die durch einen der Punkte der Linie  $ADB$  gegeben ist. Diese festen Phasen liegen alle noch oberhalb des Entmischungsgebietes  $PRQ$ .

43. Erstarrungsbilder nach Abb. 13 sind bis jetzt bei Legierungen noch nicht beobachtet worden. Wohl aber solche, bei denen sich die beiden  $c, t$ -Bilder  $ACBDA$  und  $PRQ$  schneiden (Abb. 15). Dann muß die Möglichkeit vorliegen, daß eine flüssige Phase mit den beiden festen Phasen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen gleichzeitig ins Gleichgewicht tritt. An diesem Gleichgewicht sind dann drei Phasen beteiligt. Die Zahl der Veränderlichen ist somit nach Absatz 34 Null. Das Gleichgewicht kann nur bei einer einzigen bestimmten Temperatur  $t_u$  be-



erwähnt, Gleichgewicht zwischen drei Phasen  $L$ ,  $\beta$  und  $\alpha$  besteht, und dies bei zwei Stoffen nur bei unveränderlicher Temperatur und Phasenzusammensetzung<sup>1)</sup> möglich ist. Die Temperatur kann erst unter  $t_u$  sinken, wenn der letzte Rest der dritten Phase  $\beta$  verschwunden ist und wieder Gleichgewicht zwischen zwei Phasen herrscht.

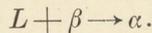
Eine Legierung, deren Kennlinie zwischen  $E$  und  $D$  liegt, muß oberhalb  $DE$  aus den Phasen  $L + \beta$  bestehen. Unterhalb  $DE$  tritt die Kennlinie in das Gebiet der Lücke zwischen den Mischkristallen ein, wo die Legierung aus Kristallen  $\alpha$  neben Kristallen  $\beta$  besteht, die flüssige Phase  $L$  aber verschwunden ist. Längs der Linie  $ED$  vollzieht sich also bei  $t_u$  der Vorgang:



Die flüssige Phase  $L$  wird hierbei aufgebraucht. Die Legierung erstarrt. Die Temperatur ist wiederum unveränderlich, solange noch alle drei Phasen vorhanden sind. Erst wenn die flüssige Phase  $L$  verbraucht ist und zweiphasiges Gleichgewicht eintritt, kann die Temperatur weiter sinken.

Die durch obige Gleichungen angedeuteten Vorgänge sind umkehrbar, d. h. bei Wärmezufuhr verlaufen sie in dem der Pfeilrichtung entgegengesetzten Sinne.

Alle Legierungen, deren Kennlinien zwischen  $C$  und  $D$  durchgehen, erleiden sonach bei  $t_u$  Umwandlung. Das Ergebnis der Umwandlung ist aber verschieden, je nachdem die Kennlinie zwischen  $C$  und  $E$  oder zwischen  $E$  und  $D$  schneidet. Im ersten Falle verschwindet bei der Wärmeentziehung die feste Phase  $\beta$ , im letzteren die flüssige Phase  $L$ . Das kommt daher, daß im ersten Falle die Phase  $L$ , im zweiten Falle die Phase  $\beta$  im Überschuß vorhanden ist. Der Überschuß an  $L$  bzw.  $\beta$  ist um so kleiner, je mehr sich die Kennlinie von beiden Seiten her dem Punkte  $E$  nähert, da ja  $E$  die Grenze beider Fälle bildet. Ist die Kennlinie im Punkte  $E$  angelangt, so ist weder  $L$  noch  $\beta$  im Überschuß vorhanden, infolgedessen wird der vorhandene Betrag an  $L$  und  $\beta$  zur Bildung von  $\alpha$  gerade aufgebraucht; die Umwandlungsgleichung lautet:



45. In Abb. 16 ist der Verlauf der Erstarrung und Abkühlung einer Legierung dargestellt, deren Kennlinie  $\mathfrak{R}$  zwischen  $C$  und  $E$  durchgeht. Der Vorgang ist kurz folgender: Bei Abkühlung bis zu  $F$  ist die Legierung homogen flüssig. Bei  $F$  ist der Beginn, bei  $J$  das Ende der Erstarrung. Zwischen diesen beiden übergeordneten Punkten vollzieht sich die Erstarrung unter Entmischung der Legierung. Zunächst zerfällt die Legierung zwischen  $F$  und  $M$  in flüssige Phase, deren Zusammensetzung sich entsprechend dem Verlauf der Linie  $FC$  ändert, und in Mischkristalle  $\beta$ , deren Zusammensetzung gegeben wird durch die Punkte der Linie  $GD$ . Die auf ein und derselben Wagerechten liegenden Punkte der Linien  $FC$  und  $GD$  bezeichnen beigeordnete Phasen, die bei der durch den Abstand der Wagerechten von der Abszissenachse gegebenen Temperatur  $t$  nebeneinander im Gleichgewicht bestehen. Die Menge dieser Phasen ist durch das Hebelgesetz bestimmt. Ist man bei der Abkühlung soeben bis auf die Umwandlungstemperatur  $t_u$  gelangt, so besteht die Legierung aus der flüssigen Phase  $C$  und den  $\beta$ -Mischkristallen  $D$ . Die Menge der flüssigen Phase  $C$  ist  $MD/CD$ , die der festen Phase  $D$  ist  $MC/CD$ . Bei  $t_u$  erfolgt nun die Umwandlung. Die feste Phase  $D$  muß verschwinden; an ihre Stelle tritt die feste Phase  $E$  ( $\alpha$ -Mischkristalle). Die Temperatur bleibt  $t_u$ , bis die Phase  $D$  ganz verschwunden ist und die Legierung nur noch aus den beiden Phasen  $C$  (flüssig) und  $E$  ( $\alpha$ -Mischkristalle) besteht. Die Menge der flüssigen

<sup>1)</sup> Die Zusammensetzung der Phasen ist durch die Abszissen der Punkte  $C$ ,  $D$ ,  $E$  gegeben;  $L = C$ ,  $\beta = D$ ,  $\alpha = E$ .

Phase  $C$  ist jetzt  $ME/CE$ , die der festen Phase  $E$  ist  $CM/CE$ . Beim Sinken der Temperatur von  $M$  nach  $J$  ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase von  $C$  nach  $H$ , die der  $\alpha$ -Mischkristalle von  $E$  nach  $J$ . Bei  $J$  ist die Menge der flüssigen Phase gleich Null geworden, die Legierung ist zu homogenen  $\alpha$ -Mischkristallen erstarrt, und die Abkühlung geht im Feld der homogenen  $\alpha$ -Mischkristalle weiter bis zur Temperatur  $K$ . Dort tritt die Kennlinie in das Gebiet  $PEDQ$  ein, in dem die Legierungen aus einem Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen bestehen, deren Zusammensetzung durch die Linien  $EP$  und  $DQ$  gegeben ist. Die sich mit den Mischkristallen  $K$  ins Gleichgewicht setzenden  $\beta$ -Kristalle haben die durch den Punkt  $R$  angegebene Zusammensetzung. Die Menge der Phase  $R$  ist vorläufig noch Null, da der Hebelarm der festen Phase  $K$  Null ist. Bei weiterer Abkühlung nehmen entsprechend dem Verlauf von  $KP$  und  $RQ$  beide Arten von Mischkristallen andere Gehalte an Stoff  $B$  an. Die Menge der  $\beta$ -Kristalle wächst. Bei Zimmerwärme besteht die Legierung aus den festen Phasen  $P$  ( $\alpha$ -Kristalle) und  $Q$  ( $\beta$ -Kristalle). Beide sind unter dem Mikroskop nebeneinander sichtbar. Die Menge von  $P$  ist  $NQ/PQ$ , die von  $Q$  ist  $PN/PQ$ .

Ist das  $c, t$ -Bild der Legierungsreihe so gestaltet, daß die Kennlinie der besprochenen Legierung unterhalb  $J$  die Grenzlinie  $EP$  nicht schneidet, so bleibt

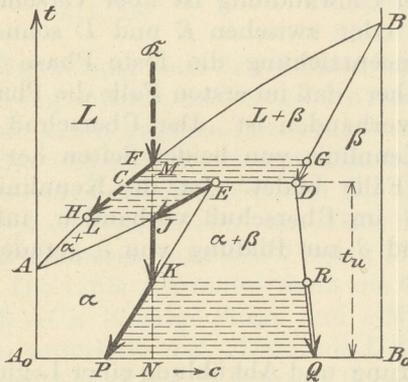


Abb. 16.

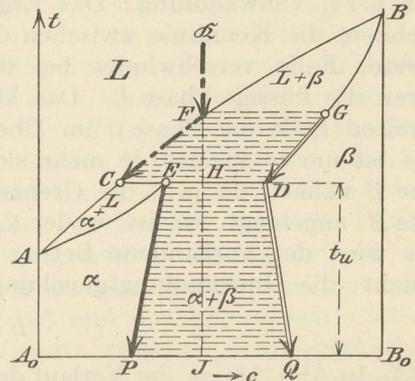


Abb. 17.

die Legierung auch nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur homogen und besteht nur aus  $\alpha$ -Kristallen. Unter dem Mikroskop erscheint dann die Legierung einheitlich aufgebaut.

In Abb. 16 ist die Linie für die flüssigen Phasen strichpunktiert, die für die  $\alpha$ -Kristalle stark ausgezogen, die für die  $\beta$ -Kristalle durch eine Doppellinie angedeutet (vgl. 38).

**46.** In Abb. 17 ist schematisch der Verlauf der Erstarrung und Abkühlung einer Legierung  $\mathfrak{R}$  dargestellt, deren Kennlinie zwischen  $E$  und  $D$  durchgeht. Bis  $F$  ist die Legierung homogen flüssig, denn die strichpunktierte Phasenlinie fällt mit der Kennlinie zusammen. Von  $F$  bis  $H$  ist die Legierung zweiphasig entsprechend dem Verlauf der beiden Phasenlinien  $FC$  und  $GD$ . Sie besteht aus flüssiger Phase und  $\beta$ -Mischkristallen. Bei der Temperatur  $t_u$  tritt die Umwandlung ein. Hierbei verschwindet die flüssige Phase  $C$ ; an ihre Stelle tritt die feste Phase  $E$  ( $\alpha$ -Mischkristalle). Nach vollzogener Umwandlung besteht die Legierung nur noch aus den beiden festen Phasen  $E$  und  $D$ ; mit der Umwandlung hat sich also gleichzeitig die vollständige Erstarrung vollzogen. Die Zusammensetzung der festen Phasen ändert sich bei weiterer Abkühlung entsprechend dem Verlauf der Phasenlinien  $EP$  und  $DQ$ .

Die *c,t*-Bilder geben auch die Vorgänge bei der Erhitzung der erstarrten Legierung an, vorausgesetzt, daß diese langsam genug geschieht, damit alle Gleichgewichtszustände sich auch wirklich einstellen können. Als Beispiel diene die Erhitzung der Legierung  $\mathfrak{R}$  in Abb. 17. Bei gewöhnlicher Temperatur besteht sie aus den beiden festen Phasen *P* und *Q*. Bei der Erwärmung ändern sich diese nach den Phasenlinien *PE* und *QD*, also in der den eingezeichneten Pfeilen entgegengesetzten Richtung. Bei  $t_u$  findet Umwandlung statt. Die Phase *E* verschwindet und an ihre Stelle tritt neben der festen Phase *D* ( $\beta$ -Kristalle) die flüssige Phase *C*. Die Phase *C* ändert sich nach Phasenlinie *CF*, die feste nach Phasenlinie *DG*. Bei *F* ist die feste Phase verschwunden; die Legierung ist völlig geschmolzen.

47. In den Abb. 18 und 19 sind noch einige Fälle für die Erstarrung und Abkühlung von Legierungen mitgeteilt. Die Vorgänge bei den Legierungen  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_2$  in Abb. 18 sind wohl ohne weitere Worte verständlich. Auch der in Abb. 19 dargestellte Fall bietet nichts wesentlich Neues. Nach der Abkühlung auf *K* tritt

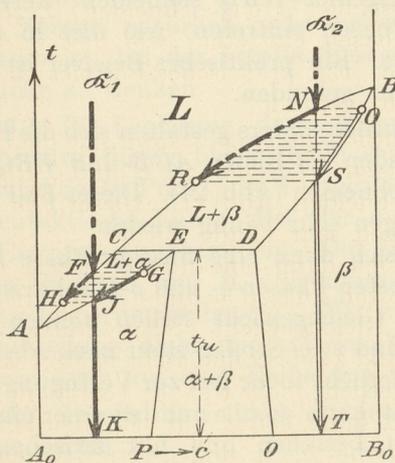


Abb. 18.

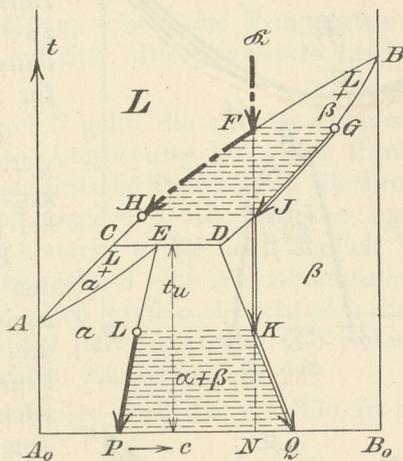


Abb. 19.

die Kennlinie in die Mischkristallücke *PEDQ* ein. Die bis dahin homogene feste, aus  $\beta$ -Mischkristallen bestehende Legierung scheidet von jetzt ab  $\alpha$ -Kristalle aus. Die Zusammensetzung der beiden Phasen ändert sich dann weiter nach den Phasenlinien *LP* und *KQ*.

Gerade solche Fälle, wie in Abb. 16 und 19, wo die bereits homogen erstarrte Legierung bei weiterer Abkühlung wieder in zwei feste Phasen zerfällt, können zu recht verwickelten Erscheinungen führen, wenn z. B. die beim Zerfall neu auftretende Phase wesentlich andere physikalische und mechanische Eigenschaften besitzt, als die ursprünglich homogene Phase. Man würde sich durch diese Verwickelungen gar nicht hindurch finden können, wenn nicht die Phasenlehre mit Hilfe der *c,t*-Bilder ein sicherer Wegweiser wäre.

48. Beim Punkt *C* (Abb. 15 bis 19) zeigt die Grenzlinie *ACB* einen mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Knick. Das ist erklärlich, weil Punkt *C* der Schnittpunkt zweier verschiedener Kurven ist, nämlich der Kurve *BC*, die die flüssigen Phasen angibt, die mit den  $\beta$ -Mischkristallen im Gleichgewicht stehen können, und der Kurve *AC* für die flüssigen Phasen, die neben  $\alpha$ -Kristallen im Gleichgewicht befindlich sind. Der Schnittpunkt *C* gibt dann die Zusammensetzung der flüssigen Phase an, die sowohl mit  $\beta$ - wie mit  $\alpha$ -Kristallen Gleichgewicht bildet.

β) Die Erstarrungstemperatur jedes der beiden Stoffe *A* und *B* wird durch Zusatz des anderen erhöht.

49. Für diese Art der Erstarrung liegt kein praktisches Beispiel vor; wir können daher an dieser Stelle die Frage übergehen, ob eine solche Erstarrungsart überhaupt möglich ist oder nicht.

γ) Die Erstarrungstemperatur jedes der beiden Stoffe *A* und *B* wird durch Zusatz des anderen erniedrigt. Erstarrungsart *Aa2γ*.

50. Nimmt die Lücke in der Reihe der Mischkristalle, die bei Zimmerwärme dem Betrag *PQ* entspricht, mit steigender Erwärmung ab, so daß sie sich bei *R* unterhalb des *c, t*-Bildes *ACB* in Abb. 20 schließt,

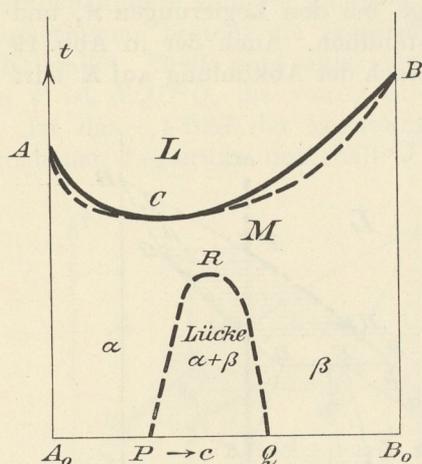


Abb. 20.

so haben wir die bereits besprochene Erstarrungsart *Aa1γ*. Nach erfolgter Erstarrung würde dann noch für die Legierungen, deren Kennlinien das Entmischungsgebiet *PRQ* schneiden, Zerfall in zwei feste Phasen eintreten, wie dies in 42 erläutert wurde. Ein praktisches Beispiel ist hierfür noch nicht gefunden.

51. Wesentlich anders gestalten sich die Dinge, wenn die beiden *c, t*-Bilder *ACB* und *PRQ* sich gegenseitig schneiden (Abb. 21). Dieser Fall kehrt bei Legierungen sehr häufig wieder.

Es muß sich dann eine flüssige Phase *L* mit den beiden festen Phasen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen zugleich ins Gleichgewicht stellen können. Bei drei Phasen und zwei Stoffen steht nach Absatz 34 keine Veränderliche mehr frei zur Verfügung. Das Gleichgewicht kann somit nur bei einer einzigen Temperatur  $t_e$  bestehen und nur zwischen drei Phasen, deren Zusammensetzung bestimmt ist, z. B. durch die Punkte *C, D, E*. Über die wirkliche Lage von *C, D* und *E*, sowie über die Höhe der Temperatur  $t_e$  kann nur der Versuch für jedes Legierungspaar Aufschluß geben. Die Phasenlehre gibt nur qualitativen Aufschluß über die allgemeine Form des *c, t*-Bildes. Die drei Punkte *C, D, E* müssen auf einer Wagerechten im Abstand  $t_e$  von der Abszissenachse liegen, wie in Abb. 21. Die Punkte *E* und *D* geben dann die Grenzen der Mischkristallücke bei der Temperatur  $t_e$  an. *E* entspricht den  $\alpha$ -Mischkristallen mit dem Höchstgehalt an Stoff *B*, und *D* den  $\beta$ -Misch-

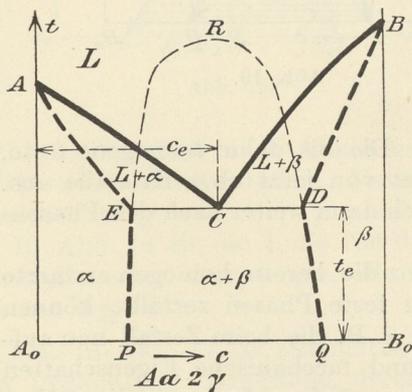


Abb. 21.

kristallen mit dem höchsten Gehalt an Stoff *A* bei der Temperatur  $t_e$ . Der Punkt *C* entspricht der flüssigen Phase. Durch Verbindung der drei, den flüssigen Phasen entsprechenden Punkte *A, C* und *B* erhält man die Linie *ACB* für den Beginn der Erstarrung, oder, was dasselbe ist, die untere Grenze für die homogenen flüssigen Legierungen *L*. Punkt *A* entspricht dem Ende der Erstarrung eines  $\alpha$ -Mischkristalles mit dem Gehalt Null an Stoff *B*. Punkt *E* entspricht dem Ende der Erstarrung einer Legierung, deren Gehalt an Stoff *B* gleich ist dem der  $\alpha$ -Grenzkristalle *E*. Durch Verbindung von *A* mit *E* erhält man somit die Linie

für das Ende der Erstarrung zu  $\alpha$ -Kristallen. In analoger Weise erhält man Linie  $BD$  als Ende der Erstarrung zu  $\beta$ -Kristallen. Die Linie  $AC$  gibt die flüssigen Phasen an, die mit  $\alpha$ -Mischkristallen entsprechend der Linie  $AE$  im Gleichgewicht sein können. Linie  $BC$  bezeichnet die flüssigen Phasen, die mit  $\beta$ -Mischkristallen entsprechend der Linie  $BD$  Gleichgewicht eingehen können. Der Schnittpunkt  $C$  der Linien  $AC$  und  $BC$  stellt die flüssige Phase dar, die mit den  $\alpha$ -Mischkristallen  $E$  und den  $\beta$ -Mischkristallen  $D$  zu gleicher Zeit Gleichgewicht eingehen kann. Solange die drei Phasen  $C$ ,  $E$  und  $D$  nebeneinander bestehen, kann sich die Temperatur  $t_e$  nicht ändern. Bei Wärmeentziehung muß die Phase  $C$  aufgebraucht werden, da unterhalb von  $ECD$  nur noch die beiden festen Phasen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristalle nebeneinander bestehen. Erst wenn die flüssige Phase völlig aufgebraucht ist, also die Legierung ganz erstarrt ist, kann die Temperatur weiter sinken. Die Strecke  $ECD$  bildet also auch die untere Grenze der Erstarrung, und zwar für die Legierungen, deren Kennlinien zwischen  $E$  und  $D$  liegen. Die Zusammensetzung der Grenzkristalle  $\alpha$  und  $\beta$  ändert sich bei weiterer Abkühlung entsprechend dem Verlauf der Linien  $EP$  und  $DQ$ , die die Umgrenzung der Mischkristallücke bilden. Die weitere Umgrenzung der Mischkristallücke  $ERD$  (in Abb. 21 punktiert) kommt natürlich nicht weiter zur Geltung, sobald die Temperatur  $t_e$  überschritten ist, bei der bereits flüssige Phase auftritt. Die punktierte Linie ist als imaginär zu denken.

**52.** Die Legierung, deren Kennlinie durch  $C$  geht, die also bis zur niedrigsten Temperatur flüssig bleibt, heißt eutektische Legierung (17). Der Punkt  $C$  ist der eutektische Punkt, die Temperatur  $t_e$  die eutektische Temperatur, die Linie  $ECD$  die eutektische Linie. Bei der eutektischen Legierung fallen Beginn und Ende der Erstarrung zusammen. Die Legierung erstarrt einheitlich, ähnlich wie die reinen Stoffe  $A$  und  $B$ . Sie nimmt dementsprechend eine Ausnahmestelle in der ganzen Legierungsreihe ein. Wie wir später sehen werden, bezieht sich diese Ausnahmestelle nicht nur auf das Verhalten bei der Erstarrung und Schmelzung, sondern auch auf eine Reihe von physikalischen Eigenschaften.

**53.** Durch die in Abb. 21 gezeichneten Linien wird das  $c, t$ -Bild in folgende Felder geteilt:

Feld oberhalb $ACB$	homogene flüssige Legierungen	1 Phase $L$
„ $ACE$	flüssige Phase + $\alpha$ -Mischkristalle	2 Phasen $L + \alpha$
„ $BCD$	„ „ + $\beta$ - „	2 „ $L + \beta$
„ $AEP A_0$	$\alpha$ -Mischkristalle	1 Phase $\alpha$
„ $BDQ B_0$	$\beta$ - „	1 „ $\beta$
„ $EDQB$	$\alpha + \beta$ -Mischkristalle	2 Phasen $\alpha + \beta$

**54.** Die Vorgänge bei der Erstarrung und Abkühlung einiger Legierungen sind in der früher angegebenen Weise (38) in Abb. 22 bis 25 schematisch dargestellt. Legierung  $R_1$  (Abb. 22) ist bis  $F$  flüssig. Zwischen  $F$  und  $J$  zerfällt sie in flüssige Phase entsprechend der Phasenlinie  $FH$  und in  $\alpha$ -Kristalle entsprechend der Phasenlinie  $GJ$ . Im Punkt  $J$  ist die Menge der flüssigen Phase Null geworden, die Legierung erstarrt zu homogenen  $\alpha$ -Mischkristallen. Bei weiterer Abkühlung bleibt die Kennlinie innerhalb des Feldes der homogenen Mischkristalle  $\alpha$  und erleidet keine Änderungen außer der Temperaturabnahme. Liegt die Kennlinie aber weiter nach rechts, so daß sie die

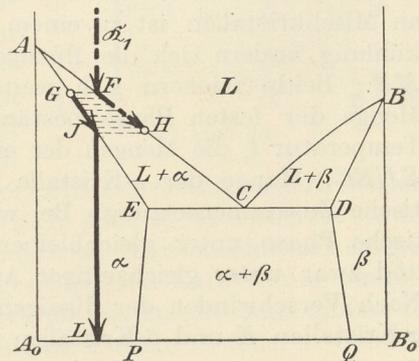


Abb. 22.

Grenzlinie  $EP$  schneidet, so tritt unterhalb der Erstarrungszone wieder Entmischung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristalle ein, ähnlich wie es bei der Legierung  $\mathfrak{R}_2$  besprochen wird.

Der Vorgang bei der Abkühlung der flüssigen Legierung  $\mathfrak{R}_2$  (Abb. 23) ist ähnlich wie der soeben besprochene. Bis  $F$  ist die Legierung homogen und flüssig. Zwischen  $F$  und  $H$  zerfällt sie vorübergehend in eine flüssige Phase und in  $\beta$ -Mischkristalle. Bei  $H$  tritt die Kennlinie in das homogene Gebiet der  $\beta$ -Kristalle; die Legierung ist erstarrt. Sie bleibt homogen bis zum Punkte  $K$ , wo die Kennlinie in die Lücke der Mischkristalle eintritt. Aus der festen, aus  $\beta$ -Kristallen bestehenden Legierung scheiden sich nun  $\alpha$ -Kristalle  $R$  aus. Die Zusammensetzung der beiden Sorten Mischkristalle ändert sich bei weiterer Abkühlung entsprechend den Phasenlinien  $RP$  und  $KQ$ . Bei gewöhnlicher Temperatur entspricht die Zusammensetzung der Phasen den Punkten  $P$  und  $Q$ . Die Menge der  $\alpha$ -Kristalle  $P$  ist angegeben durch die Größe  $MQ/PQ$ , die der  $\beta$ -Kristalle durch den Betrag  $MP/PQ$ . Unter dem Mikroskop erkennt man beide Kristallarten als gesonderte Gefügebestandteile.

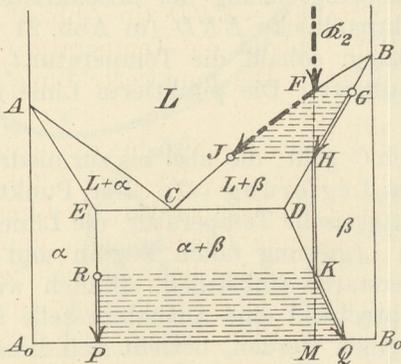


Abb. 23.

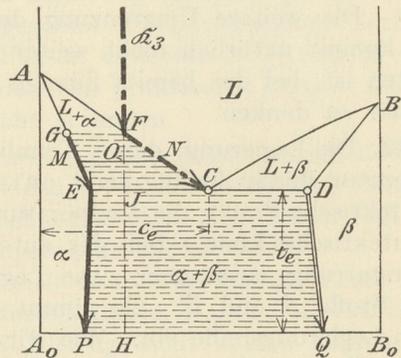


Abb. 24.

55. Wesentlich anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn, wie in Abb. 24, die Kennlinie  $\mathfrak{R}_3$  die Linie  $DE$  schneidet. Bis  $F$  ist die Legierung homogen und flüssig. Bei  $F$  beginnen sich  $\alpha$ -Kristalle von der Zusammensetzung  $G$  auszuscheiden. Ihre Menge ist vorläufig noch unendlich klein, da der Hebelarm der flüssigen Phase noch Null ist. Bei weiterer Abkühlung, z. B. bis zum Punkte  $O$ , hat sich die flüssige Phase an Stoff  $B$  angereichert, entsprechend der Abszisse von  $N$ . Auch die feste Phase hat Anreicherung an Stoff  $B$  erfahren, wie die Abszisse des Punktes  $M$  gegenüber der von  $G$  zeigt. Die Mengen der beiden Phasen ergeben sich nach dem Hebelgesetz wie folgt: Flüssige Phase  $N$ :  $OM/MN$  und  $\alpha$ -Kristalle  $M$ :  $ON/MN$ . D. h. der bei der Temperatur  $F$  noch unendlich kleine Betrag an Mischkristallen ist zu einem endlichen Wert angewachsen. Bei weiterer Abkühlung ändern sich die flüssige Phase nach  $NC$  und die  $\alpha$ -Mischkristalle nach  $ME$ . Beide reichern sich weiter an Stoff  $B$  an. Gleichzeitig steigert sich die Menge der festen Phase beständig, so daß im Punkte  $J$  bei der eutektischen Temperatur  $t_e$  die Mengen der einzelnen Phasen wie folgt sind: Flüssige Phase  $C$ :  $EJ/EC$ ; Menge der  $\alpha$ -Kristalle  $E$ :  $JC/EC$ . Die flüssige Phase hat die eutektische Zusammensetzung. Bei weiterer Wärmeentziehung geht die flüssige eutektische Phase unter gleichbleibender Temperatur  $t_e$  in den festen Zustand über, und zwar unter gleichzeitiger Ausscheidung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristallen ( $E$  und  $D$ ). Nach Verschwinden der flüssigen Phase  $C$  besteht die Legierung nur noch aus  $\alpha$ -Kristallen  $E$  und  $\beta$ -Kristallen  $D$ , und zwar in folgenden Mengen:

$$\alpha\text{-Mischkristalle } E: JD/ED$$

$$\beta\text{-Mischkristalle } D: JE/ED.$$

Die Legierung kann nach Verschwinden der Phase  $C$  infolge Wärmeentziehung weitere Temperaturabnahme erleiden. Hierbei ändert sich die Zusammensetzung der Mischkristalle nach den Linien  $EP$  und  $DQ$ .

**56.** Wir haben bereits früher erwähnt, daß die eutektische Phase  $C$  bei ihrer Erstarrung zu einem äußerst feinen, nur unter dem Mikroskop wahrnehmbaren Gemisch von  $\alpha$ -Kristallen  $E$  und  $\beta$ -Kristallen  $D$  zerfällt. Man nennt dies Gemisch eutektisches Gemenge oder kürzer Eutektikum (18 und 20). Die Legierung  $\mathfrak{R}_3$  hatte oberhalb der eutektischen Temperatur zwischen den Punkten  $F$  und  $J$  (Abb. 24)  $\alpha$ -Kristalle abgeschieden, die bei Abkühlung auf die eutektische Temperatur bis auf die Menge  $JC/EC$  gelangt sind, die Zusammensetzung  $E$  haben und mit der noch flüssigen eutektischen Phase  $C$  im Gleichgewicht sind. Die Menge der letzteren haben wir bereits zu  $EJ/EC$  berechnet. Sie erstarrt zu dem oben besprochenen innigen Gemenge von  $\alpha$ -Kristallen  $E$  und  $\beta$ -Kristallen  $D$ . Die Gewichtsmenge dieses eutektischen Gemenges ist dieselbe wie die der flüssigen Phase  $C$ , aus der es hervorgegangen ist. In dieses Gemisch sind die erfahrungsgemäß gröber ausgebildeten  $\alpha$ -Kristalle eingebettet, die sich zwischen  $F$  und  $J$  gebildet haben. Dicht unterhalb der eutektischen Temperatur besteht das Gefüge der Legierung somit aus dem eutektischen Gemenge und darin eingebetteten Kristallen  $E$ . Die letzteren sind bei der Erstarrung zuerst gebildet, wir wollen sie als die erstlichen Kristalle bezeichnen. Die Legierung besteht nun aus

erstlichen Kristallen  $E$  in der Menge  $JC/EC$ , und  
zweitlich ausgeschiedener eutektischer (porphyrischer) Mischung in der Menge  $EJ/EC$ .

Vom Standpunkt der Phasenlehre aus ergibt sich diese Unterteilung nicht; sie kennt nur die beiden Phasen  $E$  und  $D$ , gleichgültig ob sie sich in besonderer Weise gruppieren oder nicht. Für die praktische Untersuchung der Legierung spielt aber diese Gruppierung eine hervorragende Rolle.

**57.** Sie ermöglicht z. B. die Schätzung der Zusammensetzung der erstarrten Legierung aus dem unterhalb der eutektischen Temperatur beobachteten Gefüge.

Liegt die Kennlinie  $\mathfrak{R}_3$  in Abb. 24 weit nach links, schneidet sie z. B. bei  $E$ , so ist die Menge des Eutektikums gleich Null, da  $EJ = 0$  ist. Die Legierung besteht nur aus erstlichen  $\alpha$ -Kristallen ebenso wie die Legierungen, deren Kennlinie links von  $E$  liegt. Alle Legierungen, deren Gehalt an Stoff  $B$  kleiner ist, als der Abszisse von  $E$  entspricht, bestehen nur aus  $\alpha$ -Kristallen. Übersteigt der Gehalt der Legierung an Stoff  $B$  diesen Grenzbetrag, so tritt Eutektikum neben den erstlichen  $\alpha$ -Kristallen auf. Die Menge des Eutektikums ist um so größer, je mehr sich die Kennlinie  $\mathfrak{R}_3$  dem Punkte  $C$  nähert. Die eutektische Legierung, deren Kennlinie durch  $C$  geht, besteht nur aus Eutektikum, denn für diese Legierung ist  $JC$ , also auch der Gehalt an erstlichen  $\alpha$ -Kristallen, Null. Geht die Kennlinie rechts von  $C$  vorbei, wie  $\mathfrak{R}_4$  in Abb. 25, so schneidet sie das Feld  $BCD$ , das flüssiger Phase und  $\beta$ -Kristallen entspricht. Hier scheiden sich erstlich  $\beta$ -Kristalle ab, die dann von dem zweitlich ausgeschiedenen Eutektikum umhüllt werden. Die Menge der erstlichen  $\beta$ -Kristalle wächst, die des Eutektikums nimmt ab, jemeher die Kennlinie nach rechts rückt und sich dem Punkte  $D$  nähert. Geht sie durch letzteren, so ist die Menge des Eutektikums Null; die Legierung besteht

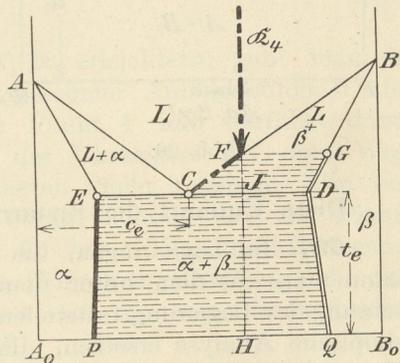


Abb. 25.

unterhalb  $t_e$  nur aus  $\beta$ -Kristallen. Dasselbe ist der Fall, wenn die Kennlinie rechts von  $D$  liegt.

Wir nennen solche Legierungen, deren Kennlinie links vom eutektischen Punkt liegt, untereutektische, und solche, bei denen die Kennlinie rechts vom eutektischen Punkt vorbeigeht, übereutektische Legierungen.

Wir gelangen somit für den Gefügebau der Legierungen dicht unterhalb  $t_e$  zu folgender Übersicht:

Untereutektisch . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gehalt an Stoff } B \text{ kleiner, als Abszisse von } E. \\ \text{Gehalt an Stoff } B \text{ größer als Abszisse von } E, \text{ kleiner als die von } C. \end{array} \right.$	Nur $\alpha$ -Kristalle.
		$\alpha$ -Kristalle in Eutektikum. Die Menge des letzteren wächst mit dem Gehalt der Legierung an Stoff $B$ .
Eutektisch . . . . .	Gehalt an Stoff $B$ gleich der Abszisse von $C$ .	Nur Eutektikum.
Übereutektisch . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gehalt an Stoff } B \text{ größer als Abszisse von } C, \text{ kleiner als die von } D. \\ \text{Gehalt an Stoff } B \text{ größer als Abszisse von } D. \end{array} \right.$	$\beta$ -Kristalle in Eutektikum. Die Menge des letzteren wächst mit abnehmendem Gehalt der Legierung an Stoff $B$ .
		Nur $\beta$ -Kristalle.

58. Ein besonderer Fall der Erstarrungsart  $Aa2\gamma$  ist der, daß die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  im festen Zustand gar keine Löslichkeit besitzen. Dann erstreckt sich die Lücke in der Mischkristallreihe über die ganze Legierungsreihe. Die Punkte

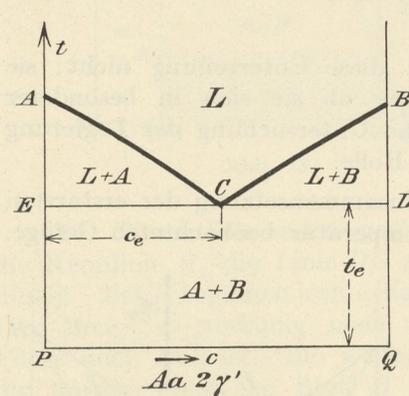


Abb. 26.

$P$  und  $Q$  fallen zusammen mit den Punkten  $A_0$  und  $B_0$ , wie in Abb. 26 angedeutet. Die Punkte  $E$  und  $D$  fallen dann in die beiden Ordinaten am Anfang und am Ende des  $c, t$ -Bildes. An Stelle der  $\alpha$ -Kristalle treten Kristalle des reinen Stoffes  $A$ , und an Stelle der  $\beta$ -Kristalle tritt der reine Stoff  $B$ .

Der Fall vollkommener Unlöslichkeit der beiden Stoffe  $A$  und  $B$  im festen Zustand wird verhältnismäßig selten sein. Geringe Löslichkeit wird meist bestehen. Dagegen sind die Fälle sehr häufig, daß die Punkte  $E$  und  $D$  sich den Endordinaten so weit nähern, daß man für die meisten Zwecke mit genügender Genauigkeit vollkommene Unlöslichkeit annehmen darf.

Diese Unterart der Erstarrungsart  $Aa2\gamma$  soll bezeichnet werden mit  $Aa2\gamma'$ .

59. Bei Legierungen, die nach  $Aa2\gamma'$  zum wenigsten angenähert erstarren, kann man aus dem unter dem Mikroskop beobachteten Gefüge die Zusammensetzung der Legierung feststellen und so die chemische Analyse durch eine mikroskopische Analyse ersetzen, die in vielen Fällen sehr wertvolle Dienste leistet. Namentlich ist sie dann unersetzlich, wenn die Legierung an verschiedenen Stellen verschieden zusammengesetzt ist. Die chemische Analyse kann dann nur die Pauschalzusammensetzung geben. Die mikroskopische Analyse gibt dagegen über die Zusammensetzung an den verschiedenen Stellen Aufschluß.

Die Abb. 27 stellt einen Schnitt durch eine Legierung dar, deren unter dem Mikroskop beobachtetes Gefüge aus Kristallen des reinen Stoffes  $A$  und aus dem schraffiert gezeichneten Eutektikum besteht. Die Abbildung ist nur schematisch; es sind nur wenige Inseln des Eutektikums dargestellt. Mit Hilfe des Planimeters kann man die Fläche des Eutektikums  $F_e$  und die Gesamtfläche von Kristallen  $A$

+ Eutektikum, die  $F_s$  sein möge, messen. Aus dem durch den Versuch festgestellten *c, t*-Bild der Legierung kann man den Gehalt  $c_e$  des Eutektikums an Stoff *B* entnehmen. Man denke sich aus der Legierung einen Zylinder von der Höhe  $h$  und dem Querschnitt  $F_s$  herausgeschnitten. Den Zylinder denke man sich in unendlich viele sehr dünne Querschnitte zerlegt. Wenn das Gefüge der Legierung einigermaßen gleichmäßig ist, so erhält man bei der mikroskopischen Untersuchung verschiedener Querschnitte nahezu dasselbe Verhältnis zwischen  $F_e$  und  $F_s$ . Wir nehmen aus den Beobachtungen den Mittelwert dieses Verhältnisses. Da in jedem von den unendlich vielen gedachten Querschnitten der Wert  $F_e$  gleich dem gefundenen Mittelwert gedacht werden kann, so erhält man das Volumen des Eutektikums  $F_e \cdot h$  und das Volumen der Kristalle  $A$  zu  $(F_s - F_e) \cdot h$ . Das spezifische Gewicht der Kristalle  $A$  sei  $s_a$ , das des Eutektikums  $s_e$ . Dann ist das Gewicht des Eutektikums  $F_e h s_e$ . Darin sind  $c_e$  Hundertteile des Stoffes *B* enthalten; mithin ist das Gewicht des Stoffes *B* im Eutektikum  $F_e h s_e \cdot c_e / 100$ . Das Gewicht des ganzen Zylinders der Legierung ist  $F_e h s_e + (F_s - F_e) h s_a$ . Daraus ergibt sich der gesuchte Gehalt  $x$  der Legierung an Stoff *B* wie folgt:

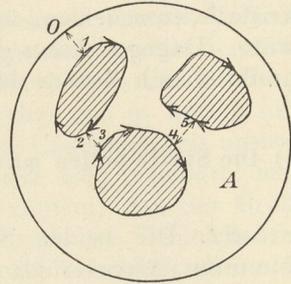


Abb. 27.

$$x : 100 = \frac{F_e h s_e \cdot c_e}{100} : [F_e (s_e - s_a) + F_s \cdot s_a] h,$$

also

$$x = \frac{s_e \cdot c_e}{s_e - s_a + \frac{F_s}{F_e} s_a} \dots \dots \dots (2)$$

Alle Größen rechts sind durch den Versuch feststellbar. Die Größen  $F_e$  und  $F_s$  müssen jedesmal neu bestimmt werden. Die übrigen Größen werden für die betreffende Legierungsreihe ein für allemal festgelegt.

Ist der Unterschied in den spezifischen Gewichten zu vernachlässigen, so erhält man die einfache Beziehung

$$x = \frac{c_e \cdot F_e}{F_s} \dots \dots \dots (3)$$

Um die planimetrische Messung der Fläche  $F_e$  zu erleichtern, geht man so vor, wie es in Abb. 27 angedeutet ist. Von irgendeinem Anfangspunkt 0 aus geht man mit der Planimeterspitze nach einem Punkt 1 und umfährt dann die schraffierten Inseln immer in der Richtung des Uhrzeigers auf dem Weg 1 2 3 4 5 5 4 3 2 1 0, so wie es die eingezeichneten Pfeile angeben. Die beschriebene Fläche ist dann  $F_e$ . Man muß aber darauf achten, daß die Planimeterspitze auf den Verbindungsstrecken 01, 23, 45 beim Hin- und Rückgang möglichst genau verbleibt; denn wenn auf dem Hinweg eine andere Bahn beschrieben wird wie auf dem Rückweg, so addieren sich die von diesen beiden Bahnen eingeschlossenen Flächen zu der Fläche  $F_e$ .

Das Verfahren der Ausmessung zum Zweck der Analyse hat bereits gute Dienste geleistet bei der Bestimmung des Gehaltes an Kupferoxydul in Kupfer, ferner auch bei der Bestimmung des örtlichen Kohlenstoffgehaltes in Eisen-Kohlenstofflegierungen. (II. B. 16.)

**60.** Die Erniedrigung des Erstarrungspunktes eines Stoffes durch Zusatz eines zweiten Stoffes ist die Regel, wenn die Stoffe im festen Aggregatzustand nicht mischbar sind. Steigerung des Erstarrungspunktes ist nur möglich, wenn die beiden Stoffe Mischkristalle bilden können (van't Hoff:  $L_1 14$ . — Bodländer:  $L_1 15$ ). Danach ist es wohl möglich, daß die Lücke in der Reihe der

Mischkristalle bei Erstarrungsart  $Aa2\gamma$  sich über die ganze Legierungsreihe erstrecken kann, wie bei der Erstarrungsart  $Aa2\gamma'$ . Nicht möglich ist dies aber bei der Erstarrungsart  $Aa2\alpha$ . Auf der Seite des Stoffes, dessen Erstarrungstemperatur durch Zusatz des anderen erhöht wird, kann die Lücke der Mischkristalle nicht bis an die Endordinate herankommen. Dort müssen sich Mischkristalle ausscheiden, weil sonst die Erhöhung des Erstarrungspunktes nicht möglich wäre. Dagegen kann die Lücke bis zu dem Stoff herangehen, dessen Erstarrungspunkt durch Zusatz des anderen erniedrigt wird.

**b) Die Stoffe bilden miteinander chemische Verbindungen; sie erleiden nach erfolgter Erstarrung keine Umwandlungen.**

**61.** Die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  sollen chemische Verbindungen nach bestimmten Atomverhältnissen miteinander eingehen. Die allgemeine Formel der chemischen Verbindungen sei  $A_mB_n$ , worin  $A$  und  $B$  die Atomgewichte,  $m$  und  $n$  ganze Zahlen bedeuten. Wir wollen die verschiedenen möglichen Verbindungen mit  $V_1, V_2, V_3, \dots$  bezeichnen, wobei der Verbindung  $V_1$  mit dem Anzeiger 1 das kleinste Verhältnis  $n/m$  entspricht.

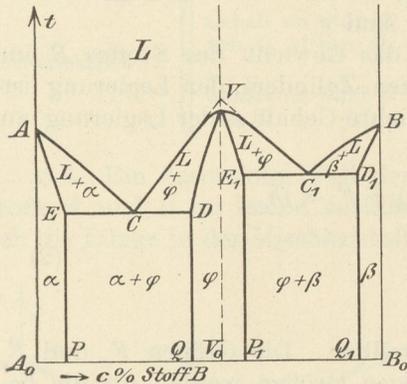


Abb. 28.

Es können dann zwischen  $A$  und  $V_1, V_1$  und  $V_2, V_2$  und  $V_3, \dots V_n$  und  $B$  sämtliche bisher unter  $Aa$  besprochenen Erstarrungsarten auftreten. Wir brauchen die  $c, t$ -Bilder für die Zweistoffsysteme  $AV_1, V_1V_2, \dots V_nB$  nur aneinanderzureihen.

Als einfachster Fall sei das in Abb. 28 gegebene Beispiel kurz besprochen. Die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  bilden nur eine Verbindung  $V$ .

Die beiden Zweistoffsysteme  $A$  und  $V$  einerseits und  $V$  und  $B$  andererseits sollen beide nach Art  $Aa2\gamma$  erstarren. Es ergeben sich dann folgende Felder:

Feld oberhalb $ACVC_1B$ :	Homogene flüssige Legierungen	1 Phase $L$
„ $ACE$ :	Flüssige Phase $L$ neben festen Mischkristallen $\alpha$	2 Phasen $L + \alpha$
„ $VCD$ :	Flüssige Phase $L$ neben festen Mischkristallen $\varphi$	2 Phasen $L + \varphi$
„ $VC_1E_1$ :	Flüssige Phase $L$ neben festen Mischkristallen $\varphi$	2 Phasen $L + \varphi$
„ $BC_1D_1$ :	Flüssige Phase $L$ neben festen Mischkristallen $\beta$	2 Phasen $L + \beta$
„ $AEPA_0$ :	Mischkristalle $\alpha$	1 Phase $\alpha$
„ $VDQP_1E_1$ :	Mischkristalle $\varphi$	1 Phase $\varphi$
„ $BD_1Q_1B_0$ :	Mischkristalle $\beta$	1 Phase $\beta$
„ $EDQP$ :	$\alpha$ - und $\varphi$ -Mischkristalle	2 Phasen $\alpha + \varphi$
„ $E_1D_1Q_1P_1$ :	$\varphi$ - und $\beta$ -Mischkristalle	2 Phasen $\varphi + \beta$ .

In der Legierungsreihe treten zwei verschiedene Eutektika  $C$  und  $C_1$  auf. Sonst ist nichts Neues zu erwähnen. Der Leser wird sich die Verhältnisse bei der Erstarrung und weiteren Abkühlung auf Grund des früher Gesagten selbst entwickeln können.

**62.** Zu bemerken ist, daß bei Gegenwart einer Verbindung  $V$  und bei Zugrundelegung der Erstarrungsarten wie in Abb. 28 das in dieser Abbildung gegebene

*c,t*-Bild notwendigerweise entstehen muß. Dagegen ist rückwärts aus der Gestalt eines *c,t*-Bildes wie in Abb. 28 nicht mit Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß zwischen den Stoffen *A* und *B* eine chemische Verbindung *V* besteht. Das *c,t*-Bild in Abb. 28 ließe sich auch ohne Annahme der chemischen Verbindung damit erklären, daß die Mischkristallreihe zwischen den Stoffen *A* und *B* zwei Lücken *EDQP* und *E<sub>1</sub>D<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>P<sub>1</sub>* hat. Als Entscheidungsmerkmal könnte geltend gemacht werden, daß chemische Verbindung *V* notwendigerweise vorhanden sein muß, wenn die Abszisse des Punktes *V* auf ein Gewichtsverhältnis der Stoffe *A* und *B* in Vielfachen der Atomgewichte, also auf ganze Zahlen von *m* und *n* hinweist. Allein dieses Entscheidungsmerkmal ist angesichts der Ungenauigkeit unserer Verfahren bei der Aufnahme des *c,t*-Bildes durch den Versuch sehr unscharf; man wird immer ein ganzzahliges Verhältnis *m:n* ausrechnen können, das der Größe der durch den Versuch festgestellten Abszisse von *V* innerhalb der Fehlergrenzen der Versuchsausführung entspricht. Nur wenn das Feld der Mischkristalle  $\varphi$  in Abb. 28 wegfällt, also die Punkte *D* und *E<sub>1</sub>* auf die Ordinate *VV<sub>0</sub>* fallen, läßt sich mit Sicherheit schließen, daß die Verbindung *V* besteht. Hier berühren sich die Lücken *EDQP* und *E<sub>1</sub>D<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>P<sub>1</sub>* längs der Senkrechten *VV<sub>0</sub>* unmittelbar. Links von dieser Senkrechten bestehen Mischkristalle  $\alpha$  neben Kristallen eines zweiten Körpers; rechts dagegen tritt neben diesen letzteren Kristallen eine neue Art von Mischkristallen, nämlich  $\beta$  auf. Das läßt sich nicht mehr durch die Annahme von Mischkristallen *V*, sondern nur durch Annahme der chemischen Verbindung *V* ungezwungen erklären.

Der Rückschluß auf Vorhandensein chemischer Verbindungen in Zweistofflegierungen aus der Beschaffenheit des *c,t*-Bildes bietet öfter ähnliche Schwierigkeiten, wie sie soeben erwähnt wurden. Glücklicherweise spielt die Frage, ob tatsächlich chemische Verbindung oder nur ein Mischkristall von besonderen Eigenschaften vorliegt, für die Kenntnis unserer Legierungen keine wesentliche Rolle. Die betreffende Legierung wird uns ihrer besonderen Eigenschaften wegen, die sich bereits im *c,t*-Bild ausprägen, interessieren, gleichgültig ob sie einer chemischen Verbindung oder einem Mischkristall entspricht. Auch für die Beurteilung der Vorgänge während der Erstarrung und Abkühlung ist die Frage ohne Belang. Wir werden daher im folgenden Verzicht darauf leisten, alle die Merkmale im *c,t*-Bild zu behandeln, die auf die Gegenwart von Verbindungen mit größerer oder geringerer Sicherheit schließen lassen.

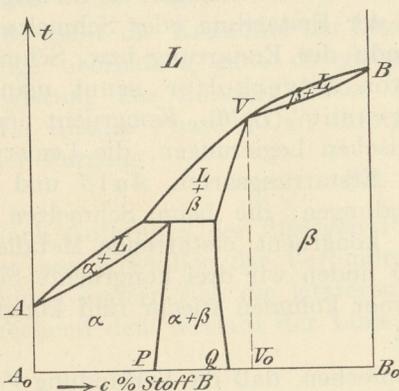


Abb. 29.

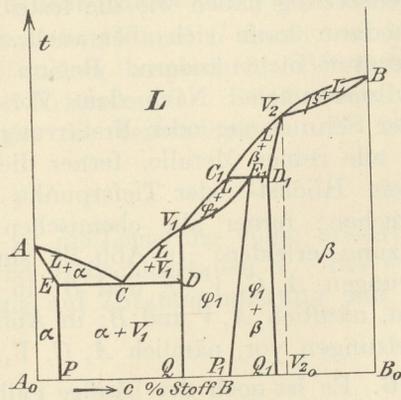


Abb. 30.

63. Einige andere mögliche Kombinationen von *c,t*-Bildern sind in den Abb. 29 und 30 dargestellt. In Abb. 29 sind folgende Erstarrungsarten aneinandergereiht: Zweistoffsystem  $A + V$  mit Erstarrungsart  $Aa2\alpha$  und  $V + B$  mit Erstarrungsart

*Aa1α*. Die miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen sind in Abb. 29 in die verschiedenen Felder eingetragen. In Abb. 30 ist ein Beispiel mit zwei Verbindungen  $V_1$  und  $V_2$  angeführt. Als Erstarrungsarten sind folgende gewählt: Zwischen  $A$  und  $V_1$  Art *Aa2γ*, zwischen  $V_1$  und  $V_2$  Art *Aa2α* und schließlich zwischen  $V_2$  und  $B$  Art *Aa1α*. Es bestehen dann folgende Felder für die Gleichgewichtsverhältnisse:

Feld oberhalb $ACV_1C_1V_2B$ :	Flüssige Phase $L$ .
„ $ACE$ :	$L + \alpha$ -Mischkristalle.
„ $V_1CD$ :	$L + V_1$ -Kristalle.
„ $V_1C_1E_1$ :	$L + \varphi_1$ -Mischkristalle.
„ $V_2C_1D_1$ :	$L + \beta$ -Mischkristalle.
„ $V_2B$ :	$L + \beta$ -Mischkristalle.
„ $AEP A_0$ :	$\alpha$ -Mischkristalle.
„ $V_1E_1P_1Q$ :	$\varphi_1$ -Mischkristalle.
„ $D_1V_2BB_0Q_1$ :	$\beta$ -Mischkristalle.
„ $EDQP$ :	$\alpha$ -Mischkristalle + Kristalle $V_1$ .
„ $D_1E_1P_1Q_1$ :	$\varphi_1 + \beta$ -Mischkristalle.

**64.** Zu bemerken ist, daß in Fällen wie in Abb. 28 die höchste Stelle des  $c, t$ -Bildes bei  $V$  auf Grund der durch die Versuche gewonnenen Zahlenwerte stets abgerundet erscheint, während man doch erwarten sollte, daß die beiden Linien  $CV$  und  $VC_1$  sich in einem Punkte schneiden, also im  $c, t$ -Bild eine Spitze erzeugen. Der Grund hierfür liegt darin, daß die geschmolzene Legierung  $V$  beim Schmelzpunkt außer den Molekülen  $A_m B_n = V$  auch noch einfache Moleküle  $A$  und  $B$  enthält. Zwischen diesen Molekülarten muß in der flüssigen Legierung ein bestimmtes Gleichgewicht bestehen. Durch den Versuch kann somit auch nicht der Erstarrungspunkt der reinen Verbindung  $V$  ermittelt werden, sondern nur der einer Legierung, die in Wirklichkeit eine Dreistofflegierung ist und die wegen der Erniedrigung des Erstarrungspunktes durch die Gegenwart der Stoffe  $A$  und  $B$  bei etwas tieferer Temperatur erstarrt, als die reine Verbindung  $V$ .

**65.** Bei den bisherigen Beispielen war vorausgesetzt, daß die Verbindungen  $V_1, V_2, \dots$  unzersetzt in den flüssigen Zustand übergeführt werden können. Dann muß während der Schmelzung oder Erstarrung die flüssige Phase dieselbe Zusammensetzung haben wie die feste Phase, die mit der flüssigen im Gleichgewicht steht; dann kann sich aber auch während der Erstarrung oder Schmelzung die Temperatur nicht ändern. Beginn und Ende der Erstarrung bzw. Schmelzung fallen zusammen. Nach dem Vorschlag von Meyerhoffer nennt man diese Art der Schmelzung oder Erstarrung „kongruent“ ( $L_1 16$ ). Kongruent erstarren somit alle reinen Metalle, ferner die eutektischen Legierungen, die Legierungen, die dem Höchst- oder Tiefstpunkt in den Erstarrungsarten *Aa1β* und *Aa1γ* entsprechen; ferner alle chemischen Verbindungen, die beim Schmelzen keine Zersetzung erleiden. In Abb. 28 sind fünf kongruent erstarrende Metalle bzw. Legierungen  $A, C, V, C_1$  und  $B$ ; in Abb. 29 finden wir drei kongruente Schmelzungen, nämlich  $A, V$  und  $B$ ; in Abb. 30 ferner kommen wieder fünf kongruente Schmelzungen vor, nämlich  $A, C, V_1, V_2, B$ .

**66.** Es ist noch der häufige Fall zu besprechen, daß die Verbindung  $V$  nicht kongruent schmilzt, sondern vor dem Übergang in den völlig flüssigen Zustand in eine flüssige und eine feste Phase zerfällt. Die Verbindung kann dann nur bis zu einer Höchsttemperatur  $t_u$  bestehen. Bei  $t_u$  vollzieht sich die genannte Zersetzung. In Abb. 31 ist ein solcher Fall dargestellt. Die der Senkrechten  $VQ$  entsprechende Verbindung  $V$  zerfällt bei  $t_u$  in die Mischkristalle  $G$  und die

flüssige Phase *F*. Bei der Temperatur  $t_u$  müssen sonach drei Phasen: unzersetzte Verbindung *V*, Mischkristalle *G* und flüssige Phase *F* im Gleichgewicht stehen. Bei Zweistoffsystemen ist dann keine Veränderliche mehr verfügbar. Das Gleichgewicht ist nur bei einer einzigen Temperatur  $t_u$  und zwischen drei Phasen von genau festgelegter Zusammensetzung möglich. Die letztere entspreche beispielsweise den drei Punkten *F*, *V*, *G* in Abb. 31. Bei der Wärmezufuhr muß von den drei Phasen die Phase *V* verschwinden. Die Temperatur bleibt unverändert bis zum völligen Aufbrauch von *V*. Erst dann kann die Temperatur weiter steigen. Bei der Abkühlung verschwindet bei derselben Temperatur eine von den beiden Phasen *F* und *G* und an ihre Stelle tritt die Phase *V*.

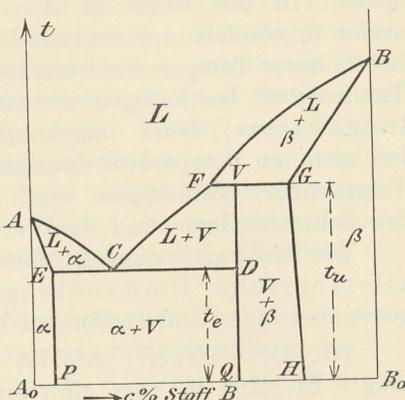


Abb. 31.

**67.** Eine Legierung, deren Kennlinie zwischen *F* und *V* hindurchgeht, ist oberhalb des Schnittpunktes der Kennlinie mit der Linie *BF* homogen flüssig. Beim Eintritt der Kennlinie in das Gebiet *BF* scheiden sich aus der flüssigen Legierung  $\beta$ -Kristalle entsprechend Punkten der Linie *BG* aus. Bei Abkühlung bis zur Temperatur  $t_u$  hat die flüssige Phase die Zusammensetzung *F*, die feste die Zusammensetzung *G* angenommen. Bei unveränderlicher Temperatur verschwindet hier die feste Phase *G* und an ihre Stelle tritt die neue Phase *V*. Es vollzieht sich sonach der Vorgang



Wenn der letzte Rest von *G* verschwunden ist, sinkt die Temperatur weiter. Die flüssige Phase ändert sich entsprechend dem Verlauf der Phasenlinie *FC*, die feste Phase, die Verbindung *V*, ändert sich entsprechend dem Verlauf der Senkrechten *VQ* nicht in ihrer Zusammensetzung. Bei der Temperatur  $t_e$  hat die flüssige Phase die eutektische Zusammensetzung *C*. Die feste Phase entspricht bei dieser Temperatur dem Punkt *D*. Unter gleichbleibender Temperatur vollzieht sich die Erstarrung der eutektischen Flüssigkeit *C* zu dem eutektischen Gemenge aus  $\alpha$ -Kristallen *E* und Kristallen der Verbindung *D* = *V*. Die oberhalb  $t_e$  erstlich ausgeschiedenen *V*-Kristalle sind in dem Eutektikum eingebettet.

**68.** Geht die Kennlinie der Legierung zwischen *V* und *G* durch, so sind die Vorgänge oberhalb  $t_u$  ganz die gleichen wie soeben besprochen. Bei  $t_u$  besteht die Legierung aus flüssiger Phase *F* und  $\beta$ -Kristallen *G*. Bei  $t_u$  verschwindet nun die flüssige Phase *F*; an ihre Stelle tritt die Verbindung *V*. Es vollzieht sich der Vorgang



Nach Aufbrauch der flüssigen Phase *F* ist die Legierung völlig erstarrt. Sie besteht aus Kristallen der Verbindung *V* und  $\beta$ -Mischkristallen *G*. Bei weiterer Abkühlung ändern sich die letzteren in bezug auf Zusammensetzung und Menge entsprechend dem Verlauf der Linie *GH*.

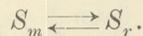
c) Innerhalb der erstarrten oder teilweise erstarrten Legierung vollziehen sich Umwandlungen.

**69.** Man erleichtert sich die Vorstellung, wenn man annimmt, daß manche Stoffe nicht nur in einem einzigen festen Aggregatzustand, sondern in mehreren festen Aggregatzuständen vorkommen können. Die Übergänge aus einem festen

Aggregatzustand in einen anderen vollziehen sich unter ähnlichen Erscheinungen, wie die Übergänge aus dem flüssigen Zustand in den festen und umgekehrt. Man spricht in der Regel nicht vom Übergang aus einem festen Zustand in den anderen, sondern spricht von Umwandlungen (5). Die Umwandlung aus einem bei höherer Temperatur bestehenden festen Aggregatzustand in einen bei niedriger Temperatur beständigen ist verbunden mit Freiwerden von Wärme (Umwandlungswärme); beim umgekehrten Vorgang, also bei der Umwandlung aus einem bei niedriger Temperatur beständigen festen Aggregatzustand in einen bei höherer Temperatur beständigen wird Wärme gebunden. Die Umwandlungswärme ist der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme analog.

Die Umwandlungen in chemischen Elementen haben den besonderen Namen allotropische Umwandlungen erhalten. Ein grundsätzlicher Unterschied gegenüber den Umwandlungen in anderen festen Körpern besteht nicht.

70. Der Schwefel erleidet unterhalb des Erstarrungspunktes eine Umwandlung. Er tritt in zwei allotropen Formen auf, als monokliner und als rhombischer Schwefel. Den ersteren wollen wir mit  $S_m$ , den letzteren mit  $S_r$  bezeichnen. Die Umwandlung vollzieht sich bei  $+95\text{ C}^\circ$ . Oberhalb dieser Umwandlungstemperatur ist  $S_m$ , unterhalb derselben  $S_r$  beständig. Erhitzt man  $S_r$  langsam, so erfolgt bei  $+95\text{ C}^\circ$  die Umwandlung in  $S_m$  unter Wärmebindung. Es vollzieht sich der Vorgang  $S_r \rightarrow S_m$ . Der Vorgang ist umkehrbar. Bei genügend langsamer Abkühlung von Temperaturen oberhalb  $95\text{ C}^\circ$  kann man bei der Umwandlungstemperatur  $95\text{ C}^\circ$  den umgekehrten Vorgang  $S_m \rightarrow S_r$  unter Freiwerden der Umwandlungswärme erzielen. Man schreibt solche umkehrbare Vorgänge



Die beiden Pfeile sollen bedeuten, daß die Gleichung von links nach rechts und umgekehrt gelesen werden kann.

Zu bemerken ist, daß Umwandlungen im festen Zustand vielfach mit geringerer Geschwindigkeit vor sich gehen, als Übergänge aus dem flüssigen Zustand in den festen und umgekehrt. Die Umwandlung  $S_m \rightarrow S_r$  kann leicht ausbleiben, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit durch den Umwandlungspunkt zu groß ist. Es ist dann möglich, den  $S_m$  bis zu gewöhnlicher Zimmerwärme abzukühlen, ohne daß die Umwandlung eintritt. Nach einiger Zeit vollzieht sich dann die Umwandlung nachträglich unter Wärmeentwicklung. Dies darf nicht überraschen. Wir haben es hier mit Vorgängen in festen Stoffen zu tun, bei denen die Beweglichkeit der einzelnen Teilchen wesentlich geringer ist, als bei Flüssigkeiten und beim Übergang aus dem flüssigen Zustand in den festen. Wir werden aber später sehen, daß ähnliche Verzögerungen auch bei der Erstarrung eintreten können (131).

71. Es gibt aber auch Fälle, in denen sich die Umwandlungen mit sehr großer Geschwindigkeit, ohne Neigung zur Verzögerung, abspielen. Ein Beispiel hierfür sind die beiden allotropischen Umwandlungen des Eisens bei  $900\text{ C}^\circ$  und bei  $790\text{ C}^\circ$ . Man bezeichnet hier die verschiedenen festen Aggregatzustände des Eisens mit griechischen Buchstaben und nennt nach Osmond, dem Entdecker der Allotropie des Eisens, die oberhalb  $900\text{ C}^\circ$  beständige Form  $\gamma$ -Eisen, die zwischen  $900$  und  $790\text{ C}^\circ$  beständige  $\beta$ -Eisen und schließlich die unterhalb  $790\text{ C}^\circ$  beständige  $\alpha$ -Eisen. Die Umwandlungen vollziehen sich rasch und ohne Verzögerungen. Bei  $900\text{ C}^\circ$  geschieht die Umwandlung  $\gamma \rightleftharpoons \beta$ , und bei  $790\text{ C}^\circ$  die Umwandlung  $\beta \rightleftharpoons \alpha$ . Der obere Pfeil bezieht sich auf die Abkühlung, der untere auf die Erhitzung (85).

Die fortschreitende Forschung hat gezeigt, daß das Auftreten fester Stoffe in mehreren festen Aggregatzuständen (die Erscheinung der Polymorphie) durchaus keine Seltenheit ist, wie man früher glaubte.

72. Im folgenden sollen die verschiedenen festen Aggregatzustände mit den Zahlen 0, I, II... bezeichnet werden. Die höhere Zahl entspricht immer dem bei höherer Temperatur beständigen festen Zustand. Die einzelnen festen Phasen erhalten die Zahlen 0, 1, 2 als Anzeiger, wobei der Anzeiger 0 in der Regel weggelassen wird. Kommt also der Stoff *A* in mehreren festen Aggregatzuständen vor, so werden sie bezeichnet mit *A*, *A'*, *A''*... Hierbei entspricht *A* dem festen Aggregatzustand 0, *A'* dem festen Aggregatzustand I usw. Treten auch Mischkristalle  $\alpha$ ,  $\beta$ ... in den verschiedenen festen Aggregatzuständen auf, so werden sie bezeichnet mit  $\alpha$  und  $\beta$  (fester Aggregatzustand 0),  $\alpha'$  und  $\beta'$  (fester Aggregatzustand I) usw. Kommen auch Verbindungen  $V_1, V_2$ ... in mehreren festen Aggregatzuständen vor, so erhalten sie die Bezeichnungen  $V_1, V_2$  (Zustand 0),  $V_1', V_2'$  (Zustand I) usw.

In den folgenden Abschnitten werden meist Fälle behandelt, bei denen nur zwei feste Zustände 0 und I vorkommen, wo also nur eine Umwandlung durchgemacht wird. Bei mehr als einer Umwandlung wird die Zahl der verschiedenen möglichen *c,t*-Bilder sehr groß. Beherrscht man aber einmal die Grundlagen der Phasenlehre, so kann man sich in diese verwickelteren Fälle verhältnismäßig leicht hineinendenken.

1. Die Legierungen erstarren zunächst im festen Zustand I, der dann unterhalb der Erstarrung in den festen Zustand 0 übergeht.

a) Die beiden Stoffe *A* und *B* besitzen sowohl im festen Zustand I wie auch im festen Zustand 0 völlige Mischbarkeit.

73. Laut den in der Überschrift gemachten Voraussetzungen muß die Erstarrung aus dem flüssigen Zustand in den festen Zustand I nach einer der Erstarrungsarten *Aa1 $\alpha$* , *Aa1 $\beta$*  oder *Aa1 $\gamma$*  vor sich gehen. Wir werden nur die Erstarrungsart *Aa1 $\alpha$*  betrachten, weil die Übertragung der Verhältnisse auf die beiden anderen Erstarrungsarten keine Schwierigkeiten bietet. Das Ergebnis der Erstarrung sind homogene Mischkristalle *M'*.

Diese sollen in den festen Aggregatzustand 0 übergehen, wobei wieder laut Überschrift festgesetzt ist, daß auch in diesem Aggregatzustand homogene Mischkristalle *M* gebildet werden. Wir benutzen nun die Analogie zwischen dem Übergang aus dem flüssigen Zustand in den festen Zustand I mit dem Übergang aus dem homogenen festen Zustand *M'* in den ebenfalls homogenen Zustand *M*. Wir brauchen nur statt der flüssigen Lösungen *L* die festen Lösungen *M'*, und statt der festen Lösungen *M'* die festen Lösungen *M* zu setzen. Dann müssen die *c,t*-Bilder für die Umwandlung der Zustände I in die Zustände 0 dieselbe allgemeine Form haben wie die

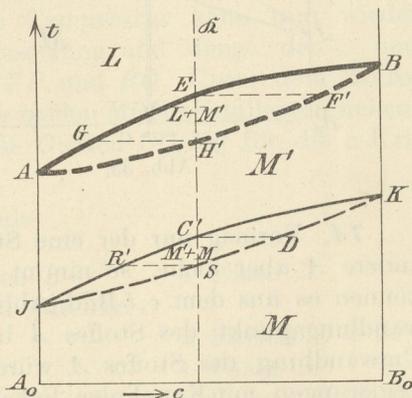


Abb. 32.

*c,t*-Bilder *Aa1 $\alpha$* , *Aa1 $\beta$*  oder *Aa1 $\gamma$* . Wir wollen nur das erstere wählen. Es ergibt sich dann das vollständige *c,t*-Bild (Abb. 32). Bei den reinen Stoffen *A* und *B* ist der Vorgang einfach. Stoff *A* erstarrt zunächst bei der durch die Ordinate des Punktes *A* gegebenen Temperatur zu Kristallen *A'*. Diese bleiben bestehen bis zum Umwandlungspunkt *J*. Dort vollzieht sich die Umwandlung kongruent (65) zu Kristallen *A*, die bei weiterer Abkühlung unverändert bleiben. Im Punkt *J* vollzieht sich die Umwandlung *A' → A*. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim reinen Stoff *B*, der zu *B'* erstarrt und bei *K* die Umwandlung *B' → B* erleidet.

Der Gang der Abkühlung einer Legierung  $\mathfrak{Q}$  ist in Abb. 33 schematisch dargestellt. Bis zum Punkt  $E$  ist die Legierung homogen flüssig. Innerhalb des Erstarrungsintervalles  $EH'$  zerfällt die Legierung in zwei beigeordnete Phasen, die in der Abbildung durch dünne gestrichelte Linien verbunden sind. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $L$  ändert sich in bekannter Weise nach  $EG$ , die der festen Mischkristalle  $M'$  nach der Phasenlinie  $F'H'$ . Bei  $H'$  ist die Legierung erstarrt zu homogenen Mischkristallen  $M'$ . Sie bleibt homogen bis zum Punkt  $C'$ , wo die Kennlinie die Kurve für den Beginn der Umwandlung  $JC'K$  schneidet. Wiederum findet Zerfall in zwei Phasen statt, in feste Mischkristalle  $M'$  und feste Mischkristalle  $M$ . Die Zusammensetzung der ersteren ändert sich nach der Phasenlinie  $C'R'$ , diejenige der letzteren mit der Phasenlinie  $DS$ . Bei der Abkühlung von  $C'$  nach  $S$  nimmt die Menge der Phase  $M'$  auf Null ab. Die Menge der festen Phase  $M$ , die bei der Temperatur  $C'$  zunächst Null war, nimmt hierbei zu, bis bei  $S$  die Legierung nur noch aus der festen Phase  $M$  besteht. Die Legierung ist wieder homogen geworden und bleibt es auch bei weiterer Abkühlung.

Die Linie  $JC'K$  gibt, wie wir bereits sahen, den Beginn, die Linie  $JSK$  das Ende der Umwandlung an. Kongruente Umwandlung machen nur die beiden reinen Stoffe  $A$  und  $B$  durch; alle anderen Legierungen wandeln sich inkongruent um, d. h. Beginn und Ende der Umwandlung fallen nicht zusammen.

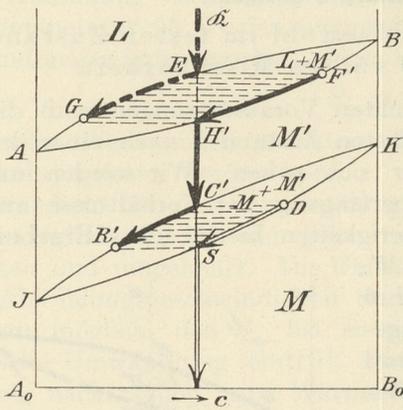


Abb. 33.

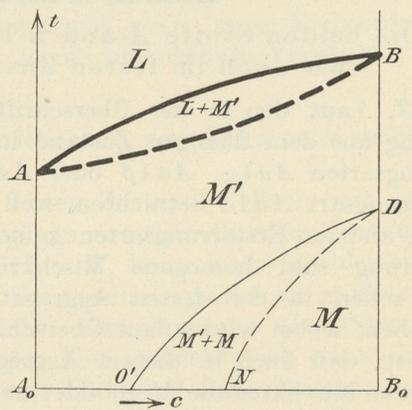


Abb. 34.

74. Vermag nur der eine Stoff, z. B.  $B$ , eine Umwandlung zu erleiden, der andere  $A$  aber nicht, so nimmt das  $c, t$ -Bild den Verlauf wie in Abb. 34. Wir können es aus dem  $c, t$ -Bild (Abb. 33) einfach dadurch ableiten, daß wir den Umwandlungspunkt des Stoffes  $A$  bei unendlich tiefer Temperatur annehmen. Die Umwandlung des Stoffes  $A$  würde dann als imaginär zu betrachten sein. Die Legierungen mit Kennlinien links von  $O'$  erleiden dann nach der Erstarrung keine Umwandlung. Alle anderen Legierungen treten unterhalb  $O'D$  in ein zweites Entmischungsgebiet ein, innerhalb dessen Gleichgewicht zwischen den beiden Kristallarten  $M'$  und  $M$  herrscht. Bei den Legierungen, deren Kennlinie zwischen  $O'$  und  $N$  fallen, bleibt die Entmischung auch bei gewöhnlichen Wärme-graden bestehen. Liegt die Kennlinie rechts von  $N$ , so wird die Entmischung bei den Punkten der Linie  $DN$  (Ende der Umwandlung) wieder aufgehoben. Die Legierungen sind im Zustand 0 wieder homogen.

$\beta$ ) Die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  besitzen im Zustand I völlige Mischbarkeit; im Zustande 0 dagegen besteht eine Lücke in der Reihe der Mischkristalle.

75. In diesem Falle haben wir die  $c, t$ -Bilder für die Erstarrung  $Aa1\alpha$ ,  $Aa1\beta$  oder  $Aa1\gamma$  mit den  $c, t$ -Bildern für die Umwandlung  $Aa2\alpha$  oder  $Aa2\gamma$  zu verknüpfen. Hierbei stellen die letzteren aber nicht den Übergang aus den flüssigen Phasen  $L$  in Mischkristalle, sondern den Übergang der homogenen festen Lösungen  $M'$  in den Zustand 0 dar. Als Beispiel soll der Fall Abb. 35 gewählt werden, bei dem die Erstarrungsart  $Aa1\alpha$  mit der Umwandlungsart  $Aa2\alpha$  verknüpft ist.

Verfolgen wir die Erstarrung und Abkühlung der Legierung  $\mathfrak{R}$  in Abb. 35. Zwischen  $C$  und  $F'$  findet die Erstarrung in der früher besprochenen Weise statt. Bei  $F'$  ist die Legierung zu homogenen Mischkristallen  $M'$  erstarrt und bleibt homogen bis zum Punkt  $G'$ , wo die Kennlinie die Linie für den Beginn der Umwandlung schneidet. Hier beginnen sich aus der festen Lösung  $M'$  Mischkristalle  $\beta$  von der Zusammensetzung  $H$  auszuschcheiden, wobei nach dem Hebelgesetz die Menge der letzteren vorläufig noch unendlich klein ist. Bei weiterer Abkühlung von  $G'$  nach  $S$  ändert sich die Zusammensetzung der festen Lösung  $M'$  nach der Linie  $G'N'$ , diejenige der Mischkristalle  $\beta$  nach  $HR$ . Bei der Temperatur  $t_u$  sind nebeneinander Mischkristalle  $M'$  von der Zusammensetzung  $N'$  und  $\beta$ -Kristalle von der Zusammensetzung  $R$  vorhanden. Neu hinzu tritt die dritte Phase  $F$  ( $\alpha$ -Mischkristalle). Bei weiterer Wärmeentziehung bleibt die Temperatur unverändert, bis die Mischkristalle  $N'$  aufgebraucht sind und nur noch die Phasen  $F$  ( $\alpha$ -Kristalle) und  $R$  ( $\beta$ -Kristalle) bestehen. Die Temperatur kann nun wieder sinken. Hierbei ändert sich nur die Zusammensetzung und Menge der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristalle entsprechend dem Verlauf der Linien  $FP$  und  $RQ$ . Unter dem Mikroskop beobachtet man dann bei Zimmerwärme diese beiden Mischkristallarten nebeneinander. Ihre Mengen sind bestimmt durch die Größen  $OQ/PQ$  für die  $\alpha$ -Kristalle, und  $OP/PQ$  für die  $\beta$ -Kristalle.

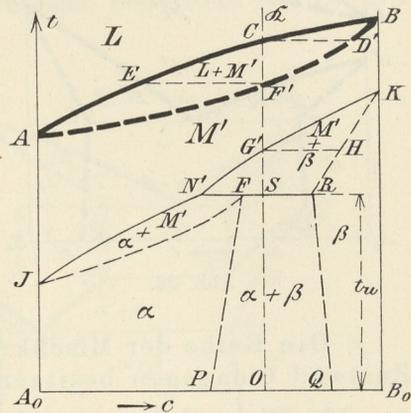


Abb. 35.

Die einzelnen Felder im  $c, t$ -Bild sind folgende:

Feld oberhalb $ACB$ :	Homogene flüssige Lösungen $L$	1 Phase $L$
„ $ACBF'A$ :	Flüssige Lösungen $L$ neben Mischkristallen $M'$	2 Phasen $L + M'$
„ $AF'BKN'J$ :	Mischkristalle $M'$	1 Phase $M'$
„ $N'KR$ :	Mischkristalle $M'$ neben Mischkristallen $\beta$	2 Phasen $M' + \beta$
„ $JN'F$ :	Mischkristalle $M'$ neben Mischkristallen $\alpha$	2 Phasen $M' + \alpha$
„ $JFPA_0$ :	Mischkristalle $\alpha$	1 Phase $\alpha$
„ $KRQB_0$ :	Mischkristalle $\beta$	1 Phase $\beta$
„ $FRQP$ :	Mischkristalle $\alpha$ neben Mischkristallen $\beta$	2 Phasen $\alpha + \beta$ .

76. In Abb. 36 ist die Erstarrungsart  $Aa1\alpha$  verknüpft mit der Umwandlungsart  $Aa2\gamma$ . Es wird dem Leser möglich sein, die Vorgänge selbst abzuleiten. Nach erfolgter Erstarrung treten dann bei  $t_e$  eutektische Vorgänge ein, so daß alle Legierungen, deren Kennlinien zwischen  $E$  und  $G$  liegen, nach Abkühlung

auf gewöhnliche Temperatur aus  $\alpha$ -Kristallen in eutektischer Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristallen, oder aus eutektischer Mischung allein, oder aus  $\beta$ -Kristallen in eutektischer Mischung bestehen.

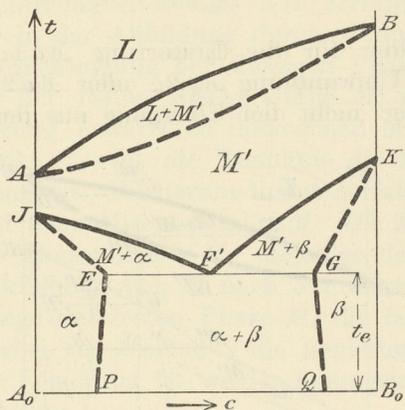


Abb. 36.

Für den Begriff eutektisch ist von Howe der Name eutektoidisch vorgeschlagen worden, wenn das eutektische Gemisch sich nicht aus dem flüssigen Zustand, also bei der Erstarrung bildet, sondern infolge einer Umwandlung entsteht. Es ist zuzugeben, daß der Ausdruck eutektisch (d. i. gutflüssig) für Eutektika, die bei Umwandlungen im festen Zustand entstanden sind, nicht mehr sinngemäß ist. Ich möchte aber die Zahl der Fachausdrücke nicht vermehren, lediglich um der Wortabstammung gerecht zu werden, und behalte den Ausdruck eutektisch auch für das Erzeugnis von Umwandlungen bei.

$\gamma$ ) Die Reihe der Mischkristalle hat im Zustand I eine Lücke; im Zustand 0 dagegen besitzen die Stoffe A und B völlige Mischbarkeit.

77. Dieser Fall ist praktisch bei Legierungen noch nicht beobachtet; es ist auch unwahrscheinlich, daß er auftritt. Wir wollen ihn deshalb beiseite lassen. Nähere Ausführungen hierüber siehe  $L_1$  11 und 12.

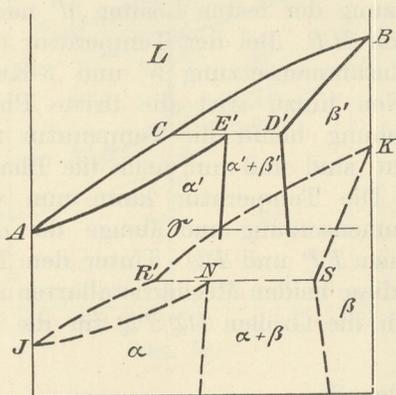


Abb. 37.

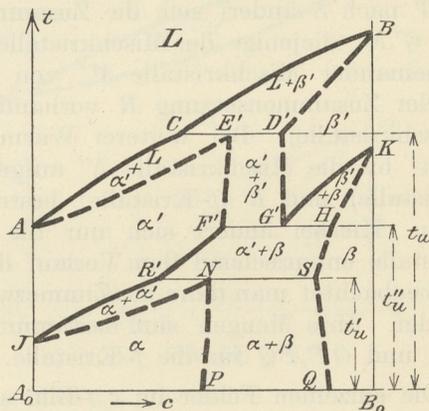


Abb. 38.

$\delta$ ) Die Reihe der Mischkristalle hat sowohl im Zustande I als auch im Zustande 0 eine Lücke.

78. Auf Grund der in der Überschrift gemachten Voraussetzungen sind die Erstarrungsarten  $Aa2\alpha$  und  $Aa2\gamma$  mit den Umwandlungsarten  $Aa2\alpha$  und  $Aa2\gamma$  zu verknüpfen. Hierbei schneiden die Grenzlinien für die Lücke der Mischkristalle im Zustand I das  $c, t$ -Bild für die Umwandlung, wie es die beiden Schnittpläne Abb. 37 und 39 zeigen. Im ersteren ist die Erstarrungsart  $Aa2\alpha$  verknüpft mit der Umwandlungsart  $Aa2\alpha$ ; im letzteren die Erstarrungsart  $Aa2\gamma$  mit der Umwandlungsart  $Aa2\gamma$ . Die  $c, t$ -Bilder für die Umwandlung sind in beiden Schnittplänen gestrichelt gezeichnet, um sie von den dünn ausgezogenen  $c, t$ -Bildern für die Erstarrung zu unterscheiden. Aus der Art der Durchdringung der beiden  $c, t$ -Bilder sowohl in Abb. 37 als auch in Abb. 39 zeigt sich, daß an

einer bestimmten Stelle (durch die wagerechte Schnittlinie  $\mathcal{S}$  angedeutet) Gleichgewicht zwischen den drei Phasen  $\alpha'$ ,  $\beta'$  und  $\beta$  bestehen muß. Bei zwei Stoffen kann ein dreiphasiges Gleichgewicht nur bei einer einzigen Temperatur und zwischen Phasen von genau umschriebener Zusammensetzung bestehen. Diesem Gleichgewicht mögen beispielsweise die drei Punkte  $F'$ ,  $G'$ ,  $H$  in Abb. 38 und 40 entsprechen, von denen  $F'$   $\alpha'$ -Kristalle,  $G'$   $\beta'$ -Kristalle und  $H$   $\beta$ -Kristalle darstellt. Die beiden ersteren gehören dem festen Aggregatzustand I, die letzteren dem Aggregatzustand 0 an, wie es ja durch die Anzeiger angedeutet wird. Die Temperatur für dieses Gleichgewicht sei  $t_u''$ .

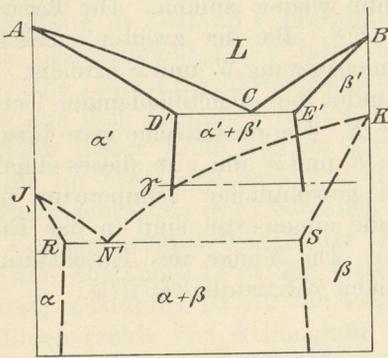


Abb. 39.

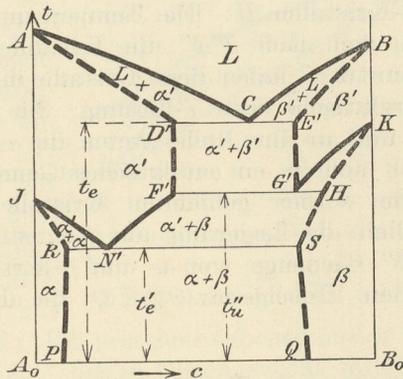


Abb. 40.

Im Falle der Abb. 38 haben wir außer dem soeben besprochenen Gleichgewicht noch zwei dreiphasige Gleichgewichte: das eine bei  $t_u$  zwischen den Phasen  $C$  (flüssig),  $E'$  ( $\alpha'$ -Kristalle) und  $D'$  ( $\beta'$ -Kristalle) und das andere bei  $t_u'$  zwischen den drei Phasen  $R'$  ( $\alpha'$ -Kristalle),  $N$  ( $\alpha$ -Kristalle) und  $S$  ( $\beta$ -Kristalle). Das bei  $t_u$  ist das der Erstarrung nach  $Aa2\alpha$  entsprechende, und das bei  $t_u'$  das der Umwandlung nach  $Aa2\alpha$  entsprechende dreiphasige Gleichgewicht. Das Feld der  $\alpha'$ -Kristalle wird abgegrenzt durch Linien, die die  $\alpha'$ -Kristalle darstellenden Punkte  $A$ ,  $E'$ ,  $F'$ ,  $R'$ ,  $J$  verbinden. Das Feld der  $\beta'$ -Kristalle wird begrenzt durch die Linienzüge  $B D' G' K$ , die alle Punkte verbinden, welche  $\beta'$ -Kristallen entsprechen. Die  $\beta$ -Kristalle sind beständig in dem Feld  $K H S Q B_0 K$ . Die Bedeutung der übrigen Felder ergibt sich aus der Abb. 38 in bekannter Weise.

Im Falle der Abb. 40 bestehen außer dem dreiphasigen Gleichgewicht bei  $t_u''$  noch die beiden eutektischen Gleichgewichte bei  $t_e$  und  $t'_e$ . Ersteres wird gebildet durch die Phasen  $D'$  ( $\alpha'$ -Kristalle),  $C$  (flüssige Lösung) und  $E'$  ( $\beta'$ -Kristalle). Das letztere umfaßt die Phasen  $R$  ( $\alpha$ -Kristalle),  $N'$  (eutektische  $\alpha'$ -Kristalle) und  $S$  ( $\beta$ -Kristalle). Durch Verbinden der gleiche Kristallarten darstellenden Punkte ergeben sich die in Abb. 40 eingezeichneten Felder.

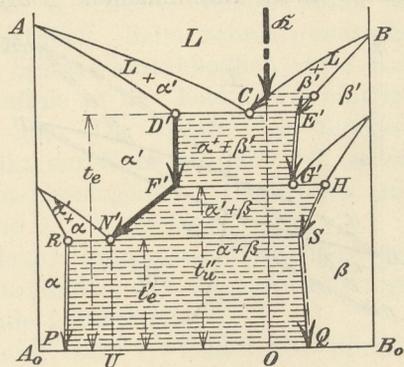


Abb. 41.

79. In Abb. 41 ist nochmals zur Einübung schematisch der Vorgang bei der Erstarrung und Abkühlung einer Legierung  $\mathcal{R}$  dargestellt, deren *c, t*-Bild der Abb. 40 entspricht. Die Legierung ist oberhalb  $BC$  flüssig. Beim Eintritt der



geben, die auf einer Wagerechten liegen.  $C$  entspricht der flüssigen Phase,  $D'$  den im Zustand I befindlichen  $\alpha'$ -Mischkristallen,  $E$  den im Zustand 0 befindlichen Mischkristallen  $M$ .  $A$  bedeutet die Temperatur, bei der die Erstarrung des Stoffes  $A$  in den festen Zustand I erfolgt;  $J$  ist die Temperatur, bei der der Stoff  $A$  aus dem festen Zustand I in den festen Zustand 0 übergeht. Der Zustand I kann sonach für den reinen Stoff  $A$  nur innerhalb der Strecke  $AJ$  herrschen. Der Stoff  $A$  im Zustand I bildet den Anfang der Mischkristallreihe  $\alpha'$ . Diese ist natürlich nur unterhalb des Endes der Erstarrung  $AD'$  und oberhalb des Beginns  $JD'$  der Umwandlung in Zustand 0 beständig. Das Feld für die Beständigkeit der  $\alpha'$ -Kristalle ist sonach  $AD'J$ . Die Linie  $JE$  gibt das Ende der Umwandlungen aus dem Zustand I in den Zustand 0 an. Unterhalb dieser Linie können sonach nur  $M$ -Kristalle im Zustand 0 bestehen. Die Linie  $BE$  entspricht dem Ende des Übergangs aus dem flüssigen Zustand unmittelbar (unter Überspringung des festen Zustandes I) in den festen Zustand 0. Der feste Zustand I ist für die Legierungen mit

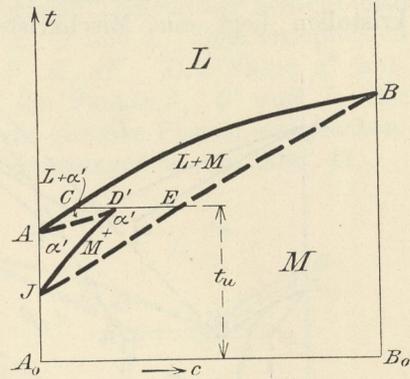


Abb. 43.

Kennlinien rechts von  $E$  imaginär. Im Feld  $CBE$  bestehen nebeneinander flüssige Phasen  $L$  und Mischkristalle  $M$ . Im Feld  $ACD'$  bilden Gleichgewicht miteinander flüssige Phasen  $L$  und  $\alpha'$ -Kristalle; im Feld  $JD'E$  Mischkristalle  $\alpha'$  und  $M$ . Legierungen mit Kennlinien zwischen  $D'$  und  $E$  bestehen nach der Abkühlung auf  $t_u$  aus flüssiger Phase  $C$  und den  $M$ -Mischkristallen  $E$  (Zustand 0). Bei unveränderlicher Temperatur verschwindet die flüssige Phase  $C$ , die Legierung erstarrt, und an die Stelle der Phase  $C$  tritt die neue Phase  $D'$  ( $\alpha'$ -Mischkristalle im Zustand I). Bei weiterer Abkühlung verschwinden auch die  $\alpha'$ -Kristalle und die Legierung besteht bei dem Schnittpunkt der Kennlinie mit der Grenze  $JEB$  nur noch aus  $M$ -Kristallen. Legierungen mit Kennlinien zwischen  $C$  und  $D'$  bestehen bei  $t_u$  ebenfalls aus flüssiger Phase  $C$  und  $M$ -Kristallen  $E$ . Bei  $t_u$  verschwindet die Phase  $E$ , und an ihre Stelle tritt Phase  $D'$  ( $\alpha'$ -Kristalle). Beim Schnittpunkt der Kennlinie mit  $AD'$  ist die Legierung erstarrt, sie besteht ausschließlich aus  $\alpha'$ -Kristallen. Sobald bei weiterer Abkühlung die Kennlinie in das Feld  $D'JE$  eintritt, scheiden sich aus den  $\alpha'$ -Kristallen  $M$ -Kristalle aus. Die Menge der letzteren nimmt zu, die der ersteren ab. Beim Schnittpunkt der Kennlinie mit  $JE$  ist die Phase  $\alpha'$  verschwunden, die Legierung besteht aus homogenen  $M$ -Kristallen und befindet sich ihrer ganzen Masse nach im Zustand 0.

Unter dem Mikroskop erscheinen bei gewöhnlicher Temperatur alle Legierungen aus Kristallen gleicher Art zusammengesetzt, vorausgesetzt, daß alle Umwandlungsvorgänge ohne Verzögerung auch wirklich zu Ende geführt sind.

**81.** Im vorigen Beispiel fand Durchschneidung eines  $c, t$ -Bildes für die Erstarrung und eines für die Umwandlung, und zwar beide nach derselben Art  $Aa1\alpha$  statt. Es können nun aber Durchschneidungen aller möglichen Kombinationen von Erstarrungs- und Umwandlungsarten eintreten. Dadurch wird die Zahl der Fälle sehr groß. Man wird sich aber immer durch ähnliche Überlegungen, wie in 80, zurechtfinden können. Im folgenden sollen noch einige Kombinationen angeführt werden, die bei technisch wichtigen Legierungen auftreten und uns somit im besonderen Teil II B dieses Buches wieder beschäftigen müssen.

**82.** Erstarrungs- und Umwandlungsart  $Aa2\gamma$ . In Abb. 44 ist zunächst der Schnittplan gezeichnet. Das  $c, t$ -Bild für die Erstarrung ist dünn ausgezogen, das für die Umwandlung dünn gestrichelt. Da der Umwandlungspunkt des Stoffes  $B$

und der an Stoff *B* reichen Legierungen imaginär ist, so können die letzteren nicht zum festen Zustand I erstarren, sondern müssen beim Übergang aus dem flüssigen Zustand unmittelbar in den Zustand 0 übergehen. Die *B*-reichen Mischkristalle in diesem Zustand heißen  $\beta$ -Kristalle ( $\beta'$ -Kristalle fehlen). Auf der Seite der *A*-reichen Legierungen muß von *AJ* aus nach rechts ein Feld gehen, in dem  $\alpha'$ -Kristalle (fester Zustand I) bestehen. Zwischen beiden Feldern von Mischkristallen liegt eine Mischkristallücke, in der  $\alpha'$ - und  $\beta$ -Kristalle nebeneinander

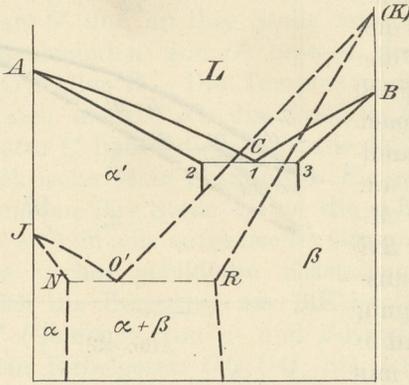


Abb. 44.

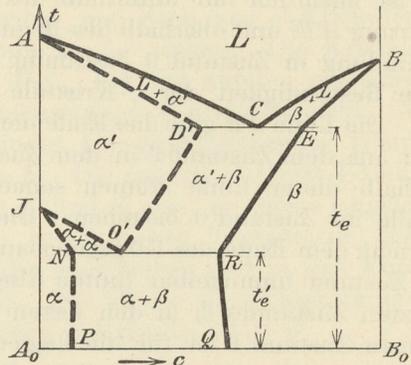


Abb. 45.

im Gleichgewicht sind. Die Erstarrung der eutektischen Legierung *C* und der ihr benachbarten Legierungen muß sonach zu den beiden Kristallarten  $\alpha'$  und  $\beta$  erfolgen. Bei einer bestimmten Temperatur  $t_e$  (Abb. 45) muß dreiphasiges Gleichgewicht zwischen drei bestimmten Phasen *C*, *D'* und *E* bestehen, wobei *D* den  $\alpha'$ -Kristallen, *E* den  $\beta$ -Kristallen zugehört. Ein zweites dreiphasiges Gleichgewicht besteht bei  $t'_e$  zwischen den drei Phasen *N* ( $\alpha$ -Kristalle im festen Zustand 0), *O'* ( $\alpha'$ -Kristalle im festen Zustand I) und *R* ( $\beta$ -Kristalle im festen Zustand 0).

Es entsprechen einander im *c, t*-Bild (Abb. 45):

Phase	Punkte <sup>1)</sup>
Flüssige Phase <i>L</i>	<i>A, C, B</i>
Mischkristalle $\alpha'$	<i>A, D', O', J</i>
„ $\alpha$	<i>J, N, P</i>
„ $\beta$	<i>B, E, R, Q</i>

Zur Vervollständigung des *c, t*-Bildes braucht man nur noch die Punkte, die gleiche Phasen darstellen, durch Linien zu verbinden und erhält so die einzelnen Felder wie in Abb. 45.

**83.** Wir wollen die Veränderung des *c, t*-Bildes in Abb. 45 betrachten, wenn der Stoff *A* nicht nur eine Umwandlung, sondern zwei Umwandlungen durchmacht, und zwar bei den Temperaturen  $J_1$  und  $J_2$  (Abb. 46). Der Stoff *A* erstarrt zunächst im festen Zustand II, geht bei  $J_1$  in den festen Zustand I über, und schließlich bei  $J_2$  in den festen Zustand 0. Wir setzen voraus, daß der Stoff *A* in allen drei Zuständen mit dem Stoff *B* Mischkristalle bis zu einem bestimmten Höchstgehalt an *B* bilden kann. Diese Mischkristalle im festen Zustand II sollen die Bezeichnung  $\alpha''$ , im festen Zustand I die Bezeichnung  $\alpha'$  und im festen Zustand 0 die Bezeichnung  $\alpha$  erhalten. Der Übergang aus  $\alpha''$  in  $\alpha'$  wird dann dargestellt durch

<sup>1)</sup> Die Punkte *A, B, J* entsprechen je zwei Phasen, da sie den Erstarrungspunkt, also den Übergang von der flüssigen in die entsprechende feste Phase, bzw. den Umwandlungspunkt darstellen.

zwei sich im Punkte  $J_1$  schneidende Linien  $J_1$  und  $J_1 2$  (Anfang eines Umwandlungs-*c,t*-Bildes nach Art  $Aa1\alpha$ ,  $Aa1\gamma$ ,  $Aa2\alpha$  oder  $Aa2\gamma$ ). Ähnliches gilt für die Umwandlung aus  $\alpha'$  in  $\alpha$ ; sie wird dargestellt durch die Linien  $J_2 3$  und  $J_2 4$ . Vgl. Abb. 46. Das Feld der  $\alpha'$ -Kristalle wird abgegrenzt durch  $J_1 J_2 G'$ . Legt man durch  $G'$  einen wagerechten Schnitt  $\mathfrak{S}$ , so schneidet dieser die Grenzlinie  $J_2 3$  in  $F'$  und die Grenzlinie  $J_1 2$  in  $H''$ . Punkt  $F'$  entspricht einem Kristall  $\alpha$ , Punkt  $H''$  einem Kristall  $\alpha''$ . Bei der dem Punkt  $G'$  entsprechenden Temperatur besteht also ein dreiphasiges Gleichgewicht zwischen Kristallen  $\alpha''$ ,  $\alpha'$  und  $\alpha$ . Dem entsprechen drei bestimmte Punkte im *c,t*-Bild 47, nämlich  $F$ ,  $G'$ ,  $H''$ . Der Phase  $\alpha''$  entsprechen die Punkte  $J_1$ ,  $H''$  und  $O''$ ; der Phase  $\alpha'$  die Punkte  $J_1$ ,  $G'$  und  $J_2$ ; der Phase  $\alpha$  die Punkte  $J_2$ ,  $F$  und  $N$ . Verbindet man die gleichen Phasen entsprechenden Punkte mit Linien, so erhält man die Feldabgrenzungen wie in Abb. 47.

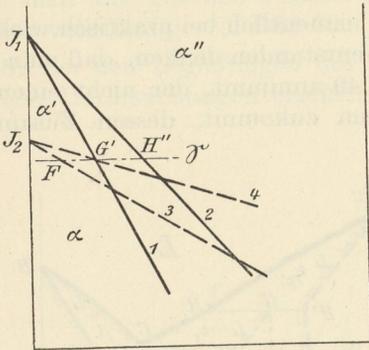


Abb. 46.

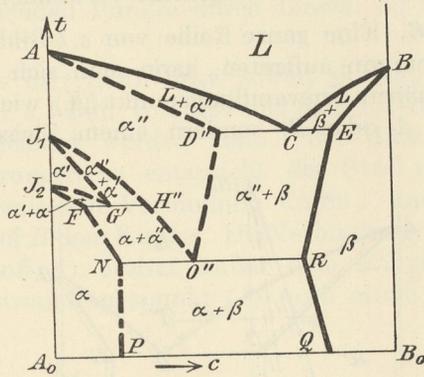
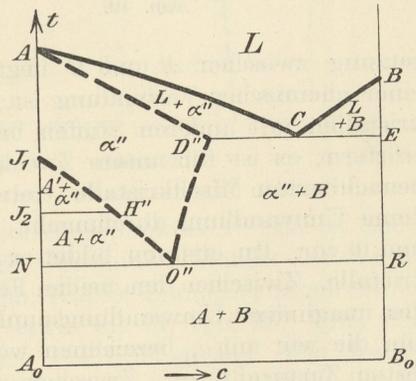


Abb. 47.

84. Ein besonderer Fall des *c,t*-Bildes 47 ergibt sich, wenn der Stoff  $A$  mit dem Stoff  $B$  nur im festen Zustand II Mischkristalle  $\alpha''$  zu bilden vermag, in den Zuständen I und 0 aber keine Löslichkeit gegenüber  $B$  besitzt. Dann fallen die Punkte  $F$ ,  $G'$ ,  $N$  und  $P$  in die Anfangsordinate  $AA_0$ , wie in Abb. 48. An Stelle des Gleichgewichts zwischen den Kristallen  $\alpha''$ ,  $\alpha'$  und  $\alpha$  bei der Temperatur  $G'$  tritt jetzt Gleichgewicht zwischen  $\alpha''$ ,  $A'$  und  $A$ , wobei  $A'$  den Stoff  $A$  im festen Zustand I,  $A$  denselben Stoff im festen Zustand 0 bezeichnet. Das Gleichgewicht zwischen  $A$  und  $A'$  ist nur beim Umwandlungspunkt  $J_2$  möglich; folglich ist auch das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen  $\alpha''$ ,  $A'$  und  $A$  nur bei der dem Punkt  $J_2$  entsprechenden Umwandlungstemperatur denkbar. An Stelle des Linienzuges  $J_2 F G' H''$  in Abb. 47 tritt sonach in Abb. 48 die Wagerechte  $J_2 H''$ . In Abb. 48 ist noch weiter die Voraussetzung gemacht, daß der Stoff  $B$  im festen Zustand kein Lösungsvermögen gegenüber Stoff  $A$  besitzt. Dann fallen die Mischkristalle  $\beta$  fort und die Punkte  $E$ ,  $R$ ,  $Q$  fallen sämtlich in die Endordinate  $BB_0$ .



Ab 1. 8.

85. Das in Abb. 48 dargestellte *c,t*-Bild ist verwirklicht bei den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, soweit sie frei von Graphit sind. Der Stoff  $A$  ist in diesem Falle Eisen, der Stoff  $B$  ist eine Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff,  $Fe_3C$ , die als Karbid bezeichnet wird. Ihr Gehalt an Kohlenstoff beträgt 6,67%, so daß der Punkt  $B_0$  die Abszisse 6,67 hat. Das Eisen tritt in drei allotropischen

Zuständen auf. Das Eisen im festen Zustand II ( $A''$ ) vermag mit dem Karbid Mischkristalle  $\alpha''$  zu bilden. In den festen Zuständen I ( $A'$ ) und 0 ( $A$ ) vermag das Eisen kein Karbid zu lösen.

Der geschichtlichen Entwicklung entsprechend haben die drei Zustände des Eisens andere Bezeichnungen erhalten wie oben. Die hier gebrauchten Bezeichnungen und die sonst üblichen sind in nachstehender Übersicht gegenübergestellt.

Eisen im Zustand II = $A''$ , nach Osmond:	$\gamma$ -Eisen
Mischkristalle $\alpha''$	$\gamma$ -Mischkristalle
Eisen im Zustand I = $A'$	$\beta$ -Eisen
Eisen im Zustand 0 = $A$	$\alpha$ -Eisen.

Wir werden im besonderen Teil II B die Osmondschen Bezeichnungen gebrauchen, weil sie allgemein verwendet werden.

**86.** Eine ganze Reihe von  $c, t$ -Bildern, die namentlich bei praktisch wichtigen Legierungen auftreten, kann man sich dadurch entstanden denken, daß man einen imaginären Umwandlungspunkt ( $K$ ) wie in Abb. 49 annimmt, der nicht einem der Stoffe  $A$  oder  $B$ , sondern einem Zwischensystem zukommt, dessen Zusammen-

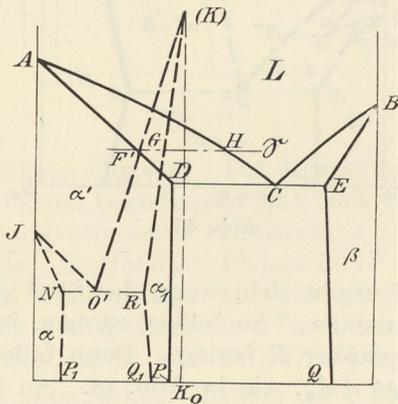


Abb. 49.

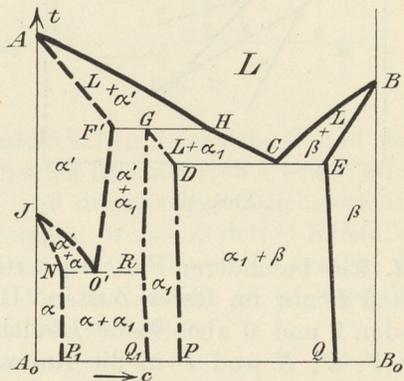


Abb. 50.

setzung zwischen  $A$  und  $B$  liegt. (Ob dies der imaginäre Umwandlungspunkt einer chemischen Verbindung ist, die als solche selbst nicht, sondern nur in Mischkristallen mit anderen Stoffen bestehen kann, möchte Verfasser hier nicht weiter erörtern; es ist für unsere Zwecke wenig belangreich.) Der Stoff  $B$  und die ihm benachbarten Mischkristalle treten nur im festen Zustand 0 auf, da der Stoff  $B$  keine Umwandlung durchmacht. Der Stoff  $A$  kommt in zwei festen Zuständen I und 0 vor. Im ersteren bildet er mit Stoff  $B$   $\alpha'$ -Mischkristalle, im letzteren  $\alpha$ -Mischkristalle. Zwischen den beiden Feldern für die Kristalle  $\alpha$  und  $\beta$  stellt sich wegen des imaginären Umwandlungspunktes ( $K$ ) ein drittes Feld homogener Mischkristalle ein, die wir mit  $\alpha_1$  bezeichnen wollen. Sowohl  $\alpha$  und  $\beta$  als auch  $\alpha_1$  gehören dem festen Zustand 0 an. Zwischen den Feldern für die Kristalle  $\alpha$  und  $\alpha_1$  und den Feldern  $\alpha_1$  und  $\beta$  befindet sich je eine Mischkristallücke.

Bei einer beispielsweise durch die wagerechte Schnittlinie  $\mathfrak{S}$  gegebenen Temperatur werden drei Phasen nebeneinander bestehen, nämlich Kristalle  $\alpha'$  entsprechend dem Punkte  $F'$ , Kristalle  $\alpha_1$  entsprechend dem Punkte  $G$  und flüssige Phase  $H$ . Das Gleichgewicht ist dreiphasig, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen ist also eindeutig bestimmt. Die drei Punkte  $F'$ ,  $G$  und  $H$  müssen auf einer Wagerechten liegen, wie in Abb. 50. Die übrigen dreiphasigen Gleichgewichte, die durch die Punkte  $NO'R$  und  $DCE$  angegeben sind, bleiben unver-



dem Schnitt  $\mathfrak{S}_2$  sind im Gleichgewicht die Kristallarten  $\beta_1$  (Punkt 4),  $M''$  (Punkt 5'') und  $\beta$  (Punkt 6). Verbindet man, wie früher erläutert, die gleiche Phasen darstellenden Punkte mit Linien, so ergibt sich das  $c, t$ -Bild 54.

**89.** Erstarrungsart  $Aa2\alpha$  und Umwandlungsart  $Aa2\gamma$ . Angenommen werden zwei imaginäre Umwandlungspunkte ( $J$ ) und ( $K$ ). Der Umwandlungs-

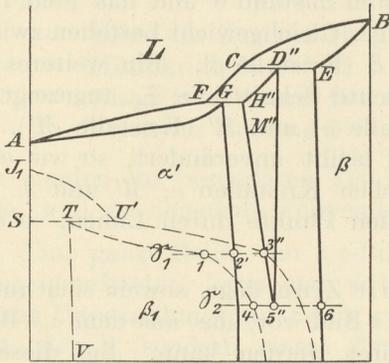


Abb. 53.

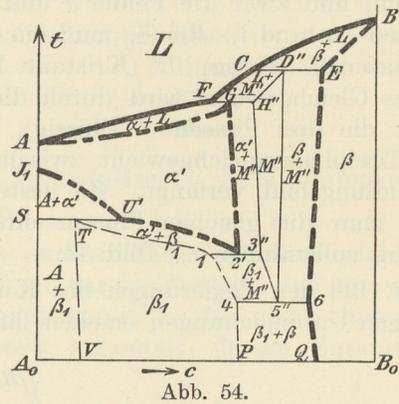


Abb. 54.

punkt ( $J$ ) entspricht aber nicht dem Stoff  $A$ , sondern einem Zwischensystem zwischen den beiden Stoffen  $A$  und  $B$ . Der Schnittplan ist in Abb. 55 gezeichnet. Außer den beiden unverändert bleibenden dreiphasigen Gleichgewichten  $CDE$  und  $NO'R$  kommen noch zwei weitere dreiphasige Gleichgewichte in den Schnitten  $\mathfrak{S}_1$

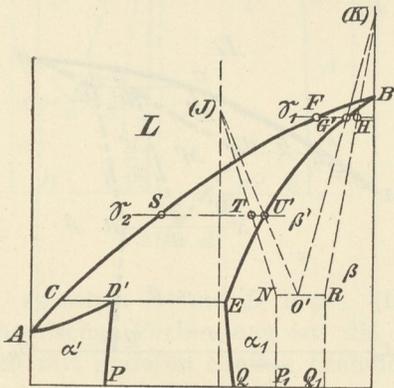


Abb. 55.

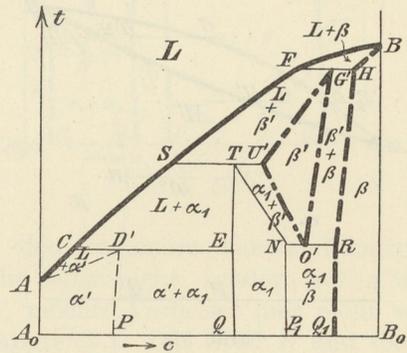


Abb. 56.

und  $\mathfrak{S}_2$  vor. In Schnitt  $\mathfrak{S}_1$  muß Gleichgewicht bestehen zwischen flüssiger Phase  $F$ , den  $\beta'$ -Kristallen  $G'$  und den  $\beta$ -Kristallen  $H$ . Im Schnitt  $\mathfrak{S}_2$  ergibt sich Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase  $S$ , den  $\alpha_1$ -Kristallen  $T$  und den  $\beta'$ -Kristallen  $U'$ . Das vollständige  $c, t$ -Bild ist in Abb. 56 wiedergegeben. Es kommt, soweit die bisherige Forschung erkennen läßt, bei den Kupfer-Zink-Legierungen vor. Hierbei entspricht Stoff  $A$  dem Zink, Stoff  $B$  der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$  (vgl. Bd. II B).

### B. Die Stoffe sind im flüssigen Zustand nicht vollkommen mischbar.

**90.** Als Stoffe, die sich im flüssigen Zustand nur teilweise mischen, sind beispielsweise zu nennen: Blei und Zink oder Wasser und Äther. Innerhalb gewisser Temperaturgrenzen (s. Abb. 57) bilden sich dann zwei Flüssigkeitsschichten übereinander, d. h. es sind zwei flüssige Phasen miteinander im Gleichgewicht.

Dieses verfügt noch über eine Veränderliche (34). Wählt man die Temperatur, so ist die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen gegeben durch die beigeordneten Punkte auf der Grenzlinie *PNQ*. Wählt man die Zusammensetzung der einen Phase; so ist damit zugleich auch über die Zusammensetzung der anderen und über die Temperatur Bestimmung getroffen. Bei der Temperatur  $t_1$  ist die Zusammensetzung der beiden Phasen durch die Punkte  $L_a$  und  $L_b$  und durch deren Abszissen  $c_1$  und  $c_2$  gegeben. Andere als diese beiden Flüssigkeiten können bei der Temperatur  $t_1$  nicht im Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Ändert man die Temperatur, so muß sich auch jeder neuen Temperatur entsprechend die Zusammensetzung der Phasen neu einstellen. Läßt man z. B. die Temperatur auf  $t_2$  steigen, so wird die Zusammensetzung der beiden Phasen angegeben durch die Punkte  $L_{2a}$  und  $L_{2b}$ . Die erstere ist reicher an Stoff B, die letztere reicher an Stoff A geworden. Die beiden Phasen haben sich also in ihrer Zusammensetzung infolge der Temperaturerhöhung einander genähert. Bei einer bestimmten Temperatur  $t_k$  kann es vorkommen, daß die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen gleich wird entsprechend dem Punkte *N*. Man nennt dann diese Temperatur die kritische. Mit Aufhören des Unterschieds in der

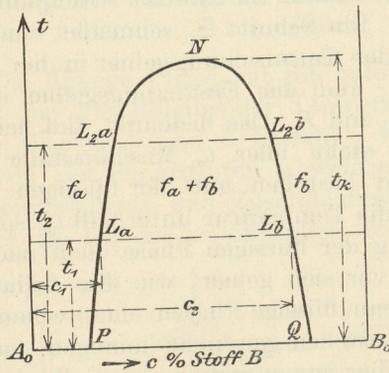


Abb. 57.

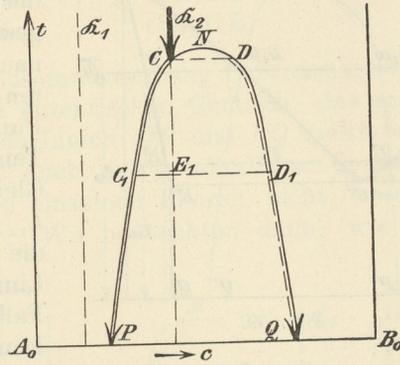


Abb. 58.

Zusammensetzung der Phasen bei der kritischen Temperatur verschwinden auch die physikalischen Unterschiede. Die Flüssigkeit wird homogen; die beiden Stoffe A und B mischen sich vollkommen; es besteht nur noch eine Phase. Oberhalb von *N* bleibt die Mischbarkeit bestehen.

Die Linie *PNQ* umschließt die heterogenen Systeme, die aus zwei flüssigen Phasen  $f_a$  und  $f_b$  bestehen. Außerhalb dieser Umgrenzung sind die Systeme homogen und flüssig. Sie bestehen nur aus einer flüssigen Phase  $f_a$  oder  $f_b$ .

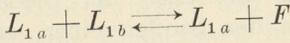
91. Eine Legierung, die durch die Kennlinie  $\mathfrak{K}_1$  in Abb. 58 wiedergegeben ist, bleibt während der Abkühlung homogen flüssig, wenn das in der Abbildung dargestellte Gebiet des *c,t*-Bildes oberhalb der Erstarrungszone der Legierungen liegt. Eine Legierung  $\mathfrak{K}_2$  dagegen, deren Kennlinie bei *C* in das Entmischungsgebiet *PNQ* eintritt, zerlegt sich bei der dem Punkte *D* entsprechenden Temperatur in zwei beigeordnete flüssige Phasen *C* und *D*. Bei einer dem Punkte  $E_1$  entsprechenden Temperatur ist die flüssige Legierung zerfallen in flüssige Phase  $C_1$  und flüssige Phase  $D_1$ . Die Mengenverhältnisse beider ergeben sich nach dem Hebelgesetz:

$$\begin{array}{l} \text{Menge der Phase } C_1 \dots \dots E_1 D_1 / C_1 D_1 \\ \text{,, ,, ,, } D_1 \dots \dots E_1 C_1 / C_1 D_1. \end{array}$$

Die Vorgänge bei der Abkühlung der Legierung  $\mathfrak{K}_2$  lassen sich veranschaulichen durch die eingezeichneten Pfeile. Die homogene Flüssigkeit wird ange-



Bei der Temperatur  $G$  haben die flüssigen Phasen die Zusammensetzung  $L_{1a}$  und  $L_{1b}$  erreicht; neu hinzu tritt die feste Phase  $F$ , während die Menge der flüssigen Phase  $L_{1b}$  verschwindet. Die sich bei dieser Temperatur vollziehende Umwandlung läßt sich durch die Gleichung



darstellen, wobei der Pfeil von links nach rechts für die Abkühlung, der umgekehrte Pfeil für die Erhitzung gilt. Die Mengenverhältnisse nach der Umwandlung sind

$$\begin{aligned} \text{Menge der flüssigen Phase } L_{1a} & \cdot GF/L_{1a}F \\ \text{,, ,, festen ,, } F & \cdot L_{1a}G/L_{1a}F \end{aligned}$$

Bei weiterer Abkühlung von  $G$  nach  $H$  ändert sich die Zusammensetzung der beiden Phasen nach  $L_{1a}C$  und  $FE$ . Bei der Temperatur  $H$  sind die Mengen:

$$\begin{aligned} \text{Menge der flüssigen Phase } C & \cdot HE/CE \\ \text{,, ,, festen ,, } E & \cdot CH/CE. \end{aligned}$$

Die flüssige Phase hat die eutektische Zusammensetzung  $C$  erreicht. Sie erstarrt bei gleichbleibender Temperatur zum eutektischen Gemisch, das aus den festen Phasen  $D$  und  $E$  besteht. Wenn beide Linien  $DP$  und  $EQ$  nicht wesentlich von der Senkrechten abweichen, so ist auch bei gewöhnlicher Temperatur Mengenverhältnis und Zusammensetzung der einzelnen Phasen nicht wesentlich anders als bei der eutektischen Temperatur. Wir beobachten dann, wie früher

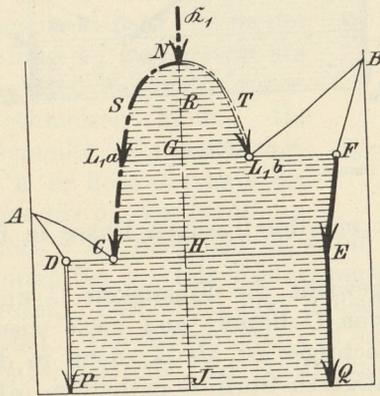
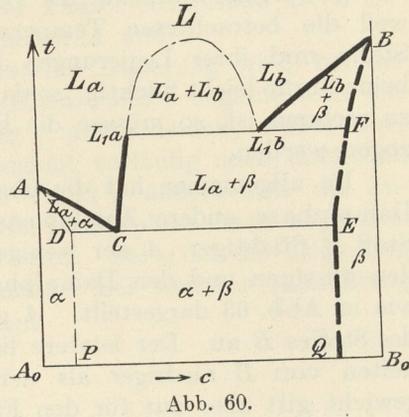


Abb. 61.

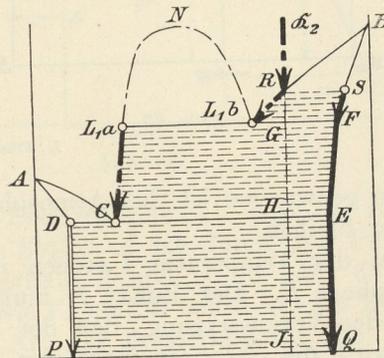


Abb. 62.

bei Erstarrungsart  $Aa2\gamma$  unter dem Mikroskop erstlich ausgeschiedene Kristalle  $E$  (oder  $Q$ ) umgeben von dem eutektischen Gemisch.

Die Legierung  $\mathfrak{R}_2$  in Abb. 62 ist zunächst homogen und flüssig bis zur Abkühlung auf Temperatur  $R$ . Bei dieser Temperatur beginnt die Ausscheidung der Mischkristalle  $S$ , deren Menge zunächst Null ist. Beide Phasen ändern sich bei Abkühlung von  $R$  nach  $G$  nach den Linien  $RL_{1b}$  und  $SF$ . Bei der Temperatur  $G$  tritt Umwandlung ein



wobei die Phase  $L_{1b}$  verschwindet und an ihre Stelle die neue flüssige Phase  $L_{1a}$  tritt. Bei weiterer Abkühlung sind die Vorgänge ganz ähnlich wie bei der Legierung  $\mathfrak{R}_1$ .

### 9. Erstarrungs- und Siedezone fallen zum Teil zusammen.

95. Bisher brauchte die Dampfphase nicht in Rücksicht gezogen zu werden, weil die betrachteten Temperaturen sämtlich unterhalb der Siedegrenzen der Stoffe und ihrer Legierungen lagen. Ist von den Stoffen einer, oder sind alle beide Stoffe leicht flüchtig, so daß innerhalb der Erstarrungszone mit Verdampfung zu rechnen ist, so müssen die bisher besprochenen Fälle einer Berichtigung unterzogen werden.

Im allgemeinen hat die über einem flüssigen Gemisch zweier Stoffe stehende Dampfphase andere Zusammensetzung als die flüssige Mischung. Ist z. B. der Stoff *B* flüchtiger, *A* der weniger flüchtige, so wird das Gleichgewicht zwischen den flüssigen und den Dampfphasen bei Atmosphärendruck ( $p = 1$ ) beispielsweise wie in Abb. 63 dargestellt. *A* gibt den Siedepunkt des Stoffes *A*, *B* denjenigen des Stoffes *B* an. Der letztere liegt wegen der vorausgesetzten größeren Flüchtigkeiten von *B* niedriger als der von *A*. Das in Abb. 63 dargestellte Gleichgewicht gilt aber nur für den Fall, daß die Dampfphase nicht entweichen kann,

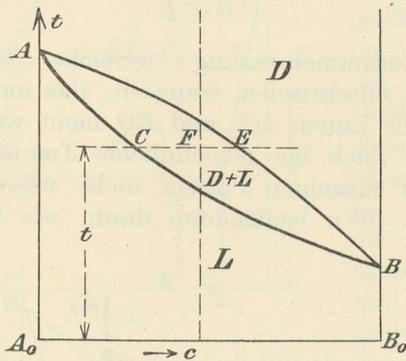


Abb. 63.

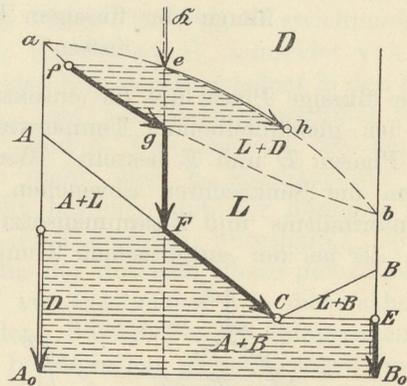


Abb. 64.

L: Flüssigkeit. D: Dampf.

sondern gezwungen ist, bei Atmosphärendruck mit der flüssigen Phase in Berührung zu bleiben.

Bei der Temperatur *t* stehen im Gleichgewicht die Flüssigkeit *C* und die Dampfphase *E*. Der Punkt *E* muß rechts von *C* liegen, und zwar wiederum wegen der Voraussetzung, daß der Stoff *B* flüchtiger ist als *A*, denn in diesem Falle wird die Gasphase mehr von dem flüchtigeren Stoff *B* enthalten, als die Flüssigkeit.

Das *c,t*-Bild für die Verdampfung, wie wir das in Abb. 63 dargestellte Schaubild nennen wollen, entspricht in seinem Äußeren dem *c,t*-Bild für die Erstarrung nach Art *Aa1α*. Auch die beiden Arten *Aa1β* und *Aa1γ* kommen für das *c,t*-Bild der Verdampfung vor. Auf andere Möglichkeiten brauchen wir hier nicht einzugehen, weil im besonderen Teil (II B) keine Beispiele zu besprechen sind, die dies erforderlich machen.

96. In Abb. 64 ist der einfache Fall dargestellt, daß sich die *c,t*-Bilder für die Verdampfung und Erstarrung nicht schneiden. Das *c,t*-Bild *ab* für die Verdampfung ist gestrichelt angedeutet. Das *c,t*-Bild für die Erstarrung nach Art *Aa2γ'* ist ausgezogen; es umfaßt die Linienzüge *ACBDE*. Das gesamte Gebiet des *c,t*-Bildes zerfällt in sechs Felder: Das Bereich oberhalb *aeb*, in dem allein die homogene Gasphase beständig ist; das Feld *aebga*, in dem zweiphasige Gleich-

gewichte zwischen Flüssigkeit *L* und Dampf *D* bestehen; das Gebiet *agbBCA* der homogenen Flüssigkeiten *L*. In den Feldern *ACD* (feste Phase *A* neben flüssiger Phase *L*) und *BCE* (fester Stoff *B* neben Flüssigkeit *L*) bestehen zweiphasige Gleichgewichte zwischen fester und flüssiger Phase. Unterhalb *DCE* besteht Gleichgewicht zwischen den beiden festen Phasen *A* und *B*.

Eine durch die Kennlinie  $\mathcal{R}$  in Abb. 64 dargestellte Legierung wird bei der Abkühlung bis zu *e* homogen und dampfförmig bleiben. Bei *e* beginnt sich aus dem Dampf Flüssigkeit von der Zusammensetzung *f* abzuschcheiden, wobei aber auf Grund des Hebelgesetzes die Menge der Flüssigkeit vorläufig noch unendlich klein ist. Bei abnehmender Temperatur zwischen *e* und *g* ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase nach *fg*, die der Dampfphase nach *eh*, wobei die Menge der letzteren abnimmt und bei *h* Null wird. Bei *g* ist die Legierung flüssig geworden, die Dampfphase ist verschwunden. Bei weiterer Abkühlung treten die bereits früher besprochenen Vorgänge ein.

97. Abb. 65 ist der Schnittplan für einen etwas verwickelteren Fall, wie er bei Legierungen vorkommen kann. Im Plan ist das *c, t*-Bild für die Verdampfung gestrichelt, das für die Erstarrung ausgezogen. Wir setzen voraus, daß die beiden Stoffe *A* und *B* zwei Verbindungen *V*<sub>1</sub> und *V*<sub>2</sub> bilden. Die Verbindung *V*<sub>1</sub> habe ihren Verdampfungspunkt bei *v*<sub>1</sub> und ihren Erstarrungspunkt bei *V*<sub>1</sub>. Von der Verbindung *V*<sub>2</sub> wollen wir annehmen, daß sie nicht unzersetzt schmelzen kann. Ihr Schmelzpunkt (*V*<sub>2</sub>) sei imaginär, d. h. er liege oberhalb des *c, t*-Bildes für die Verdampfung.

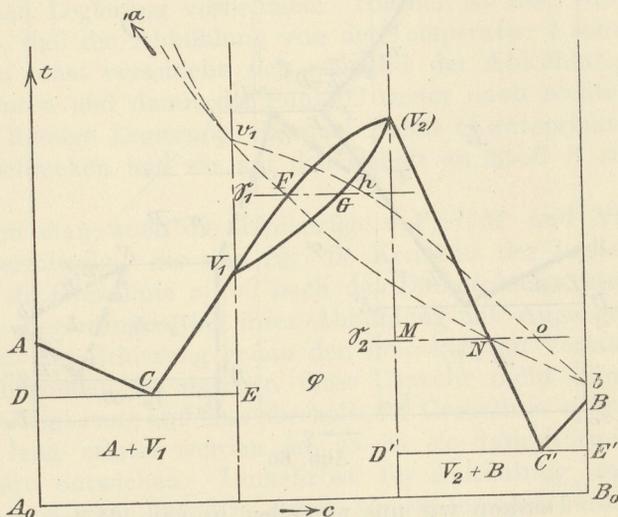


Abb. 65.

Der Stoff *B* sei flüchtiger als Stoff *A*. Sein Erstarrungspunkt liege bei *B*, sein Siedepunkt bei *b*. Der Erstarrungspunkt des Stoffes *A* ist durch den Punkt *A* angedeutet. Der Siedepunkt *a* liege hoch oberhalb *A* und ist in Abb. 65 nicht gezeichnet. Die beiden Stoffe *A* und *V*<sub>1</sub>, sowie *V*<sub>2</sub> und *B* sollen ein *c, t*-Bild für die Erstarrung nach Art *Aa2γ'* haben. Die Art der Erstarrung für die beiden Stoffe *V*<sub>1</sub> und *V*<sub>2</sub> sei *Aa1α*.

Nach Maßgabe des Schnittplanes Abb. 65 müssen dann zwei dreiphasige Gleichgewichte bei den Schnitten  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  bestehen. Bei  $\mathcal{S}_1$  muß flüssige Phase *F* mit den aus den beiden Verbindungen *V*<sub>1</sub> und *V*<sub>2</sub> gebildeten Mischkristallen  $\varphi$  (Punkt *G*) und der Dampfphase *h* im Gleichgewicht stehen. Bei Schnitt  $\mathcal{S}_2$  ist Gleichgewicht zwischen den Kristallen der Verbindung *V*<sub>2</sub> (Punkt *M*), flüssiger Phase *N* und Dampfphase *o* vorhanden. Verbindet man die gleiche Phasen darstellenden Punkte durch Linien, so ergibt sich das vollständige *c, t*-Bild Abb. 66. In demselben bestehen folgende Felder:

Feld	Gleichgewicht zwischen	
oberhalb <i>v</i> <sub>1</sub> <i>hob</i> :	dampfförmige Phase allein	1 Phase <i>D</i>
<i>v</i> <sub>1</sub> <i>hF</i> } <i>obN</i> }	Dampf und flüssige Phase	2 Phasen <i>D</i> + <i>L</i>

Feld	Gleichgewicht zwischen	
$ACV_1Fv_1a$ } $NbBC'$ }	flüssige Phase allein	1 Phase $L$
$GhoNM$ :	Dampf und feste Mischkristalle $\varphi$	2 Phasen $D + \varphi$
$ACD$ :	flüssige Phase und Kristalle von $A$	2 Phasen $L + A$
$V_1CE$ :	" " " " " " $V_1$	2 Phasen $L + V_1$
$V_1FG$ :	" " " " " " $\varphi$	2 Phasen $L + \varphi$
$MNC'D'$ :	" " " " " " $V_2$	2 Phasen $L + V_2$
$BC'E'$ :	" " " " " " $B$	2 Phasen $L + B$
$V_{01}V_1GMV_{02}$ :	feste Mischkristalle $\varphi$	1 Phase $\varphi$
$DCEV_{01}A_0$ :	Kristalle von $A$ und von $V_1$	2 Phasen $A + V_1$
$D'C'E'B_0V_{02}$ :	" " $V_2$ " " $B$	2 Phasen $V_2 + B$

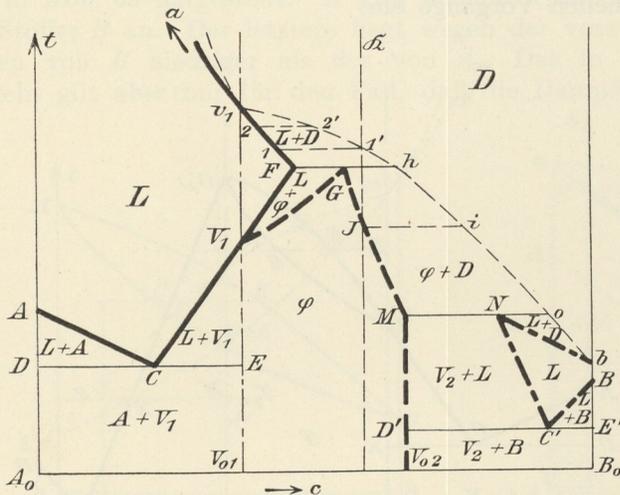


Abb. 66.

98. Bisher hatten wir vorausgesetzt, daß die dampfförmige Phase nicht frei entweichen kann, sondern gezwungen ist, bei Atmosphärendruck mit den flüssigen und festen Phasen in Berührung zu bleiben. Wir haben noch zu untersuchen, was geschieht, wenn diese Voraussetzung nicht zutrifft, sondern z. B. wie bei einer Destillation dem gebildeten Dampf Gelegenheit gegeben wird, zu entweichen. Dieser Fall trifft z. B. zu bei einer im Schmelztiegel enthaltenen flüssigen Legierung, die Dämpfe an die umgebende Atmosphäre abgibt.

Denken wir uns zunächst in Abb. 63 bei der Temperatur  $t$  die Erhitzung so durchgeführt, daß der Dampf  $E$ , der über der Flüssigkeit  $C$  steht, nicht entweichen kann. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gemisches aus den beiden Phasen bleibt dann unverändert. Läßt man jetzt aber durch einen Luftstrom (ohne Änderung des Druckes  $p=1$  und ohne Änderung der Temperatur  $t$ ) den Dampf  $E$  hinwegführen, so wird die mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Dampfmenge geringer. Nach dem Hebelgesetz würde dies heißen, daß der Betrag  $CF/CE$ , der die Menge der Dampfphase mißt, kleiner wird. Da die Zusammensetzung weder der flüssigen noch der dampfförmigen Phase bei gleicher Temperatur andere Werte annehmen kann, solange beide Phasen nebeneinander bestehen, so sind die die Zusammensetzung darstellenden Punkte  $C$  und  $E$  unverrückbar. Dagegen kann der Kennpunkt  $F$  seine Lage ändern; er wird im vorliegenden Falle nach links verschoben werden müssen, damit der obigen Bedingung des Hebelgesetzes trotz Wegführung eines Teils der Dampfphase genügt wird. Je mehr wir Dampf wegführen, um so mehr nähert sich der Punkt  $F$  dem Punkt  $C$  und fällt schließlich mit ihm zusammen, wenn die Dampfmenge von der Zusammensetzung  $E$  unendlich klein geworden ist. Dann muß der Vorgang zum Stillstand gelangen.

Mit anderen Worten können wir sagen, der Punkt  $C$  gibt die Zusammensetzung der Flüssigkeit an, die bei der Temperatur  $t$  keine weiteren Dämpfe mehr abgibt und sich nicht mehr verändert. Der Punkt  $C$ , der allen Legierungen,

deren Kennlinie zwischen  $C$  und  $E$  liegt, gemeinsam ist, kann durch den Versuch ermittelt werden. Eine der genannten Legierungen wird bei unveränderlicher Temperatur  $t$  genügend lange bei Atmosphärendruck so erhitzt, daß der gebildete Dampf beständig entweichen kann (also an der freien Luft, wenn die Legierung durch die Einwirkung des Sauerstoffs nicht verändert wird; im anderen Falle in einer neutralen Atmosphäre, die den Dampf mit sich fortführt). Man wiederholt den Versuch mit verschiedenen Proben derselben Legierung mit verschiedenen langen Zeitdauern und fährt so lange fort, bis weitere Verlängerung der Zeitdauer keine Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Legierung mehr ergibt. Der in dieser flüssigen Legierung ermittelte Gehalt an Stoff  $B$  gibt dann die Abszisse des Punktes  $C$ . In derselben Weise geht man mit verschiedenen Legierungen bei verschiedenen Temperaturen vor, und erhält auf diese Weise die Linie  $ACB$ .

Da es praktisch nicht möglich ist, die flüssige Legierung zu analysieren, muß man die Analyse an der erstarrten Legierung vornehmen. Hierbei ist aber die Vorsichtsmaßregel zu gebrauchen, daß die Abkühlung von der Temperatur  $t$  sehr rasch vor sich gehen muß, denn sonst verschiebt sich während der Abkühlung der Punkt  $F$  in Abb. 63 nach unten und damit der Punkt  $C$  weiter nach rechts. Es empfiehlt sich deswegen, die flüssige Legierung, die dem Punkt  $C$  entspricht, bei  $t^0$  plötzlich in Wasser abzuschrecken und sie auf den Gehalt an Stoff  $B$  zu untersuchen.

99. In derselben Weise kann man auch die Linienzüge  $v_1F$ ,  $GM$  und  $Nb$  in Abb. 66 durch den Versuch ermitteln. Sie sind für die Kenntnis der Legierungen von größerem Wert, als die Grenzlinie  $v_1hob$  nach den Dampfphasen hin.

Bisher haben wir meist die Legierungen bei ihrer Abkühlung ins Auge gefaßt und darauf hingewiesen, daß die Erhitzung genau den umgekehrten Verlauf nimmt. In Fällen wie den vorliegenden ist dagegen diese Umkehr nicht ohne weiteres möglich; denn wenn die Legierung auf eine oberhalb der Grenzlinie  $v_1hob$  gelegene Temperatur genügend lang erhitzt worden ist, so ist sie dampfförmig geworden und in die Atmosphäre entwichen. Umkehrbar für Abkühlung und Erhitzung sind die Verhältnisse nur, wenn beide in einem abgeschlossenen Raum vorgenommen werden, so daß der Dampf nicht entweichen kann, und wenn ferner dafür gesorgt wird, daß der Druck in dem geschlossenen Raume immer auf einer Atmosphäre gehalten wird. Dann würde die Legierung nach genügend langer Erhitzung bei den obengenannten Temperaturen in Dampfform im Gefäß enthalten sein. Bei der Abkühlung würden dann alle Erscheinungen, die aus dem  $c, t$ -Bild abzulesen sind, rückwärts vor sich gehen.

Sind die Bedingungen für die Umkehrbarkeit nicht erfüllt, erhitzt man also frei, so daß die Dämpfe entweichen können, so wird die Sachlage anders. Wir wollen annehmen, daß die Erhitzung so langsam vor sich geht, daß für jede Temperatur der Endzustand erreicht ist, so daß die zurückbleibende flüssige oder feste Phase keine Dämpfe mehr abgibt. Gewählt werde die durch die Kennlinie  $\mathcal{R}$  dargestellte Legierung (Abb. 66). Unterhalb  $J$  besteht die Legierung ausschließlich aus Mischkristallen  $\varphi$ . Bei der Temperatur  $J$  stellt sich die Legierung ins Gleichgewicht mit einer unendlich kleinen Dampfmenge von der Zusammensetzung  $i$ . Bei weiter steigender Temperatur zerlegt sich die Legierung in einen festen Teil ( $\varphi$ -Kristalle) von der Zusammensetzung eines der Punkte der Linie  $JG$ , und in Dampf entsprechend einem der Punkte der Linie  $ih$ . Bei genügender Dauer der Erhitzung entweicht der Dampf und die zurückbleibende feste Legierung ändert ihre Zusammensetzung. Die Kennlinie rückt von dem Punkt  $J$ , den sie ursprünglich einnahm, allmählich bis zum Punkte  $G$  hin. Bei der durch die Wagerechte  $Fgh$  angegebenen Temperatur schmilzt die Legierung von der Zu-

sammensetzung  $G$  zu einer Flüssigkeit  $F$ , die sich mit dem Dampfe  $h$  ins Gleichgewicht stellt. Führt man auch diesen Dampf während genügend langer Erhitzung bei gleichbleibender Temperatur und Atmosphärendruck fort, so rückt die Kennlinie von  $G$  aus noch weiter nach links, bis sie den Punkt  $F$  erreicht; dann ist die Menge der Dampfphase unendlich klein geworden. Erhitzt man sonach eine Legierung  $\mathfrak{A}$  von der angegebenen Zusammensetzung genügend langsam bis zum Schmelzen, so erhält man eine an  $B$  ärmere Legierung  $G$ , die sich schließlich, wenn man die Legierung genügend lange flüssig erhält, in die Legierung  $F$  verwandelt. Geht man über die Schmelztemperatur noch weiter hinaus (also über die Wagerechte  $FGh$ ), so ändert sich die Zusammensetzung der Legierung noch weiter entsprechend dem Verlauf der Linie  $Fv_1$ . Die Menge der zurückbleibenden Flüssigkeit wird bei immer weiter gesteigerter Temperatur und genügend langer Erhitzungsdauer immer geringer, bis schließlich bei  $v_1$  die ganze Legierung sich in Dampf verwandelt.

Ähnliches gilt für alle Legierungen, deren Kennlinien zwischen  $M$  und  $v_1$  liegen. Die Linie  $v_1FGM$  gibt für diese Legierungen den äußersten Grenzgehalt an Stoff  $B$  an, den sie nach genügend langer Erhitzung bis zu einer bestimmten Temperatur beibehalten können. Je höher die Temperatur gewählt wird, um so ärmer wird die Legierung an Stoff  $B$ . Bei sehr niedrigen Temperaturen kann man entsprechend reichere Legierungen an Stoff  $B$  erzielen.

Für Legierungen, deren Kennlinie zwischen  $M$  und  $B$  liegt, ist die Grenzlinie für die nach genügend langsamer Erhitzung unter Entweichen des Dampfes entstehenden Legierungen die Linie  $bNM$ .

Somit ist die Grenze für alle Legierungen gegeben durch  $bNMGFv_1$ . Sie gibt den Höchstgehalt an Stoff  $B$  an, mit dem sich noch Legierungen aus Gemischen der Stoffe  $A$  und  $B$  erzielen lassen, wenn das Gemisch genügend langsam bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt wird. Man ersieht aus dem Verlaufe der Grenzlinie, daß die Legierungen um so ärmer an Stoff  $B$  werden, je höher das Gemisch erhitzt wurde.

Ein ähnlicher Fall wie in Abb. 66 findet sich bei den Legierungen von Kupfer und Phosphor (siehe Band II B). Man kann aus Gemischen von Kupfer und Phosphor durch Schmelzen bei Temperaturen von  $800\text{ C}^\circ$  und mehr keine Legierungen von höherem Phosphorgehalt als  $15\%$  erzeugen, weil der der Temperatur  $800\text{ C}^\circ$  entsprechende Punkt der Grenzkurve  $MG$  etwa bei  $15\%$  Phosphor liegt.

## EE. Die $c,t$ -Bilder der Dreistofflegierungen.

100. Bei Dreistoffsystemen ist nach der Phasenregel (26) die höchstmögliche Zahl der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen  $r_{\text{max}} = 5$ . Das Gleichgewicht ist sonach (28) unfrei bei Gegenwart von 5 Phasen, einfachfrei bei Gegenwart von 4 Phasen, zweifachfrei bei Anwesenheit von 3 Phasen usw. Da die Gleichgewichte sämtlich beim Druck von einer Atmosphäre betrachtet werden sollen, so ist bereits über die Veränderliche  $p$  verfügt. Verfügbar sind dann noch folgende Veränderliche:

Phasenzahl $r = 4$	0	Veränderliche
„	3	1 „
„	2	2 „
„	1	3 „

Bei den Zweistofflegierungen war die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase gegeben durch den Gehalt  $c$  an Stoff  $B$ . Sie wird also durch eine unabhängige

Veränderliche bestimmt; der Gehalt an Stoff  $A$  beträgt  $100 - c$  und ist von  $c$  abhängig. Bei den Dreistofflegierungen dagegen ist die Zusammensetzung jeder Phase bestimmt durch zwei unabhängige Veränderliche  $c_b$  (Gehalt an Stoff  $B$ ) und  $c_c$  (Gehalt an Stoff  $C$ ). Der Gehalt an Stoff  $A$  ergibt sich dann aus der Beziehung  $c_a = 100 - c_b - c_c$ . Die Zusammensetzung jeder Phase läßt sich somit durch einen Punkt in einer Ebene darstellen. Um das  $c, t$ -Bild zu erhalten, muß noch eine dritte Veränderliche, nämlich die Temperatur  $t$ , mit zur Darstellung gelangen; das ist nur in einem räumlichen Schaubilde mit drei Koordinatenachsen möglich. Man könnte hierzu ein rechtwinkliges Koordinatensystem, wie es sonst üblich ist, verwenden. Dann würde die Zusammensetzung einer Phase gegeben sein durch einen Punkt  $P$ , der durch die beiden Koordinaten  $c_b$  und  $c_c$  in Abb. 67 bestimmt wird.

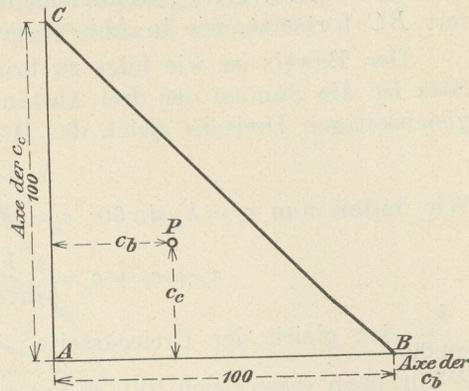


Abb. 67.

Da die Summe der Prozentgehalte der drei Stoffe  $c_a + c_b + c_c = 100$  sein muß, so werden sich die sämtlichen Punkte  $P$ , die eine Legierung oder eine Phase darstellen können, innerhalb des Dreiecks  $ABC$  befinden müssen. Der Punkt  $A$  entspricht dem reinen Stoff  $A$ , denn er hat die Koordinaten  $c_b$  und  $c_c = 0$ ; mithin ist der Gehalt an Stoff  $A$  gleich 100. Der Punkt  $B$  stellt den reinen Stoff  $B$  dar, weil  $c_b = 100$ , mithin  $c_a = c_c = 0$ . Schließlich gibt Punkt  $C$  den reinen Stoff  $C$  wieder, weil  $c_c = 100$ . Die Punkte der Strecke  $AB$  stellen die Zusammensetzung von Zweistofflegierungen aus den Stoffen  $A$  und  $B$ , die der Strecke  $AC$  die Zusammensetzung von Zweistofflegierungen aus  $A$  und  $C$  und schließlich die Strecke  $CB$  die Zusammensetzung von Zweistofflegierungen der Stoffe  $C$  und  $B$  dar.

Die Temperaturachse steht senkrecht zur Ebene  $ABC$ . Die Strecken  $AB, BC, CA$  in Abb. 67 sind die Projektionen der  $c, t$ -Bilder der Zweistofflegierungen  $A + B, B + C, C + A$  auf die Ebene  $ABC$ . Diese  $c, t$ -Bilder sind in Abb. 68 in die Ebene  $ABC$  umgeklappt dargestellt. Der Einfachheit halber ist angenommen, daß alle drei Zweistoff- $c, t$ -Bilder der Art  $Aa2\gamma'$  angehören.

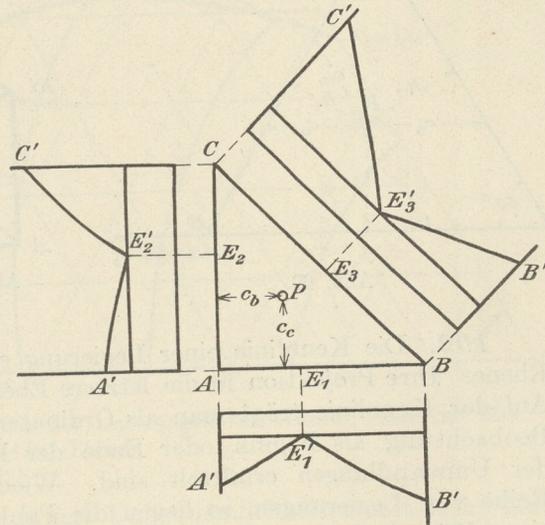


Abb. 68.

Die Darstellung mit Hilfe des rechtwinkligen Koordinatensystems hat, wie Abb. 68 erkennen läßt, den Nachteil, daß die drei  $c, t$ -Bilder zwar gleichen Maßstab für die Temperatur  $t$ , nicht aber gleiche Maßstäbe für die Abszissen haben, denn die Strecke  $BC$  ist als Hypotenuse größer als die beiden Katheten  $AB$  und  $AC$ .

**101.** Dieser Übelstand kann beseitigt werden, wenn man für  $ABC$  ein gleichseitiges Dreieck wählt, die Achsen der  $c_b$  und  $c_c$  sich also nicht unter  $90^\circ$ , sondern unter  $60^\circ$  schneiden läßt (Abb. 69). Die Achse der Temperaturen  $t$  wird aber senkrecht zur  $ABC$ -Fläche wie früher gewählt.

Der Gehalt einer Legierung  $P$  an Stoff  $B$  ist gegeben durch die Koordinate  $c_b$ , der an Stoff  $C$  durch die Koordinate  $c_c$ . Der Gehalt  $c_a$  an Stoff  $A$  kann ohne weiteres abgelesen werden. Man braucht nur die Strecke  $c_c$  über  $P$  hinaus bis zum Schnittpunkt mit der Geraden  $BC$  zu verlängern, dann ergibt der Abschnitt zwischen  $P$  und diesem Schnittpunkt den Gehalt  $c_a$  an Stoff  $A$  an. Ebenso erhält man den Wert  $c_a$ , wenn man die Strecke  $c_b$  über  $P$  hinaus bis zum Schnitt mit  $BC$  fortsetzt, wie in Abb. 69 gezeigt ist.

Der Beweis ist wie folgt zu bringen. Nach einem bekannten geometrischen Satz ist die Summe der drei Abstände eines Punktes  $P$  von den drei Seiten eines gleichseitigen Dreiecks gleich der Höhe des Dreiecks:

$$h_1 + h_2 + h_3 = h.$$

Wir finden nun  $c_c = h_3/\sin 60$ ;  $c_b = h_2/\sin 60$ ;  $c_a = h_1/\sin 60$  und folglich

$$c_a + c_b + c_c = \frac{1}{\sin 60} (h_1 + h_2 + h_3) = \frac{h}{\sin 60}.$$

$\frac{h}{\sin 60}$  ist gleich der Dreiecksseite.

Wählt man diese gleich 100, so hat man die Bedingung  $c_a + c_b + c_c = 100$  erfüllt.

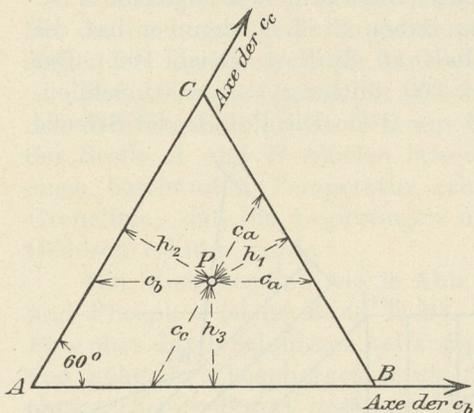


Abb. 69.

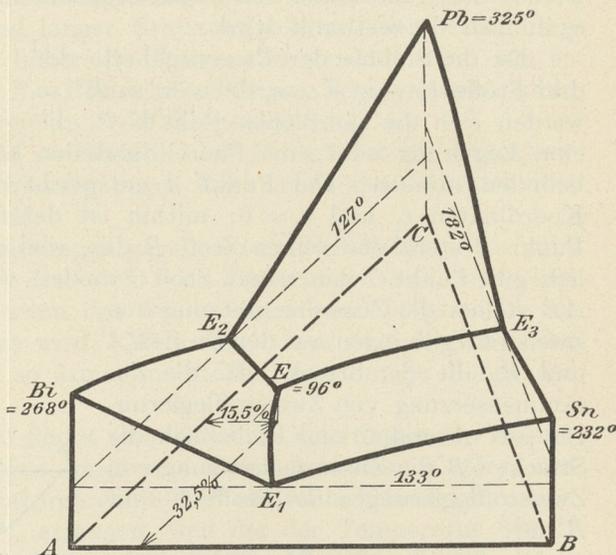


Abb. 70. Räumliches  $c,t$ -Bild der Legierungen von Wismut, Zinn und Blei.

**102.** Die Kennlinie einer Legierung erscheint als Senkrechte auf der  $ABC$ -Ebene. Ihre Projektion in die letztere Ebene liefert den Kennpunkt der Legierung. Auf der Kennlinie trägt man als Ordinaten die Temperaturen auf, die durch die Beobachtung als Beginn oder Ende der Erstarrung bzw. als Beginn oder Ende der Umwandlungen ermittelt sind. Wiederholt man diesen Vorgang für eine Reihe von Legierungen, so liegen die Punkte für den Beginn der Erstarrung auf einer Fläche, die durch die Erstarrungspunkte der drei Stoffe  $A$ ,  $B$  und  $C$  geht. Diese Fläche bildet die Grenze zwischen den homogenen flüssigen Legierungen und den Legierungen, die aus flüssiger und fester Phase gleichzeitig bestehen. Wir wollen diese Fläche als  $L$ -Fläche bezeichnen. Die Gesamtheit aller Punkte, die das Ende der Erstarrung der einzelnen Legierungen auf den verschiedenen Kennlinien darstellen, gibt eine zweite Fläche, die  $S$ -Fläche. Sie geht ebenfalls durch die Erstarrungspunkte der Stoffe  $A$ ,  $B$  und  $C$  durch und liegt in der Mehrzahl ihrer Punkte unterhalb der  $L$ -Fläche. Zwischen der  $L$ - und  $S$ -Fläche besteht die Legierung aus flüssigem und festem Anteil. Die  $S$ -Fläche bildet die Grenze zwischen diesen gemischten, teils flüssigen, teils festen Legierungen und den voll-

ständig erstarrten Systemen. — Ähnliche Flächen erhält man für den Beginn und das Ende von Umwandlungen. Sie gehen dann durch die Umwandlungspunkte der Stoffe *A*, *B* und *C*, soweit diese überhaupt Umwandlungen erleiden.

In Abb. 70 ist ein einfacher Fall eines solchen körperlichen *c,t*-Bildes axonometrisch dargestellt. Der Stoff *A* ist hier Wismut, der Stoff *B* ist Zinn und der Stoff *C* Blei. Das *c,t*-Bild ist durch Versuche von Charpy ermittelt (*L*<sub>17</sub>). Die *L*-Fläche setzt sich zusammen aus den Flächen *BiE*<sub>1</sub>*EE*<sub>2</sub>, *SnE*<sub>1</sub>*EE*<sub>3</sub>, *PbE*<sub>2</sub>*EE*<sub>3</sub>, die sich in den Linien *E*<sub>1</sub>*E*, *E*<sub>2</sub>*E*, *E*<sub>3</sub>*E* und im Punkte *E* schneiden.

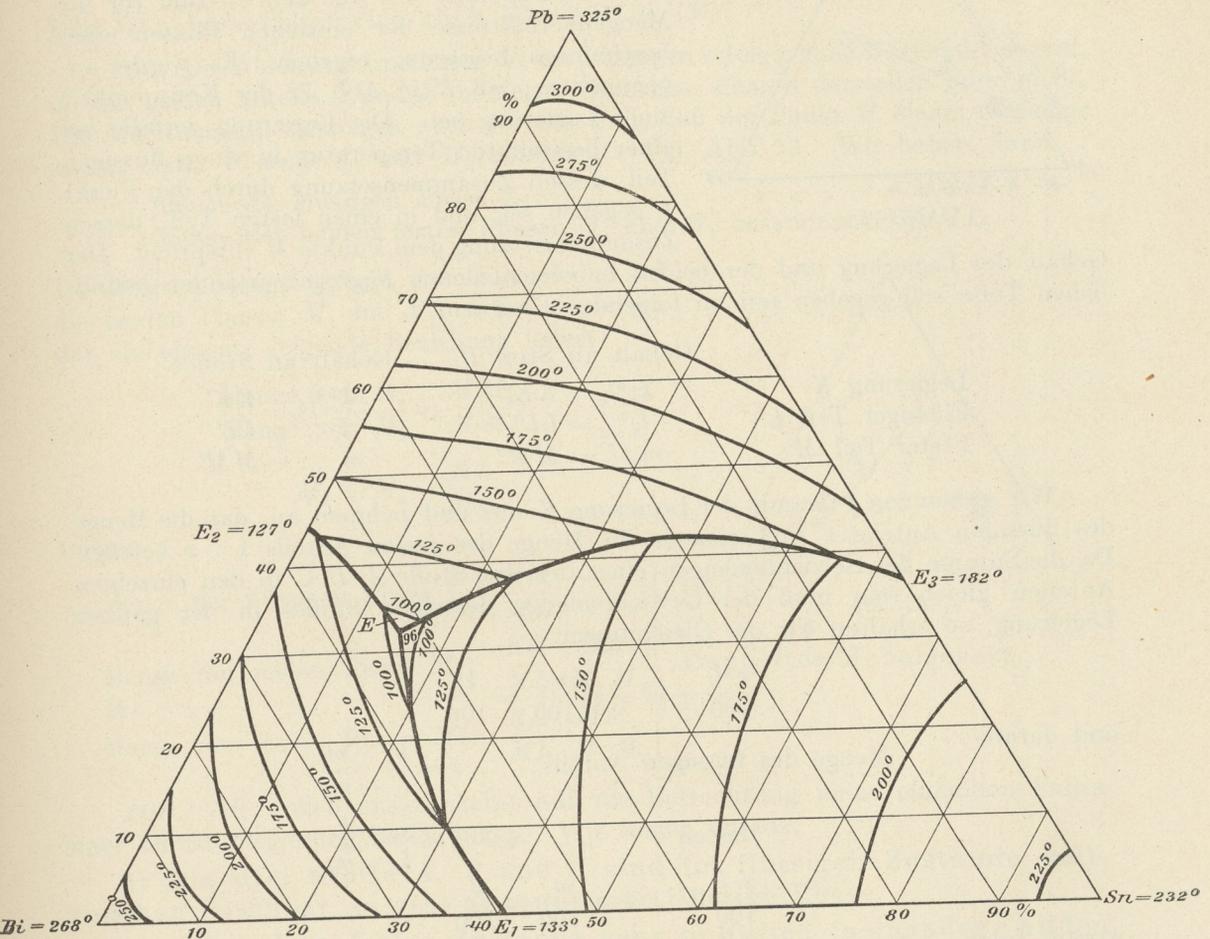


Abb. 71. Projektion des räumlichen *c,t*-Bildes der Legierungen von Wismut, Zinn und Blei in die *ABC*-Ebene.

**103.** Die körperliche Darstellung bringt Unbequemlichkeiten mit sich. Man ersetzt sie zweckmäßig durch eine Darstellung in der Ebene, indem man ähnlich wie bei Landkarten die Linien gleicher Höhenlage, so hier die Linien gleicher Temperatur (Isothermen) in die rechtwinklige Projektion des räumlichen *c,t*-Bildes auf die *ABC*-Ebene einträgt. Man erhält dann die in Abb. 71 wiedergegebene Darstellung, die den Dreistofflegierungen von Wismut, Zinn und Blei entspricht (*L*<sub>17</sub>). Die dünner ausgezogenen Linien gleicher Temperatur beziehen sich auf den Beginn der Erstarrung; es sind die Projektionen der Isothermen der *L*-Fläche, die wir kurz *L*-Isothermen nennen wollen. In dem dargestellten Beispiel liegt das Ende der Erstarrung für alle Legierungen (mit Ausnahme der Zweistoff-

legierungen) bei derselben Temperatur von 96 C°. Die Fläche für das Ende der Erstarrung (*S*-Fläche) würde somit eine wagerechte Ebene sein, die durch den Punkt *E* geht. Diese Gestalt der *S*-Fläche tritt nur auf, wenn die Löslichkeit der drei Stoffe *A*, *B* und *C* im festen Zustand völlig Null ist, so daß aus den erstarrenden Legierungen sich die reinen Stoffe *A*, *B* und *C* ausscheiden, Mischkristalle aber nicht entstehen.

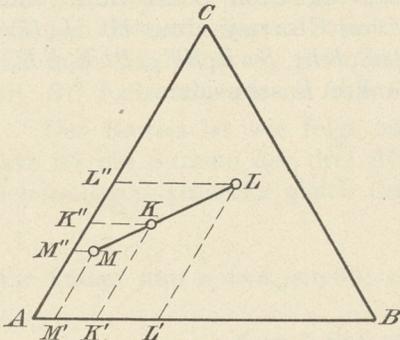


Abb. 72.

104. Wir wollen zunächst untersuchen, welche Gesichtspunkte sich aus dem *c,t*-Bild für die Mengenverhältnisse der einzelnen Phasen einer bestimmten Legierung ergeben. Es werde angenommen, daß *K* in Abb. 72 der Kennpunkt<sup>1)</sup> einer Legierung sei. Die Legierung zerfalle bei einer bestimmten Temperatur in einen flüssigen Teil, dessen Zusammensetzung durch den Punkt *L* gegeben sei, und in einen festen Teil, dessen Zusammensetzung dem Punkte *M* entspricht. Der

Gehalt der Legierung und der beiden in verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Teile soll gegeben sein in folgender Übersicht:

	Gehalt an Stoff <i>B</i>	Gehalt an Stoff <i>C</i>
Legierung <i>K</i>	$k_b\% = KK''$	$k_c\% = KK'$
Flüssiger Teil <i>L</i>	$l_b\% = LL''$	$l_c\% = LL'$
Fester Teil <i>M</i>	$m_b\% = MM''$	$m_c\% = MM'$

Wir gehen von 1 Gramm der Legierung *K* aus und nehmen an, daß die Menge des flüssigen Anteils *x* und sonach die Menge des festen Anteils  $1 - x$  beträgt. Da die Summe der Gewichtsmengen eines der drei Stoffe *A*, *B*, *C* in den einzelnen Anteilen gleich sein muß der Gewichtsmenge desselben Stoffes in der ganzen Legierung, so erhalten wir die Gleichungen:

$$\frac{x \cdot l_b}{100} + (1 - x) \frac{m_b}{100} = \frac{k_b}{100} \quad \dots \quad (4)$$

und daraus: Menge des flüssigen Anteils:  $x = \frac{k_b - m_b}{l_b - m_b}$   
 „ „ festen „  $1 - x = \frac{l_b - k_b}{l_b - m_b}$

$$\frac{x \cdot l_c}{100} + (1 - x) \frac{m_c}{100} = \frac{k_c}{100} \quad \dots \quad (5)$$

woraus folgt: Menge des flüssigen Anteils:  $x = \frac{k_c - m_c}{l_c - m_c}$   
 „ „ festen „  $1 - x = \frac{l_c - k_c}{l_c - m_c}$

Unter Berücksichtigung der in Abb. 72 gewählten Bezeichnungen ergeben sich folgende Beziehungen:

$$x = \frac{K''K - M''M}{L''L - M''M} = \frac{M'K'}{M'L'}$$

$$x = \frac{K'K - M'M}{L'L - M'M} = \frac{M''K''}{M''L''}$$

<sup>1)</sup> Eigentlich müßte es heißen: „die Projektion des Kennpunktes auf die *ABC*-ebene“. Der Kürze halber werde einfach „Kennpunkt“ gesagt.

Beide Werte für *x* müssen gleich sein. Dies ist nur möglich, wenn  $\frac{M'K'}{M'L'} = \frac{M''K''}{M''L''}$ , und mithin die Linie *MKL* eine Gerade ist. Daraus folgt, daß die Gerade, welche die zwei verschiedene Anteile einer Legierung darstellenden Punkte verbindet, durch den Kennpunkt gehen muß.

Wir erhalten ferner unter Berücksichtigung des Obigen:

Menge des flüssigen Anteils *L*:  $x = MK/ML$   
 „ „ festen „ „ *M*:  $1 - x = KL/ML$ .

Das Hebelgesetz ist also auch hier gültig. (37)

**105.** Die Ableitung in Absatz 104 ist allgemein erfolgt, ohne Rücksicht darauf, ob die beiden Anteile *L* und *M* homogen sind, also Phasen darstellen oder nicht. Die Ableitung gilt deswegen auch für den Fall, daß der Punkt *M* einem Gemenge zweier fester Phasen *M*<sub>1</sub> und *M*<sub>2</sub> entspricht. Vgl. Abb. 73. Wir haben dann:

Menge der flüssigen Phase *L*: . . . . .  $KM/ML$ ,  
 Menge der beiden festen Phasen *M*<sub>1</sub> und *M*<sub>2</sub> zusammen:  $KL/ML$ .

Die letztere Menge verteilt sich nun wieder auf die beiden Phasen *M*<sub>1</sub> und *M*<sub>2</sub>, wobei wiederum das Hebelgesetz folgende Beziehung liefert:

$$\frac{\text{Menge von } M_1}{\text{Menge von } M_2} = \frac{MM_2}{MM_1}$$

$$M_1 + M_2 = \frac{KL}{ML}$$

mithin

Menge der flüssigen Phase *L*:  $\frac{KM}{ML}$   
 Menge der festen Phase *M*<sub>1</sub>:  $\frac{KL}{ML} \cdot \frac{MM_2}{M_1 M_2}$   
 Menge der festen Phase *M*<sub>2</sub>:  $\frac{KL}{ML} \cdot \frac{MM_1}{M_1 M_2}$

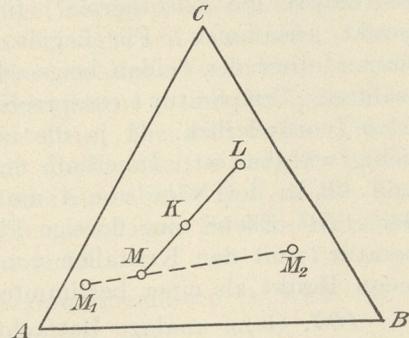


Abb. 73.

Doppeltes Hebelgesetz.

**106.** Wir wollen uns zunächst auf die Betrachtung eines einfachen Falles einer Dreistofflegierung beschränken. Wir setzen voraus:

- a) Die drei Stoffe *A*, *B* und *C* sind im flüssigen Zustande vollkommen mischbar; es gibt also nur eine flüssige Phase.
- b) Sie sind im festen Zustande ganz unlöslich ineinander, bilden also keine Mischkristalle.
- c) Die Erstarrungstemperatur jedes der drei Stoffe wird durch Zusatz des anderen erniedrigt.

Dann liegt ein ähnlicher Fall vor, wie die Erstarrungsart *Aa2γ'* bei den Zweistofflegierungen. Als feste Phasen können nur die drei reinen Stoffe *A*, *B*, *C* auftreten. Der Punkt *M* (Abb. 73) fällt sonach mit einem der Punkte *A*, *B* oder *C* zusammen, oder er liegt auf einer der Geraden *AB*, *BC*, *CA* und stellt dann ein Gemenge je zweier fester Phasen *A + B*, *B + C*, *C + A* dar.

Die Legierungen, deren Kennpunkte in der Nähe des Eckpunktes *A* liegen, werden bei Beginn der Erstarrung zunächst Kristalle von *A* ausscheiden. Ebenso werden die Legierungen, deren Kennpunkte in der Nähe von *B* oder *C* befindlich sind, zunächst Kristalle von *B* bzw. *C* zur Abscheidung bringen. Für alle diese



stehen können. Das hierbei herrschende Gleichgewicht ist dreiphasig (eine flüssige und zwei feste Phasen). Wahlfrei ist dann nur noch eine einzige Veränderliche, entweder die Temperatur *t* oder eine die Zusammensetzung einer Phase bestimmende Koordinate. Wählt man beispielsweise die Temperatur *t*, so ist das Gleichgewicht vollständig umschrieben. Als feste Phasen können im vorliegenden Falle nur je zwei der Stoffe *A, B, C* auftreten. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase ist gegeben durch den Schnittpunkt der der Temperatur *t* entsprechenden *L*-Isotherme mit einer der Grenzlinien  $E_1E, E_2E, E_3E$ .

Der Punkt  $E_1$  gibt diejenige flüssige Legierung an, die in dem Zweistoffsystem  $A + B$  neben Kristallen der beiden Stoffe  $A + B$  gleichzeitig bestehen kann. Punkt  $E_1$  ist somit derjenige Punkt der Grenzlinie  $E_1E$ , der für Legierungen gilt, deren Gehalt  $c_c$  an Stoff *C* gleich Null ist. Daraus folgt, daß die obengenannte Grenzlinie bei  $E_1$  beginnen muß. Ebenso müssen die übrigen Grenzlinien entsprechend bei  $E_2$  und  $E_3$  ihren Anfang nehmen. Die Punkte  $E_1, E_2, E_3$  sind die Projektionen der eutektischen Punkte der Zweistofflegierungen  $A + B, A + C$  und  $B + C$  in die *ABC*-Ebene.

Vorläufig ist in Abb. 74 angenommen, daß sich die drei Grenzlinien in einem Punkte *E* schneiden. Dieser Punkt würde diejenige flüssige Phase andeuten, die mit Kristallen aller drei Stoffe *A, B, C* zugleich im Gleichgewicht sein kann. Dieses aus vier Phasen gebildete Gleichgewicht würde keine wahlfreie Veränderliche mehr übriglassen. Es kann nur bei einer einzigen Temperatur  $t_c$  und bei genau bestimmter Zusammensetzung aller vier Phasen bestehen. Die drei festen Phasen müssen *A, B* und *C* sein. Die flüssige Phase muß durch einen einzigen Punkt, z. B. *E*, bestimmt sein. Der Punkt *E* muß allen drei Grenzlinien  $E_1E, E_2E, E_3E$  gemeinsam sein. Diese müssen sich sonach in einem einzigen Punkte schneiden. Die vorläufig gemachte Annahme besteht also zu recht.

108. Das Bisherige läßt sich kurz wie folgt zusammenfassen (s. Abb. 74):

- Feld der flüssigen Phasen, die nur mit Kristallen von *A* im Gleichgewicht stehen können . . . . .  $AE_2EE_1$
- Feld der flüssigen Phasen, die nur mit Kristallen von *B* im Gleichgewicht stehen können . . . . .  $BE_1EE_3$
- Feld der flüssigen Phasen, die nur mit Kristallen von *C* im Gleichgewicht sein können . . . . .  $CE_2EE_3$
- Flüssige Phasen, die mit Kristallen von *A* und *B* gleichzeitig im Gleichgewicht bestehen können . . . . . Grenzlinie  $E_1E$
- Flüssige Phasen, die mit Kristallen von *A* und *C* gleichzeitig im Gleichgewicht bestehen können . . . . . „  $E_2E$
- Flüssige Phasen, die mit Kristallen von *B* und *C* gleichzeitig im Gleichgewicht bestehen können . . . . . „  $E_3E$
- Flüssige Phase, die mit Kristallen von *A, B* und *C* gleichzeitig im Gleichgewicht bestehen kann . . . . . Punkt *E*.

Die Linien  $E_1E, E_2E, E_3E$  wollen wir als eutektische Grenzlinien bezeichnen. Der Punkt *E* entspricht dem Dreistoffeutektikum. Da nach der Voraussetzung c) der Erstarrungspunkt jeder der drei Stoffe *A, B, C* durch Zusatz eines der anderen erniedrigt wird, so muß die den Beginn der Erstarrung anzeigende *L*-Fläche des räumlichen *c, t*-Bildes von *A* nach *E*, ebenso von *B* nach *E* und von *C* nach *E* abfallen. Der Punkt *E* muß also der tiefste Punkt der gesamten *L*-Fläche sein. Er muß aber auch der das Ende der Erstarrung darstellenden *S*-Fläche angehören; d. h. in *E* muß Beginn und Ende der Erstarrung zusammenfallen. Das wird bedingt durch die Art des vierphasigen Gleichgewichts, das keine Veränderliche mehr zuläßt. Die Erstarrung muß kongruent erfolgen,

ohne jede Änderung der Zusammensetzung der beteiligten Phasen und ohne Änderung der Temperatur, solange noch alle vier Phasen zugegen sind.

**109.** Wir wollen die Vorgänge bei der Erstarrung einer bestimmten durch die Kennlinie  $\mathfrak{R}_1$  vertretenen Legierung betrachten. Die Projektion von  $\mathfrak{R}_1$  in die Ebene  $ABC$  sei  $K_1$  (Abb. 74). Die Kennlinie schneide die Fläche des Beginns der Erstarrung ( $L$ -Fläche) bei einer Temperatur  $t_1$ . Dann muß die  $L$ -Isotherme für  $t_1$  durch  $K_1$  selbst durchgehen, denn beim Beginn der Erstarrung ist die Legierung noch homogen und flüssig und die Zusammensetzung der flüssigen Phase fällt zusammen mit der der Legierung. Die Menge der ausgeschiedenen  $A$ -Kristalle ist zunächst noch Null. Läßt man die Temperatur von  $t_1$  auf  $t_2$  sinken, so muß jetzt der die Zusammensetzung der flüssigen Phase angegebende Punkt  $L_2$  auf der  $L$ -Isotherme für  $t_2$  liegen. Es hat sich jetzt bereits eine bestimmte Menge  $A$ -Kristalle ausgeschieden. Der Punkt  $L_2$  muß nach 104 auf der Geraden durch  $A$  und  $K_1$  liegen; er wird bestimmt durch den Schnittpunkt dieser Geraden mit der  $L$ -Isotherme für  $t_2$ . Die Mengenverhältnisse zwischen flüssiger und fester Phase sind gegeben durch das Hebelgesetz, wonach die Menge der flüssigen Phase  $AK_1/AL_2$ , die der festen  $A$ -Kristalle  $K_1L_2/AL_2$  beträgt. Beim Sinken der Temperatur bis auf  $t_3$  fällt der Punkt  $L_3$  in die  $L$ -Isotherme für  $t_3$ . Nach dem Hebelgesetz hat sich die Menge der flüssigen Phase hierbei vermindert, die der festen Phase vermehrt. Schließlich muß bei weiterem Sinken der Temperatur der die flüssige Phase darstellende Punkt immer weiter auf der durch  $A$  und  $K_1$  gelegten Geraden von  $A$  wegrücken, bis er schließlich an die Grenze  $E_2E$  gelangt (Punkt  $L_1'$  in Abb. 74). Die flüssige Phase  $L_1'$  kann nun sowohl mit  $A$ , als auch mit  $C$  im Gleichgewicht bestehen. Die Menge der festen Phase  $C$  ist jedoch vorläufig noch unendlich klein. Sinkt die Temperatur weiter, so muß sich der Punkt  $L_1'$  auf der Linie  $L_1'E$  in der Richtung auf  $E$  zu bewegen, denn andere flüssige Phasen, als solche, die den Punkten dieser Linie entsprechen, können neben  $A$  und  $C$  gleichzeitig nicht bestehen. Ist die Temperatur gesunken bis auf die dem Punkte  $L_2'$  entsprechende Temperatur, so führt die Verbindungslinie von  $L_2'$  und  $K_1$  in ihrer Fortsetzung zum Schnittpunkt  $[AC]_2$  mit der Linie  $AC$ . Der Punkt  $[AC]_2$  gibt die Zusammensetzung des Gemenges der beiden festen Phasen  $A$  und  $C$  an. Die eckigen Klammern sollen andeuten, daß der Punkt keiner einheitlichen Phase, sondern einem Phasengemisch entspricht. Die Mengenverhältnisse der beiden Phasen  $A$  und  $C$  in dem Gemisch ergeben sich nach dem Hebelgesetz (105). Es muß sich verhalten die Menge der Kristalle von  $A$  zu der der Kristalle von  $C$  wie die Strecke  $[AC]_2C$  zur Strecke  $[AC]_2A$ . Die Menge der einzelnen Phasen ist sonach:

$$\begin{array}{ll}
 \text{flüssige Phase} & \dots \dots \dots \frac{K_1 [AC]_2}{[AC]_2 L_2'} \\
 A\text{-Kristalle} & \dots \dots \dots \frac{K_1 L_2'}{[AC]_2 L_2'} \cdot \frac{[AC]_2 C}{AC} \\
 C\text{-Kristalle} & \dots \dots \dots \frac{K_1 L_2'}{[AC]_2 L_2'} \cdot \frac{[AC]_2 A}{AC}
 \end{array}$$

Ist schließlich die Temperatur auf die eutektische  $t_e$  gesunken, so wird die flüssige Phase durch den Punkt  $E$  dargestellt. Das Gemenge der beiden festen Phasen  $A + C$  wird durch den Punkt  $[AC]_3$  angegeben. Bei der Temperatur  $t_e$  verschwindet bei unveränderlicher Temperatur die flüssige Phase  $E$ ; sie erstarrt zu einem innigen Gemisch der drei Stoffe  $A, B, C$  (Dreistoffeutektikum).

**110.** Während des Überganges der flüssigen Phase aus dem Punkte  $L_1'$  nach  $E$  scheiden sich gleichzeitig Kristalle von  $A$  und  $C$  aus; sie bilden ein ähnliches inniges Gemisch, wie es die eutektischen Mischungen zeigen. Ein wirkliches Eutek-

tikum liegt aber in diesem Gemisch tatsächlich nicht vor. Ein solches muß kongruent, also bei unveränderlicher Temperatur erstarren; dies trifft aber bei den obengenannten Mischungen nicht zu, denn sie scheiden sich bei sinkender Temperatur ab. Außerdem muß bei einem wirklichen eutektischen Gemisch das Mischungsverhältnis zwischen den Stoffen, aus denen es sich aufbaut, unveränderlich bleiben. Auch dies ist hier nicht der Fall. Das Verhältnis zwischen den beiden sich ausscheidenden Stoffen  $A$  und  $C$  verändert sich, während die flüssige Phase sich von  $L_1'$  nach  $E$  ändert, und zwar um so mehr, je mehr sich  $L_1'E$  von einer Senkrechten auf  $AC$  entfernt<sup>1)</sup>. Wir wollen das genannte Gemisch als porphyrische Zweistoffmischung  $A + C$  bezeichnen.

Nach dem Bisherigen ergibt sich also für die Legierung  $K_1$  folgende Kristallisationsfolge:

- $\alpha$ ) Ausscheidung der erstlichen  $A$ -Kristalle aus der flüssigen Legierung,
- $\beta$ ) Ausscheidung der porphyrischen Zweistoffmischung  $A + C$ ,
- $\gamma$ ) Erstarrung des Dreistoffeutektikums  $A + B + C$ .

Unter dem Mikroskop muß man in der auf Zimmerwärme erkalteten Legierung  $K_1$  folgende Gefügebestandteile nebeneinander sehen: Kristalle  $A$  umgeben von der porphyrischen Zweistoffmischung  $A$  und  $C$ , die aus einem innigen Gemenge von  $A$ - und  $C$ -Kriställchen besteht. Das Ganze ist eingebettet in die eutektische Grundmasse, die aus Kriställchen von  $A$ ,  $B$  und  $C$  in inniger Mischung aufgebaut ist.

**111.** Was geschieht mit einer Legierung, deren Kennpunkt auf der Verbindungslinie von  $A$  und  $E$  liegt? Sie scheidet bei der Erstarrung zunächst erstliche  $A$ -Kristalle ab, bis der die flüssige Phase darstellende Punkt  $L$  nach  $E$  gelangt. Dann erstarrt das Dreistoffeutektikum  $E$ . Eine solche Legierung besteht also nur aus erstlich ausgeschiedenen  $A$ -Kristallen, die unmittelbar in das Dreistoffeutektikum eingebettet sind. Das porphyrische Zweistoffgemisch fehlt ganz.

Legierungen, deren Kennpunkt auf der Grenzlinie  $E_2E$  liegt, scheiden keine erstlichen  $A$ -Kristalle ab, sondern liefern sogleich das porphyrische Zweistoffgemisch  $A + C$  und schließlich das Dreistoffeutektikum.

Legierungen, deren Kennpunkt auf der Strecke  $AE_2$  liegt, scheiden erstliche  $A$ -Kristalle aus und später das Zweistoffeutektikum  $E_2$ , aus einem Gemenge von  $A + C$  bestehend. Die Legierungen sind Zweistofflegierungen und bieten daher nichts Neues.

Alle Legierungen, deren Kennpunkte innerhalb des Feldes  $AE_2E$  liegen, verhalten sich so, wie es oben für die Legierung  $K_1$  besprochen worden ist. Durch ganz ähnliche Betrachtungen gelangt man zu folgenden weiteren Ergebnissen:

Der Kennpunkt der Legierung liegt im Feld	Ausscheidung		
	erstlich	in 2. Linie	in 3. Linie
$AE_2E$	$A$ -Kristalle	P.Z.M. <sup>2)</sup> $A + C$	D.S.E. <sup>3)</sup> $A + B + C$
$AE E_1$	$A$ - "	" $A + B$	"
$BE_1E$	$B$ - "	" $A + B$	"
$BE E_3$	$B$ - "	" $B + C$	"
$CE_3E$	$C$ - "	" $B + C$	"
$CE E_2$	$C$ - "	" $A + C$	"

<sup>1)</sup> Die Rechnung ist hier nicht durchgeführt; es läßt sich aber zeigen, daß wenn  $E_2E$  senkrecht auf  $AC$  steht, das Zweistoffgemisch, das sich gleichzeitig aus den flüssigen Legierungen abscheidet, dasselbe Mengenverhältnis beibehält, wie das Zweistoffeutektikum  $E_2$  der Zweistofflegierungen  $A$  und  $C$ .

<sup>2)</sup> P.Z.M. = Porphyrische Zweistoffmischung.

<sup>3)</sup> D.S.E. = Dreistoffeutektikum.



In Abb. 75 gibt die Strecke  $FG$  die Größe der Lücke in der Mischkristallreihe zwischen den Stoffen  $A$  und  $B$  an. Wir setzen voraus, daß die Lücke auch durch Zusatz des dritten Stoffes  $C$  nicht beseitigt wird, und erhalten dann als Grenzlinien für die Mischungslücke bei sinkender Temperatur und den verschiedenen Gehalten an Stoff  $C$  beispielsweise die Linie  $FA'$  und  $GB'$ . In analoger Weise werden die Lücken für die Mischungen  $B + C$  und  $C + A$  abgegrenzt durch Linien wie  $HB'$  und  $JC'$ , bzw.  $KC'$  und  $LA'$ .

Bei der Erstarrung des Dreistoffeutektikums  $E$ , die in Abb. 75 beispielsweise auf die Temperatur  $100^\circ$  verlegt ist, müssen vier Phasen im Gleichgewicht sein, und zwar die flüssige Phase  $E$  und die drei Mischkristalle  $A'$ ,  $B'$  und  $C'$ . Der Punkt  $A'$  muß sowohl der Grenzlinie  $FA'$  als auch der Grenzlinie  $LA'$  angehören. Der Punkt  $A'$  ist sonach der Schnittpunkt beider Grenzlinien. Im räumlichen  $c, t$ -Bild muß der Punkt  $A'$  eine der Temperatur des Eutektikums (in diesem Falle  $100^\circ$ ) entsprechende Ordinate besitzen. Dasselbe gilt für die Punkte  $B'$  und  $C'$ .

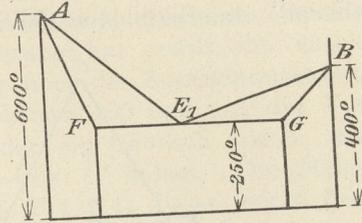


Abb. 76.

Die Fläche der beginnenden Erstarrung, die  $L$ -Fläche, hat dieselbe Gestalt wie in dem früheren, in 106—111 besprochenen Falle. Ihre Isothermen, die  $L$ -Isothermen, sind durch dünn ausgezogene Linien dargestellt. Die  $L$ -Fläche ist durch die eutektischen Grenzlinien  $E_1E$ ,  $E_2E$ ,  $E_3E$  in drei Teile unterteilt. Die  $L$ -Fläche beginnt bei den Erstarrungspunkten der reinen Stoffe  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Sie endet in dem tiefsten Punkt  $E$ .

Die das Ende der Erstarrung darstellende  $S$ -Fläche hat nun aber wesentlich anderes Aussehen als bei dem früher in Nr. 106—111 behandelten Falle. Sie nimmt ihren Anfang ebenfalls in den Erstarrungspunkten der Stoffe  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Sie muß auch durch den Punkt  $E$  gehen, da ja für die eutektische Legierung Beginn und Ende der Erstarrung zusammenfallen. Da die eutektische Flüssigkeit  $E$  mit den drei Mischkristallen  $A'$ ,  $B'$  und  $C'$  bei der eutektischen Temperatur ( $t_e = 100$ ) im Gleichgewicht sein muß, so muß der Teil  $A'B'C'$  der  $S$ -Fläche wagerecht im Abstand  $t_e$  von der  $ABC$ -Ebene liegen und die unterste Begrenzung der  $S$ -Fläche bilden. Die  $S$ -Fläche enthält zweitens folgende Teile: Fläche  $FA'B'G$ , die durch die beiden wagerechten Linien  $FG$  und  $A'B'$  geht; Fläche  $HB'C'J$  gelegt durch die beiden Wagerechten  $HJ$  und  $B'C'$ , und schließlich Fläche  $LA'C'K$  gelegt durch die Wagerechten  $LK$  und  $A'C'$ . Drittens gehören zur  $S$ -Fläche noch folgende Flächenteile: Fläche  $AF A'L$  gelegt durch die Linien  $AF$ ,  $AL$  und durch den Punkt  $A'$ ; Fläche  $BGB'H$  gelegt durch die Linien  $BG$ ,  $BH$  und den Punkt  $B'$ ; Fläche  $CJC'K$  gelegt durch die Linien  $CJ$ ,  $CK$  und durch den Punkt  $C'$ .

Die Projektionen der Linien, in denen sich alle diese Teilflächen der  $S$ -Fläche schneiden, sind in Abb. 75 durch stark ausgezogene gestrichelte Linien angedeutet. Die Isothermen der  $S$ -Fläche, die  $S$ -Isothermen, sind durch fein gestrichelte Linien dargestellt.

**113.** Jeder Punkt innerhalb der Fläche  $AF A'L$  in der Projektion des räumlichen  $c, t$ -Bildes kann als Projektion eines Punktes des Teiles  $AF A'L$  der  $S$ -Fläche aufgefaßt werden; wir können aber jeden dieser Punkte auch als Projektion eines Punktes betrachten, bei dem die Kennlinie  $\mathfrak{R}$  einer Legierung durch die  $S$ -Fläche nach unten austritt, also in das Bereich der vollständig erstarrten Legierungen übergeht. Da diese Punkte alle außerhalb der Lücken in der Mischkristallreihe liegen, so müssen sie homogene Mischkristalle darstellen, die reich an Stoff  $A$  sind und die wir als  $\alpha$ -Kristalle bezeichnen wollen. Ihre Zusammensetzung ist wechselnd entsprechend irgendeinem der innerhalb des Feldes  $AF A'L$  gelegenen Punkte.

Ebenso werden die Legierungen, deren Kennpunkte innerhalb  $GB'HB$  liegen, zu homogenen  $\beta$ -Mischkristallen und diejenigen, deren Kennpunkte dem Felde  $KC'JC$  angehören, zu homogenen  $\gamma$ -Mischkristallen erstarren.

Anders ist es jedoch mit den Projektionen der Punkte der  $S$ -Fläche, soweit sie in die Entmischungsgebiete  $FA'B'G$ ,  $HB'C'J$  und  $KC'A'L$  fallen. Die Projektionen dieser Punkte stellen nicht einheitliche Phasen, sondern Gemenge von zwei festen Phasen dar. So entspricht z. B. irgendein Punkt auf der  $200^\circ S$ -Isotherme innerhalb des Bereichs  $FA'B'G$  einem Gemenge aus den beiden Misch-

kristallen, deren Zusammensetzung gegeben ist durch die Schnittpunkte der  $200^\circ S$ -Isotherme mit den Grenzlinien  $GB'$  und  $FA'$ .

Für alle Legierungen innerhalb des Dreiecks  $A'B'C'$  fällt das Ende der Erstarrung mit der eutektischen Temperatur  $t_e = 100$  zusammen. Die Punkte im Dreieck  $A'B'C'$  der  $S$ -Fläche stellen Legierungen dar, die bei der Erstarrung in ein Gemenge der drei Mischkristallsorten  $A'$ ,  $B'$  und  $C'$  übergehen.

In Abb. 77 ist schematisch angegeben, zu welcher Art von Kristallen oder Kristallgemengen die Legierungen erstarren, deren Kennpunkt in die angegebenen Felder fällt.

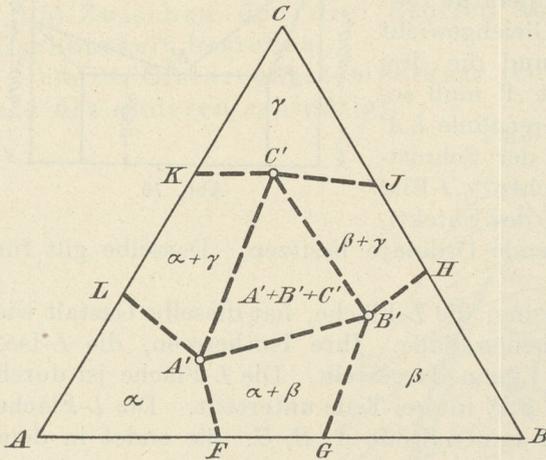


Abb. 77.

Es soll die Erstarrung einer Legierung  $K_2$  (Abb. 75) verfolgt werden. Punkt  $K_2$  liegt im Feld  $A'B'C'$ , und zwar auf der  $L$ -Isotherme  $250^\circ$ . Das Ende der Erstarrung muß nach dem Obigen bei  $t_e = 100^\circ$  erfolgen. Der Beginn der Erstarrung setzt bei  $250^\circ$  ein; hierbei ist die Legierung noch eben flüssig; die Zusammensetzung der flüssigen Phase wird durch den Punkt  $K_2$  angegeben. Sie steht im Gleichgewicht mit einer unendlich kleinen Menge fester Phase, die durch einen Punkt der  $S$ -Isotherme  $250^\circ$  dargestellt sein muß. Welcher Punkt der  $S$ -Isotherme dies ist, kann aus dem  $c, t$ -Bild nicht entnommen werden. Wir wissen auf Grund der Phasenlehre nur, daß es ein genau bestimmter Punkt sein muß; seine Lage ist uns aber unbekannt. Der in Abb. 75 für die feste Phase gezeichnete Punkt (1) ist willkürlich angenommen. Alle Punkte, deren Zahlen in () gesetzt sind, sind im folgenden willkürlich angenommen.

Kühlt man Legierung  $K_2$  auf  $200^\circ$  ab, so muß der die flüssige Phase darstellende Punkt irgendwo auf der  $L$ -Isotherme 200, und der die feste Phase darstellende Punkt irgendwo auf der  $S$ -Isotherme 200 liegen. Die beiden diese Phasen angehenden Punkte (2) für die feste Phase und (2') für die flüssige Phase sind wieder willkürlich angenommen, weil wir über ihre wirkliche Lage aus dem  $c, t$ -Bild nichts herauslesen können. Wir wissen nur, daß die Gerade (2)(2') durch  $K_2$  gehen muß.

Nach Abkühlung der Legierung auf  $150^\circ$  muß der die flüssige Phase darstellende Punkt irgendwo auf der  $L$ -Isotherme 150 und der die feste Phase vertretende Punkt irgendwo auf der  $S$ -Isotherme 150 liegen. Verbindet man den Schnittpunkt 3' der  $L$ -Isotherme 150 mit der Grenzlinie  $E_2E$  mit  $K_2$  durch eine Gerade und verlängert diese über  $K_2$  hinaus, so trifft sie die  $S$ -Isotherme 150 im Punkt 3. Dieser Punkt liegt innerhalb des zwischen den Grenzlinien  $KC'$  und  $LA'$  liegenden Bereiches. Der Punkt 3 kann sonach keine einheitliche feste Phase, sondern nur ein Gemisch zweier Mischkristalle  $\alpha$  und  $\gamma$  darstellen. Die

beiden Mischkristalle sind angegeben durch die Schnittpunkte  $3^a$  und  $3^c$  der  $S$ -Isotherme 150 mit den Grenzlinien  $LA'$  und  $KC'$ .<sup>1)</sup> Es bestehen sonach zwei feste Phasen  $\alpha$  und  $\gamma$  im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase  $3'$ . Bei drei Phasen ist nur noch eine Veränderliche wahlfrei, z. B. die Temperatur. Wählt man diese, wie hier zu  $150^\circ$ , so ist die Zusammensetzung der einzelnen Phasen genau bestimmt. Es gibt nur zwei feste Phasen  $3^a$  und  $3^c$ , die mit der flüssigen Phase  $3'$  bei  $150^\circ$  im Gleichgewicht stehen können.

Bei der Temperatur  $t_e = 100$  muß der die flüssige Phase darstellende Punkt  $4'$  mit  $E$  zusammenfallen. Der flüssige Rest der Legierung hat somit die eutektische Zusammensetzung erreicht. Der Punkt  $4$ , der über die Zusammensetzung der festen Phasen unterrichtet, muß auf der  $S$ -Isotherme 100 und auf der Verlängerung der Geraden  $4'K_2$  liegen. Er stellt wieder ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Kristallen dar, die jetzt die Zusammensetzung  $A'$  bzw.  $C'$  haben. Die Menge der noch flüssigen Phase ist nach dem Hebelgesetz  $K_24/E4$ ; dieser letzte Rest erstarrt bei gleichbleibender Temperatur  $t_e = 100$  zum eutektischen Gemenge von  $A'$ -,  $B'$ - und  $C'$ -Kristallen. Erst nachdem der letzte Rest der flüssigen Phase erstarrt ist, kann die Temperatur weiter abnehmen.

Die bei der Erstarrung eingetretene Kristallisationsfolge ist also:

$\alpha$ ) erstlich ausgeschiedene  $\alpha$ -Kristalle. Beim Sinken der Temperatur wandeln sich die ursprünglichen  $C$ -armen Mischkristalle (1) um in  $C$ -reichere (2) usw. entsprechend dem Verlauf der Linie (1) (2) 3... bis schließlich der Gehalt an Stoff  $C$  die durch die Grenzlinie  $LA'$  gezogene Grenze erreicht. Von da ab können neben den  $\alpha$ -Kristallen auch noch  $\gamma$ -Kristalle (entsprechend Punkten der Grenzlinie  $KC'$ ) auftreten, und diese bilden nun mit den sich noch weiter ausscheidenden  $\alpha$ -Kristallen (entsprechend Punkten der Grenzlinie  $LA'$ )

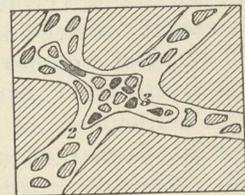
$\beta$ ) ein porphyrisches Zweistoffgemisch ( $\alpha + \gamma$ ), das sich um die erstlich ausgeschiedenen  $\alpha$ -Kristalle herumlegt. Bei weiterer Abkühlung müssen sich die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Kristalle so ändern, daß sie bei der eutektischen Temperatur  $t_e = 100$  die Zusammensetzung  $A'$  und  $C'$  angenommen haben.

$\gamma$ ) Bei  $t_e = 100$  scheidet sich nun das Dreistoffeutektikum  $A' + B' + C'$  ab, in dem das Mengenverhältnis zwischen den einzelnen Kristallarten gegeben wird durch die Lage des Punktes  $E$  zu den Punkten  $A'$ ,  $B'$  und  $C'$  in Abb. 75. Man braucht nur das Hebelgesetz anzuwenden.

Das Gefüge der Legierung dicht unterhalb  $t_e$  wird durch die schematische Abb. 78 veranschaulicht.

Liegt der Kennpunkt  $K_2$  so wie in der Abb. 75, so schneidet die Linie  $EK_2$  bei der Temperatur  $t_e$  die Linie  $A'C'$ . Die Legierung besteht also bei Beginn des Eintritts der eutektischen Temperatur außer aus der flüssigen Phase  $E$

aus Kristallen  $A'$  und  $C'$ . Liegt dagegen der Punkt  $K_2$  so, daß die Verbindungslinie  $EK_2$  die Gerade  $A'B'$  schneidet, so heißt dies, die Legierung besteht bei Beginn der eutektischen Temperatur außer aus dem flüssigen Eutektikum  $E$  aus den beiden festen Phasen  $A'$  und  $B'$ . Zwischen beiden Fällen ist der Grenzfall der, daß der Kennpunkt  $K_2$  auf der Verbindungslinie  $E$  und  $A'$  liegt. Dann ist zu Beginn der eutektischen Temperatur außer der flüssigen Phase nur die feste Phase  $A'$  vorhanden, nicht aber  $C'$  oder  $B'$ . Diese Phasen treten erst infolge der Erstarrung des Eutektikums hinzu. Wir haben somit ein Gebiet  $A'NE$ , das



-   $A'$  (erstliche Kristalle)
-   $B'$  2) Porphyrisches Zweistoffgemisch  $A'+B'$
-   $C'$  3) Dreistoff-Eutektikum

Abb. 78.

<sup>1)</sup> In Abb. 75 sind den Schnittpunkten die Bezeichnungen  $3^a$  und  $3^c$  wegen Platzmangels nicht beigegeben.

nach völliger Erstarrung aus erstlichen  $A'$ -Kristallen, ferner aus porphyrischem Zweistoffgemenge  $A' + C'$  und schließlich aus dem Dreistoffeutektikum  $A' + B' + C'$  besteht. Innerhalb des Gebietes  $A'O'E$  hingegen liegt der Fall etwas anders. Hier besteht die Legierung unterhalb der eutektischen Temperatur aus erstlichen

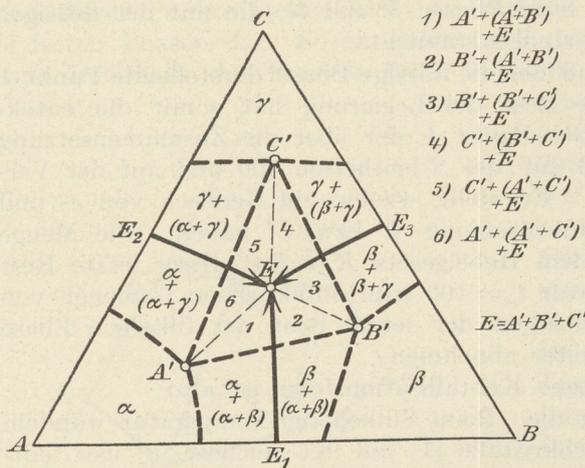


Abb. 79.

festen Phase ist vorläufig unendlich klein. Ihre Zusammensetzung muß einem Punkt der  $S$ -Isotherme  $450^\circ$  entsprechen, dessen wirkliche Lage aber nicht bekannt ist, z. B. Punkt (1). Bei  $400^\circ$  ist die flüssige Phase dargestellt durch einen gewissen, aber unbekanntem Punkt der  $L$ -Isotherme  $400$ , z. B. (2'), die feste Phase durch einen gewissen, aber unbekanntem Punkt auf der  $S$ -Isotherme  $400$ , z. B. (2). Die Verbindungslinie beider muß durch den Punkt  $K_1$  gehen. Die sich zuerst ausscheidenden Kristalle sind  $\gamma$ -Mischkristalle mit hohem Gehalt an Stoff  $C$ . Bei weiterer Abkühlung reichern sie sich entsprechend dem Verlauf der Linie (1) (2) (3) . . . an Stoff  $A$  an, so daß der ihre Zusammensetzung darstellende Punkt schließlich an die Grenze  $KC'$  gelangt. Weitere Vermehrung des Gehaltes an  $A$  ist dann nicht mehr möglich; es müssen sich dann neben den  $\gamma$ -Kristallen auch  $\alpha$ -Kristalle ausscheiden.

Da der der  $L$ -Isotherme  $300^\circ$  entsprechende Punkt  $4'$  bereits eine solche Lage hat, daß die Verbindungslinie  $4'K_1$  die  $S$ -Isotherme  $300^\circ$  innerhalb der Grenzen  $KC'$  und  $LA'$  schneidet, so besteht bei  $300^\circ$  ein dreiphasiges Gleichgewicht und die Punkte  $4$  und  $4'$  geben die tatsächliche Zusammensetzung der Phasen, bzw. der Phasengemische wieder. Punkt  $4$  entspricht einem Gemisch der beiden festen Phasen  $\gamma$  und  $\alpha$ , deren Zusammensetzung gegeben ist durch die Schnittpunkte der  $S$ -Isotherme  $300$  mit den Grenzlinien  $KC'$  und  $LA'$ .

Bei der Temperatur  $350^\circ$  schneidet eine Verbindungsgerade zwischen dem Schnittpunkt der Linie  $E_2E$  und der  $L$ -Isotherme  $350^\circ$  einerseits und dem Punkte  $K_1$  andererseits die  $S$ -Isotherme  $350$  außerhalb der Grenzen  $KC'$  und  $LA'$ , d. h. also, daß bei  $350^\circ$  noch kein dreiphasiges Gleichgewicht bestehen kann, sondern es herrscht noch Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen  $\gamma$ -Mischkristallen und flüssiger Phase, deren wirkliche Zusammensetzung unbekannt ist. Die Lage der sie darstellenden Punkte (3) und (3') ist daher nur willkürlich angenommen.

Bei  $250^\circ$  erfolgt das Ende der Erstarrung. Die Legierung besteht aus einem Gemenge von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Kristallen. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gemenges wird durch den Punkt  $K_1$  auf der  $S$ -Isotherme  $250$  angegeben. Dies Gemenge steht im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase  $5'$ , die durch den Schnittpunkt

Kristallen  $A'$ , aus einem porphyrischen Zweistoffgemenge  $A' + B'$  und schließlich aus dem Dreistoffeutektikum  $A' + B' + C'$  (vgl. Abb. 79).

114. Es soll nun die Erstarrung einer Legierung  $K_1$  untersucht werden, deren Kennpunkt innerhalb des Feldes  $LA'C'K$  (Abb. 75) liegt. Da  $K_1$  einen Punkt der  $L$ -Isotherme  $450^\circ$  bildet, so muß der Beginn der Erstarrung bei  $450^\circ$  eintreten. Das Ende der Erstarrung liegt bei  $250^\circ$ , weil  $K_1$  auch ein Punkt der  $S$ -Isotherme  $250^\circ$  ist. Bei Beginn der Erstarrung wird die flüssige Phase durch den Punkt  $K_1$  selbst dargestellt; die ganze Legierung besteht aus flüssiger Phase. Die Menge der

zwischen der  $L$ -Isotherme 250 und der Linie  $E_2E$  gegeben ist. Da jetzt der Hebelarm der festen Phase Null geworden ist, so ist die Menge der flüssigen Phase unendlich klein. Die erstarrte Legierung besteht aus erstlich ausgeschiedenen  $\gamma$ -Kristallen; zu diesen gesellte sich von einer zwischen 300 und 350° gelegenen Temperatur ab die Ausscheidung des porphyrischen Zweistoffgemisches  $\gamma + \alpha$ , das die erstlichen  $\gamma$ -Kristalle einhüllt. Dies setzt sich unter stetiger Änderung der Zusammensetzung der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Kristalle bis zur Erstarrung bei 250° fort. Die Zusammensetzung dieser Kristalle wird bei dieser Temperatur angegeben durch die Schnittpunkte 5° (für die  $\gamma$ -Kristalle) und 5<sup>a</sup> (für die  $\alpha$ -Kristalle) der  $S$ -Isotherme 250 mit den Grenzlinien  $KC'$  und  $LA'$ . Dreistoffeutektikum kann nicht ausgeschieden werden, weil bereits oberhalb der eutektischen Temperatur  $t_e = 100^\circ$  der letzte flüssige Rest der Legierung aufgebraucht ist.

Liegt der Kennpunkt der Legierung nicht innerhalb des Feldes  $KC'NE_2$ , sondern im Feld  $E_2NA'L$ , so sind die erstlich ausgeschiedenen Kristalle nicht  $\gamma$ - sondern  $\alpha$ -Kristalle. Um diese lagert sich dann wieder die porphyrische Zweistoffmischung  $\alpha + \gamma$ .

**115.** Schließlich ist noch eine Legierung zu betrachten, deren Kennpunkt  $K_3$  innerhalb des Feldes  $BGB'H$  (Abb. 75) liegt, in dem die Legierungen zu homogenen  $\beta$ -Kristallen erstarren müssen.  $K_3$  liegt auf der  $L$ -Isotherme 300, was bedeutet, daß der Beginn der Erstarrung bei 300° eintritt. Das Ende der Erstarrung liegt bei 250°, da  $K_3$  auf der  $S$ -Isotherme 250 liegt. Bei Beginn der Erstarrung, also bei 300° besteht die Legierung ausschließlich aus der flüssigen Phase  $K_3$ ; die Menge der festen Phase ( $\beta$ -Kristalle) ist unendlich klein; ihre Zusammensetzung wird dargestellt durch einen uns unbekanntem Punkt der  $S$ -Isotherme 300. In Abb. 75 ist hierfür der Punkt (1) willkürlich angenommen. Bei der Abkühlung ändert sich die Zusammensetzung der  $\beta$ -Mischkristalle in unbekannter Weise, z. B. nach der Linie (1)2. Ebenso ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase in unbekannter Weise, beispielsweise nach der Linie 2(2'), wobei wir nur wissen, daß der Punkt (2') auf der  $L$ -Isotherme 250 liegen muß. Ist die Temperatur 250 erreicht, so ist die Menge der flüssigen Phase Null geworden, die ganze Legierung ist zu homogenen  $\beta$ -Kristallen erstarrt, die die Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung haben müssen.

**116.** Überträgt man die bisher gemachten Betrachtungen auf die übrigen Felder des  $c, t$ -Bildes der Abb. 75, so erhält man die in Abb. 79 gegebene Übersicht über die Erstarrungsverhältnisse der einzelnen Legierungen. Hierin bedeutet  $(\alpha + \beta)$ ,  $(\alpha + \gamma)$  ... die porphyrischen Zweistoffmischungen aus den Kristallarten  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + \gamma$  ...; ebenso  $(A' + B')$  ... das porphyrische Zweistoffgemisch der Kristalle  $A' + B'$ , ...  $E$  bedeutet das Dreistoffeutektikum  $A' + B' + C'$ .

Die Legierungen, deren Kennpunkte auf einer der Grenzlinien  $E_1E$ ,  $E_2E$ ,  $E_3E$  liegen, scheiden keine erstlichen Kristalle aus, sondern sogleich eines der porphyrischen Zweistoffgemische. Die Legierung  $E$  scheidet erstlich nichts ab. Sie erstarrt ausschließlich zum Eutektikum  $A' + B' + C'$ .

**117.** Aus dem  $c, t$ -Bild 75 kann man sich die besonderen Fälle ableiten. Wird z. B. die Lücke zwischen den Mischkristallen für zwei Stoffe, beispielsweise für  $B$  und  $C$  gleich 100, ist also zwischen den genannten Stoffen überhaupt keine Löslichkeit im festen Zustand vorhanden, so ändert sich in Abb. 75 weiter nichts, als daß der Punkt  $J$  mit  $C$  und der Punkt  $H$  mit  $B$  zusammenfällt.

Andererseits ist folgender Fall denkbar: Die Lücke der Mischkristalle ist bei allen drei Zweistoffpaaren gleich Null. Die Zweistoff- $c, t$ -Bilder entsprechen alle der Art  $Aa1\gamma$ . Bei dem Dreistoffsystem besteht aber eine Lücke in der Löslichkeit, die z. B. durch das Dreieck  $A'B'C'$  angedeutet werden soll. Dann ändert

sich im  $c, t$ -Bild 75 nichts weiter, als daß die Punkte  $F$  und  $G$  nach  $O$ , die Punkte  $H$  und  $J$  nach  $P$ , und die Punkte  $L$  und  $K$  nach  $N$  fallen. Die Linien  $E_1O, E_2N, E_3P$  entsprechen dann der Lage der tiefsten Punkte der  $L$ -Fläche, bei denen die  $L$ - und  $S$ -Fläche sich berühren. Die Strecken  $OE, PE, NE$  sind wiederum eutektische Grenzlinien wie früher und  $E$  ist das Dreistoffeutektikum.

**118.** Es sollen jetzt folgende Voraussetzungen gemacht werden:

a) Die Löslichkeit der drei Stoffe  $A, B$  und  $C$  im flüssigen Zustand ist vollkommen.

b) Die beiden Stoffe  $A$  und  $C$  bilden eine chemische Verbindung  $V$ .

c) Im festen Zustand besitzt keiner der vier Stoffe  $A, B, C, V$  gegenseitige Löslichkeit.

d) Die Erstarrungstemperatur jedes der vier Stoffe wird durch Zutritt des anderen erniedrigt.

Wegen der Bedingung c) können als feste Phasen nur die vier Körper  $A, B, C$  und  $V$  auftreten. Man kann dann das System in zwei Dreistoffsysteme zerlegen, nämlich in das System  $AVB$  und das System  $VCB$  (Abb. 80).

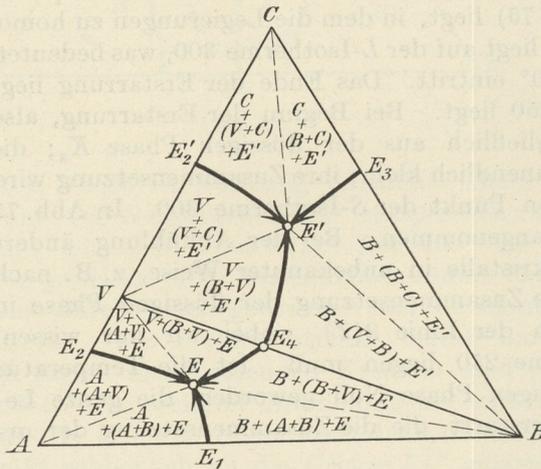


Abb. 80.

Wir setzen noch weiter voraus, daß die Verbindung  $V$  unzersetzt schmilzt, dann ist in dem Zweistoff- $c, t$ -Bild  $A + C$  ein Höchstpunkt, der dem Erstarrungspunkt  $V$  entspricht (61). Bei  $E_2$  und  $E_2'$  mögen die Zweistoffeutektika  $A + V$  und  $V + C$  liegen. Da auch die Zweistoffsysteme  $AB, BC$  und  $VB$  je ein Eutektikum bilden entsprechend den Punkten  $E_1, E_3$  und  $E_4$ , so erhält man die in Abb. 80 stark ausgezogenen eutektischen Linien, die alle nach der Richtung der Pfeile innerhalb der  $L$ -Fläche abfallen.

Um zu ermitteln, was die einzelnen Legierungen innerhalb der einzelnen

Felder bei der Erstarrung ergeben, hat man das in Absatz 109 bis 111 beschriebene Verfahren anzuwenden. Man erhält dann die Ergebnisse, wie sie in Abb. 80 eingetragen sind. Hierin bedeuten die Einzelbuchstaben die Art der erstlich ausgeschiedenen Kristalle. Das Zeichen  $A$  heißt also, daß die Legierung erstlich  $A$ -Kristalle aussondert. Das Zeichen  $(A + V)$  bedeutet, daß die erstlich ausgeschiedenen Kristalle von einem porphyrischen Zweistoffgemenge aus Kristallen  $A$  und  $V$  umgeben sind. Das Zeichen  $E$  und  $E'$  bedeutet, daß die erstlichen Kristalle und das porphyrische Zweistoffgemisch eingebettet liegen in dem Dreistoffeutektikum  $E$  (aus  $A + B + V$ ) oder  $E'$  (aus  $B + C + V$ ).

**119.** Die unter Nr. 118 angegebenen Voraussetzungen werden aufrecht erhalten. Es wird aber außerdem vorausgesetzt, daß die Verbindung  $V$  der Stoffe  $B$  und  $C$  nicht unzersetzt schmelzen kann.

Das Zweistoffsystem  $BC$  habe das  $c, t$ -Bild Abb. 81. Die Zweistoff- $c, t$ -Bilder für die Stoffe  $A + B$  und  $A + C$  sollen der Art  $Aa2\gamma'$  entsprechen. Wenn nur die beiden Stoffe  $B$  und  $C$  vorhanden sind, so besteht, wie Abb. 81 zeigt, eine Umwandlungstemperatur  $t_{u1}$ , bei der Kristalle von  $C$  mit der festen Verbindung  $V$  und flüssiger Phase  $U'$  im Gleichgewicht stehen können. Das Gleichgewicht ist dreiphasig, und mithin bei zwei Stoffen nur bei einer einzigen Tem-

peratur und mit drei ganz genau bestimmten Phasen möglich. Tritt im Dreistoffsystem zu den Stoffen *B* und *C* noch der Stoff *A* hinzu, so läßt das Gleichgewicht zwischen den Kristallen *C*, den Kristallen der Verbindung *V* und der flüssigen Phase wegen der Stoffzahl 3 noch eine wahlfreie Veränderliche übrig. Es kann somit bei verschiedenen Temperaturen bestehen, die beispielsweise durch die Punkte der Linie *UD* in Abb. 82 angegeben sind. Die Umwandlungstemperatur wird im allgemeinen von  $t_{u1}$  aus sinken. Im Punkt *D* tritt zu den festen Phasen *C*, *V* noch die feste Phase *A* hinzu, da ja jeder Punkt der Linie  $E_2E$  solchen

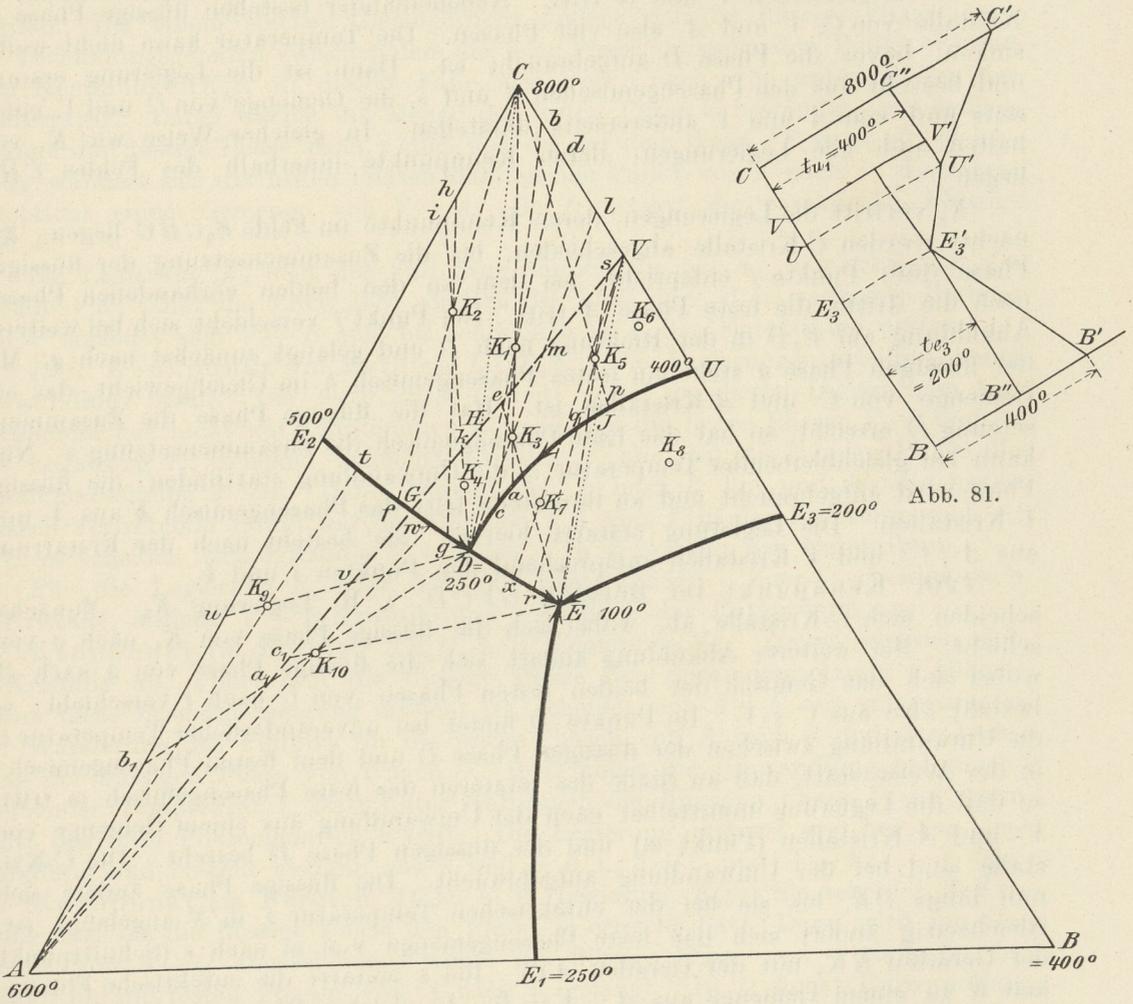


Abb. 81.

Abb. 82.

flüssigen Phasen entspricht, die mit *A* und *C* gleichzeitig im Gleichgewicht stehen. Das Gleichgewicht ist nun vierphasig. Es kann somit nur eine einzige flüssige Phase *D* bei einer bestimmten einzigen Temperatur  $t_u$  geben, die das Gleichgewicht zuläßt.

Kennpunkt im Bereich  $E_2CVG$ , z. B. Legierung  $K_1$ . Die Legierung scheidet von dem Beginn der Erstarrung an *C*-Kristalle aus. Hierbei bewegt sich beim Sinken der Temperatur der die flüssige Phase darstellende Punkt auf der Linie  $CK_1a$  von  $K_1$  in der Richtung auf *a* zu. Ist die dem Punkte *a* entsprechende Temperatur erreicht, so tritt zu den beiden Phasen *C* und *a* noch die feste Phase *V* hinzu. Ihre Menge ist vorläufig noch unendlich klein. Bei

weiterem Sinken der Temperatur wächst die Menge von  $V$ . Der Punkt  $a$  bewegt sich auf  $aD$  in der Richtung nach  $D$  beispielsweise bis zum Punkte  $c$ . Das dann mit der flüssigen Phase  $c$  im Gleichgewicht befindliche feste Phasengemisch wird durch den Punkt  $b$  gegeben. Es ist aus Kristallen  $C$  und  $V$  aufgebaut. Schließlich verschiebt sich beim Sinken der Temperatur das Gleichgewicht so, daß es durch die Punkte  $D$  und  $d$  gegeben wird. Die Temperatur ist jetzt die der Umwandlung  $t_u$ . Diese vollzieht sich bei gleichbleibender Temperatur unter Aufbrauch der flüssigen Phase  $D$ , an deren Stelle das durch den Punkt  $e$  angegebene Gemisch von Kristallen  $V$  und  $A$  tritt. Nebeneinander bestehen flüssige Phase  $D$ , Kristalle von  $C$ ,  $V$  und  $A$ , also vier Phasen. Die Temperatur kann nicht weiter sinken, bevor die Phase  $D$  aufgebraucht ist. Dann ist die Legierung erstarrt und besteht aus den Phasengemischen  $d$  und  $e$ , die Gemenge von  $C$  und  $V$  einerseits und von  $A$  und  $V$  andererseits darstellen. In gleicher Weise wie  $K_1$  verhalten sich alle Legierungen, deren Kennpunkte innerhalb des Feldes  $CHV$  liegen.

$K_2$  vertritt die Legierungen, deren Kennpunkte im Felde  $E_2CHG$  liegen. Zunächst werden  $C$ -Kristalle abgeschieden, bis die Zusammensetzung der flüssigen Phase dem Punkte  $f$  entspricht, bei dem zu den beiden vorhandenen Phasen noch die dritte, die feste Phase  $A$  tritt. Der Punkt  $f$  verschiebt sich bei weiterer Abkühlung auf  $E_2D$  in der Richtung nach  $D$  und gelangt zunächst nach  $g$ . Mit der flüssigen Phase  $g$  steht ein festes Phasengemisch  $h$  im Gleichgewicht, das ein Gemenge von  $C$ - und  $A$ -Kristallen ist. Hat die flüssige Phase die Zusammensetzung  $D$  erreicht, so hat das feste Phasengemisch die Zusammensetzung  $i$ . Nun kann bei gleichbleibender Temperatur  $t_u$  die Umwandlung stattfinden; die flüssige Phase wird aufgebraucht und an ihre Stelle tritt das Phasengemisch  $k$  aus  $A$ - und  $V$ -Kristallen. Die Legierung erstarrt hierbei. Sie besteht nach der Erstarrung aus  $A$ -,  $C$ - und  $V$ -Kristallen entsprechend den Punkten  $i$  und  $k$ .

**120.** Kennpunkt im Bereich  $GVUD$ , z. B. Legierung  $K_3$ . Zunächst scheiden sich  $C$ -Kristalle ab, wobei sich die flüssige Phase von  $K_3$  nach  $a$  verschiebt. Bei weiterer Abkühlung ändert sich die flüssige Phase von  $a$  nach  $D$ , wobei sich das Gemisch der beiden festen Phasen von  $C$  nach  $l$  verschiebt; es besteht also aus  $C + V$ . Im Punkte  $D$  findet bei unveränderlicher Temperatur  $t_u$  die Umwandlung zwischen der flüssigen Phase  $D$  und dem festen Phasengemisch  $l$  in der Weise statt, daß an Stelle des letzteren das feste Phasengemisch  $m$  tritt, so daß die Legierung unmittelbar nach der Umwandlung aus einem Gemenge von  $V$ - und  $A$ -Kristallen (Punkt  $m$ ) und der flüssigen Phase  $D$  besteht. Die  $C$ -Kristalle sind bei der Umwandlung aufgebraucht. Die flüssige Phase ändert sich nun längs  $DE$ , bis sie bei der eutektischen Temperatur  $t_e$  in  $E$  angelangt ist. Gleichzeitig ändert sich das feste Phasengemenge von  $m$  nach  $e$  (Schnittpunkt der Geraden  $EK_3$  mit der Geraden  $AV$ ). Bei  $t_e$  erstarrt die eutektische Flüssigkeit  $E$  zu einem Gemenge aus  $A + V + B$ . In gleicher Weise wie Legierung  $K_3$  verhalten sich alle Legierungen, deren Kennpunkte innerhalb des Dreiecks  $VHD$  liegen.

Liegt der Kennpunkt  $K_4$  einer Legierung so, daß die Verbindungsgerade  $CK_4$  die Linie  $GDE$  zwischen  $G$  und  $D$  schneidet, so scheiden sich erst  $C$ -Kristalle, danach  $A + C$ -Kristalle aus, bis die flüssige Phase die Zusammensetzung  $D$  erreicht hat. Hier findet Umwandlung statt, indem an die Stelle des festen Phasengemisches  $C + A$  das Gemisch  $V + A$  unter Aufbrauch von  $C$  tritt. Das nach der Umwandlung mit der flüssigen Phase  $D$  im Gleichgewicht befindliche feste Phasengemisch ist dargestellt durch den Schnittpunkt  $k$  der Geraden  $DK_4$  mit der Geraden  $AV$ . Bei weiterer Abkühlung wandert der die flüssige Phase darstellende Punkt von  $D$  nach  $E$  und der das feste Phasengemisch darstellende

Punkt  $k$  auf  $VA$  in der Richtung auf  $A$  weiter. Bei  $E$  erstarrt die eutektische Legierung  $E$  zu  $A + V + B$ .

Eine Legierung  $K_5$  erstarrt in folgender Weise: Zunächst scheidet sich  $C$  aus, wobei die flüssige Phase von  $K_5$  nach  $p$  wandert. Während der Änderung der flüssigen Phase von  $p$  nach  $q$  ändern sich die festen Phasen von  $C$  nach  $V$ , d. h. zu den ausgeschiedenen Kristallen  $C$  gesellen sich Kristalle  $V$ , bis schließlich die feste Phase nur noch aus  $V$ -Kristallen besteht, wenn die flüssige Phase die Zusammensetzung  $q$  erreicht hat. Das Gleichgewicht ist also zweiphasig geworden. Bei einem solchen Gleichgewicht ändert sich die flüssige Phase längs der Verbindungsgeraden zwischen dem die feste Phase darstellenden Punkt ( $V$ ) und dem Kennpunkt ( $K_5$ ); in diesem Falle also von  $q$  nach  $r$  zu unter Sinken der Temperatur. Dabei wächst die Menge der festen Phase  $V$  beständig. Schließlich gelangt die flüssige Phase nach  $r$  und von da auf dem Wege  $rE$  nach  $E$ ; gleichzeitig wandert der die festen Phasen darstellende Punkt von  $V$  nach  $s$ . Letzteres entspricht einem Gemenge von  $V + A$ . Bei  $t_e$  erstarrt die eutektische Flüssigkeit  $E$ .

Bei Legierung  $K_6$  liegt der Fall ganz ähnlich wie bei  $K_5$ , nur schneidet die Gerade  $VK_6$  nicht die Linie  $DE$ , sondern die Linie  $E_3E$ , d. h. nach der Bildung von  $V$  scheidet sich  $V + B$  aus, bis schließlich in  $E$  das Eutektikum erstarrt.

**121.** Kennpunkt im Bereich  $DUE_3E$ . Die Legierungen erleiden keine Umwandlung mehr. Die feste Phase  $C$  tritt somit in diesen Legierungen von vornherein gar nicht auf; vorkommen können nur die festen Phasen  $V$ ,  $B$  und  $A$ . Die Legierung  $K_7$  scheidet zunächst Kristalle  $V$  aus, bis die flüssige Phase die Zusammensetzung  $x$  hat. Dann bewegt sich  $x$  nach  $E$  hin und der die festen Phasen vertretende Punkt auf der Geraden  $VA$  von  $V$  in der Richtung nach  $A$ , d. h. es scheiden sich Kristalle  $V + A$  aus. In  $E$  erstarrt das Eutektikum.

Für die Legierung  $K_8$  liegt der Fall ganz ähnlich. Zuerst scheiden sich  $V$ -Kristalle, alsdann  $V + B$ -Kristalle und schließlich das Eutektikum aus.

Kennpunkt im Bereich  $AE_2G$ , z. B. Legierung  $K_9$ . Zuerst scheiden sich  $A$ -Kristalle ab, wobei sich die flüssige Phase der Zusammensetzung  $t$  nähert. Wenn diese Zusammensetzung erreicht ist, scheidet sich  $A + C$  aus entsprechend der Wanderung des Punktes für die festen Phasen von  $A$  nach  $u$  und der Änderung der flüssigen Phase von  $t$  nach  $D$ . In  $D$  findet die Umwandlung bei gleichbleibender Temperatur  $t_u$  statt unter Aufbrauch der flüssigen Phase  $D$ , an deren Statt das feste Phasengemisch  $v$  tritt. Die Legierung erstarrt also bei der Umwandlung und besteht alsdann aus  $u$  und  $v$ , d. i.  $A + C$  und  $A + V$ .

Kennpunkt im Bereich  $AGD$ , z. B. Legierung  $K_{10}$ . Sie scheidet  $A$ -Kristalle aus, bis die flüssige Phase den Punkt  $w$  erreicht hat. Dann wird ein Gemenge von  $A + C$  abgeschieden, wobei die flüssige Phase von  $w$  nach  $D$ , der Punkt für die festen Phasen von  $A$  nach  $b_1$  gelangt. In  $D$  findet Umwandlung statt. An Stelle des Punktes  $b_1$  für die festen Phasen tritt jetzt Punkt  $a_1$ , der einem Gemenge von  $A + V$  entspricht. Die feste Phase  $C$  verschwindet also während der Umwandlung. Die noch übrige flüssige Phase ändert sich nach erfolgter Umwandlung von  $D$  nach  $E$ ; die Zusammensetzung der festen Phasen wird dann durch Punkt  $c_1$  dargestellt. Das Eutektikum  $E$  erstarrt.

Kennpunkt im Bereich  $ADEE_1$ . In diesen Legierungen tritt die feste Phase  $C$  von vornherein nicht erst auf; an ihre Stelle tritt sofort  $V$ . Zuerst scheiden sich  $A$ -Kristalle ab, alsdann je nach der Lage des Kennpunktes entweder ein Gemisch von Kristallen  $A + V$ , oder von Kristallen  $A + B$ , wobei die flüssige Phase sich dem eutektischen Punkte  $E$  nähert. Bei  $t_e$  erstarrt das Eutektikum  $E$ .

Kennpunkt im Bereich  $BE_1EE_3$ . Die hierher gehörigen Legierungen bieten nichts Neues. Sie scheiden erstlich  $B$ -Kristalle ab; dann in zweiter Linie

Gemische von  $B + A$ - oder  $B + V$ -Kristallen, je nachdem auf welcher Seite von  $BE$  der Kennpunkt liegt. Hierbei nähert sich die flüssige Phase dem Punkt  $E$ , der bei der Temperatur  $t_e$  erreicht wird, wobei das Eutektikum erstarrt.

122. Das bisher Besprochene läßt sich wie folgt zusammenfassen, wobei die Zahlen die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Vorgänge angeben:

- Feld  $E_2CVG$ : 1. Ausscheidung von  $C$ -Kristallen.  
 2. „ „ „  $C + V$ - oder  $C + A$ -Kristallen.  
 3. Umwandlung in  $D$  unter Verschwinden der flüssigen Phase. Erstarrung zu Gemenge von  $A + C + V$ .
- Feld  $GVUD$ : 1. Ausscheidung von  $C$ -Kristallen.  
 2. „ „ „  $C + V$ - oder  $C + A$ -Kristallen.  
 3. Verschwinden von  $C$  beim Umwandlungspunkt  $D$  oder einem Punkte der Linie  $UD$ ; Auftreten eines Gemisches  $V + A$  oder  $V + B$ .  
 4. Erstarrung des Eutektikums  $E$  zu  $A + B + V$ .
- Feld  $DUE_3E$ : 1. Ausscheidung von  $V$ -Kristallen.  
 2. „ „ „  $V + A$ - oder  $V + B$ -Kristallen.  
 3. Erstarrung des Eutektikums  $E$  zu  $A + B + V$ .
- Feld  $AE_2G$ : 1. Ausscheidung von  $A$ -Kristallen.  
 2. „ „ „  $A + C$ -Kristallen.  
 3. In  $D$  Umwandlung und Erstarrung zu  $A + C + V$ -Kristallen.
- Feld  $AGD$ : 1. Ausscheidung von  $A$ -Kristallen.  
 2. „ „ „  $A + C$ -Kristallen.  
 3. Umwandlung in  $D$ . Verschwinden von  $C$ . Übrig bleibt  $V + A$ .  
 4. Erstarrung des Eutektikums  $E$  zu  $A + B + V$ .
- Feld  $ADEE_1$ : 1. Ausscheidung von  $A$ -Kristallen.  
 2. „ „ „  $A + V$ - oder  $A + B$ -Kristallen.  
 3. Erstarrung des Eutektikums  $E$  zu  $A + B + V$ .
- Feld  $BE_1EE_3$ : 1. Ausscheidung von  $B$ -Kristallen.  
 2. „ „ „  $B + A$ - oder  $B + V$ -Kristallen.  
 3. Erstarrung des Eutektikums  $E$  zu  $A + B + V$ .

123. Aus Abb. 82 läßt sich noch ein anderer Fall ableiten. Es werde vorausgesetzt, daß die beiden Stoffe  $B$  und  $C$  eine Verbindung zu bilden vermögen, die zwar oberhalb der eutektischen Temperatur  $t_{e_3}$  des Punktes  $E_3$  nicht beständig ist, aber zwischen den beiden eutektischen Temperaturen  $E$  und  $E_3$  ein Beständigkeitsbereich besitzt. Alle anderen Voraussetzungen bleiben dieselben wie in Absatz 118 und 119. (Vgl. A. Stoffel,  $L_1$  18.) Der Fall ergibt sich aus Abb. 82, wenn der Punkt  $U$  auf die Linie  $EE_3$  fällt, wie in Abb. 83. Der Temperaturabfall ist durch eingezeichnete Pfeile angedeutet. Der Punkt  $D$  muß in der  $L$ -Fläche tiefer liegen als  $U$ ; ebenso aus bekannten Gründen der Punkt  $E$  tiefer als  $D$ . Bei Temperaturen, die über der dem Punkte  $U$  in der  $L$ -Fläche entsprechenden Temperatur liegen, kann die Verbindung nicht bestehen. Sie kann sich erst unterhalb dieser Temperatur bilden.

Der Vorgang bei der Erstarrung der einzelnen Legierungen ist im folgenden kurz geschildert.

Ia. Feld  $CE_2GF$ : Legierung  $K_1$ . Zuerst Ausscheidung von  $C$ -Kristallen. Flüssige Phase von  $K_1$  nach  $a$ . Alsdann flüssige Phase von  $a$  nach  $D$ ; feste

Phasen von *C* nach *b*, also Ausscheidung von  $C + A$ . In *D* Umwandlung. Flüssige Phase verschwindet. An ihre Stelle tritt das feste Phasengemisch *c*, entsprechend  $V + A$ . Legierung besteht nach Erstarrung aus  $C + A + V$ .

Ib. Feld *CFJ*: Legierung  $K_2$ . Zunächst Ausscheidung von *C*, wobei flüssige Phase von  $K_2$  nach *d* wandert. Wandern der flüssigen Phase von *d* nach *D*, dabei Ausscheidung von  $C + V$ . (Verbindung *V* wird mit ausgeschieden, weil die Punkte *d* bis *D* auf der Umwandlungslinie *UD* liegen.) Ist flüssige Phase in *D*, so liegt fester Phasenpunkt in *e*. In *D* Umwandlung. Flüssige Phase verschwindet. Sie wird ersetzt durch Phasengemisch  $f = A + V$ . Legierung besteht nach Erstarrung aus  $C + A + V$ .

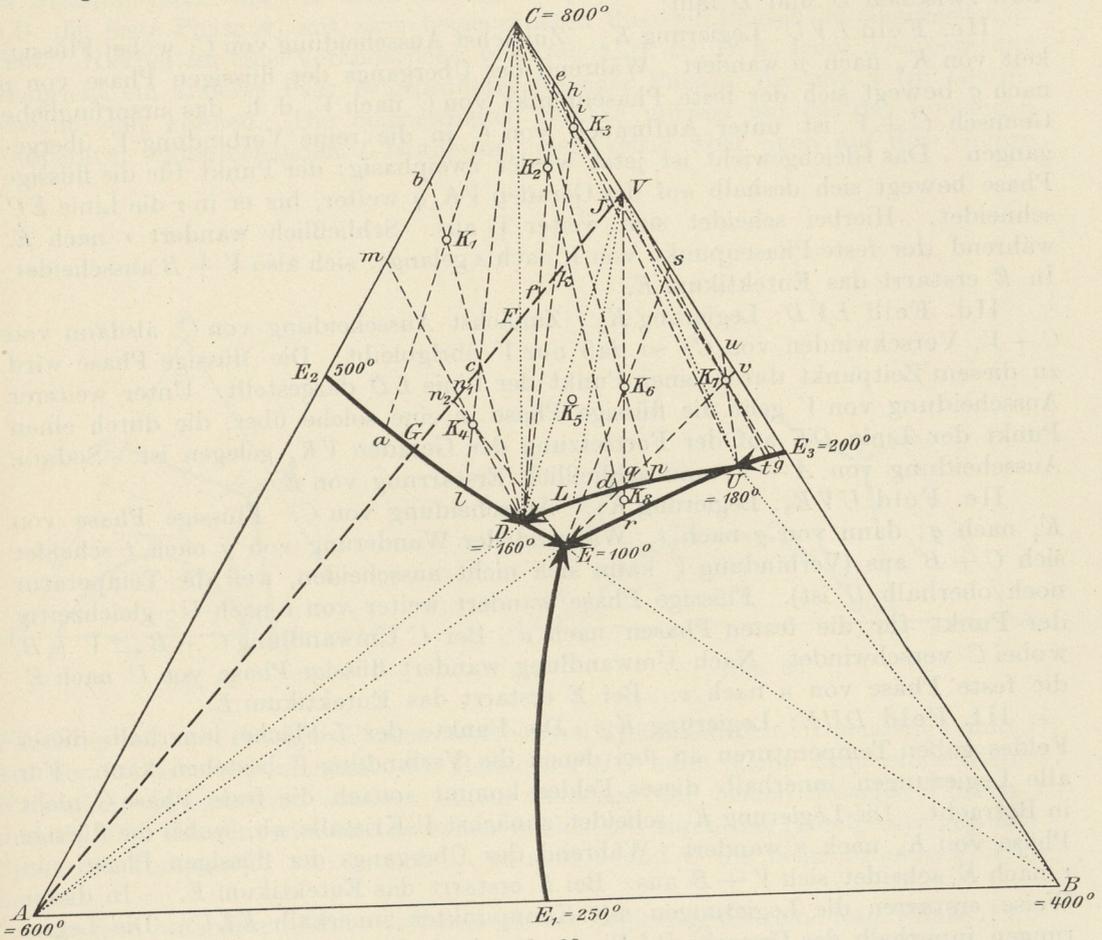


Abb. 83.

Ic. Feld *CJV*: Legierung  $K_3$ . Zunächst Ausscheidung von *C*, wobei flüssige Phase von  $K_3$  nach *g* wandert. Flüssige Phase wandert weiter von *g* nach *U*, fester Phasenpunkt von *C* nach  $h = C + B$ . (*V* kann sich noch nicht ausscheiden, weil die Strecke *gU* oberhalb der Temperatur *U* liegt, also die Verbindung *V* noch nicht bestehen kann.) In *U* Umwandlung  $C + B \rightleftharpoons C + V$ . Für letzteres Gemenge  $C + V$  gibt Punkt *h* die Zusammensetzung an. Wandert die flüssige Phase von *U* nach *D* weiter, so bewegt sich der feste Phasenpunkt von *h* nach *i*. In *D* Umwandlung unter Verbrauch der flüssigen Phase, an deren Stelle das Gemenge fester Phasen  $k = A + V$  tritt. Die Legierung besteht also nach der Erstarrung aus  $C + A + V$ .

124. IIa. Feld  $GDF$ : Legierung  $K_4$ . Zunächst Ausscheidung von  $C$ , wobei flüssige Phase von  $K_4$  nach  $l$  wandert. Bewegung des flüssigen Phasenpunktes von  $l$  nach  $D$ , des festen Phasenpunktes von  $C$  nach  $m = C + A$ . In  $D$  Umwandlung des festen Phasengemisches  $m$  in  $n_1$ , also Umwandlung  $C + A \rightleftharpoons V + A$ . Flüssige Phase wandert nach der Umwandlung von  $D$  nach  $E$ , der Punkt  $n_1$  nach  $n_2$ . In  $E$  erstarrt das Dreistoffeutektikum  $E$  zu  $A + B + V$ .

IIb. Feld  $DFV$ : Erstliche Ausscheidung von  $C$ , alsdann von  $C + V$ . Umwandlung in  $D$ . Verschwinden des Gemisches  $C + V$ , an dessen Stelle das Gemisch  $V + A$  tritt. Endlich Erstarrung des Eutektikums  $E$ . Der ganze Unterschied gegenüber dem Feld  $GDF$  ist, daß Punkt  $l$  nicht zwischen  $G$  und  $D$ , sondern zwischen  $U$  und  $D$  fällt.

IIc. Feld  $LVU$ : Legierung  $K_6$ . Zunächst Ausscheidung von  $C$ , wobei Flüssigkeit von  $K_6$  nach  $p$  wandert. Während des Übergangs der flüssigen Phase von  $p$  nach  $q$  bewegt sich der feste Phasenpunkt von  $C$  nach  $V$ , d. h. das ursprüngliche Gemisch  $C + V$  ist unter Aufbrauch von  $C$  in die reine Verbindung  $V$  übergegangen. Das Gleichgewicht ist jetzt wieder zweiphasig; der Punkt für die flüssige Phase bewegt sich deshalb auf der Geraden  $VK_6q$  weiter, bis er in  $r$  die Linie  $EU$  schneidet. Hierbei scheidet sich weiter  $V$  aus. Schließlich wandert  $r$  nach  $E$ , während der feste Phasenpunkt von  $V$  nach  $s$  gelangt, sich also  $V + B$  ausscheidet. In  $E$  erstarrt das Eutektikum  $E$ .

IId. Feld  $LVD$ : Legierung  $K_5$ . Zunächst Ausscheidung von  $C$ , alsdann von  $C + V$ , Verschwinden von  $C$ , so daß nur  $V$  übrigbleibt. Die flüssige Phase wird zu diesem Zeitpunkt durch einen Punkt der Linie  $LD$  dargestellt. Unter weiterer Ausscheidung von  $V$  geht die flüssige Phase in eine solche über, die durch einen Punkt der Linie  $DE$  auf der Fortsetzung der Geraden  $VK_5$  gelegen ist. Sodann Ausscheidung von  $A + V$ , und schließlich Erstarrung von  $E$ .

IIe. Feld  $UVE_3$ : Legierung  $K_7$ . Ausscheidung von  $C$ . Flüssige Phase von  $K_7$  nach  $g$ ; dann von  $g$  nach  $t$ . Während der Wanderung von  $g$  nach  $t$  scheidet sich  $C + B$  aus (Verbindung  $V$  kann sich nicht ausscheiden, weil die Temperatur noch oberhalb  $U$  ist). Flüssige Phase wandert weiter von  $t$  nach  $U$ ; gleichzeitig der Punkt für die festen Phasen nach  $u$ . Bei  $U$  Umwandlung  $C + B \rightleftharpoons V + B$ , wobei  $C$  verschwindet. Nach Umwandlung wandert flüssige Phase von  $U$  nach  $E$ ; die feste Phase von  $u$  nach  $v$ . Bei  $E$  erstarrt das Eutektikum  $E$ .

III. Feld  $DUE$ : Legierung  $K_8$ . Die Punkte der  $L$ -Fläche innerhalb dieses Feldes geben Temperaturen an, bei denen die Verbindung  $V$  bestehen kann. Für alle Legierungen innerhalb dieses Feldes kommt sonach die feste Phase  $C$  nicht in Betracht. Die Legierung  $K_8$  scheidet zunächst  $V$ -Kristalle ab, wobei die flüssige Phase von  $K_8$  nach  $r$  wandert. Während des Übergangs der flüssigen Phase von  $r$  nach  $E$  scheidet sich  $V + B$  aus. Bei  $E$  erstarrt das Eutektikum  $E$ . — In dieser Weise erstarren die Legierungen mit Kennpunkten innerhalb  $ELU$ . Die Legierungen innerhalb des Dreiecks  $DLE$  zeigen ganz ähnliche Verhältnisse; nur scheidet sich nach den  $V$ -Kristallen nicht  $V + B$ , sondern  $V + A$  aus. Zuletzt erstarrt auch hier Eutektikum  $E$ .

125. IVa.  $BUE_3$ . Erstliche Abscheidung von  $B$ , dann von  $B + C$ . Dabei bewegt sich die flüssige Phase auf  $E_3U$  in der Richtung auf  $U$ . In  $U$  angekommen, wandelt sich das Gemenge  $B + C$  um in  $B + V$ , wobei  $C$  verschwindet. Bei weiterer Abkühlung wandert die flüssige Phase von  $U$  nach  $E$ , wobei sich das Gemisch  $B + V$  an  $V$  anreichert. In  $E$  Ende der Erstarrung.

IVb. Feld  $BUE$ : Erstliche Abscheidung von  $B$ , dann von  $B + V$ . Erstarrung des Eutektikums  $E$ .

IVc. Feld  $BEE_1$ : 1.  $B$ -Kristalle. 2.  $B + A$ . 3. Eutektikum  $E$ .

Va. Feld  $AEE_1$ : 1.  $A$ . 2.  $A + B$ . 3.  $E$ .

Vb. Feld *AED*: 1. *A*. 2. *A + V*. 3. *E*.

Vc. Feld *ADG*: 1. *A*. 2. *A + C*. 3. Umwandlung in *D*:  $A + C \rightleftharpoons A + V$ . 4. *E*.

Vd. Feld *AGE<sub>2</sub>*: 1. *A*. 2. *A + C*. 3. In *D* Umwandlung  $A + C \rightleftharpoons A + V$  unter Erstarrung. Phase *C* wird hierbei nicht aufgebraucht und bleibt in der erstarrten Legierung.

**126.** Die Mischbarkeit der drei Stoffe *A, B, C* im flüssigen Zustand sei nicht vollkommen, so daß zwei flüssige Phasen vorhanden sein können. Es werde z. B. angenommen, daß die beiden Stoffe *A + B* bei einer Temperatur *t* im flüssigen Zustande die Mischungslücke *FG* haben, wie in Abb. 84. Im Dreistoffsystem muß es dann Gleichgewichte geben, bei denen eine feste Phase, z. B. die feste Phase *A*, mit zwei beigeordneten flüssigen Phasen im Gleichgewicht steht. Hierbei ist eine Veränderliche wahlfrei, z. B. *t*. D. h. jeder Temperatur *t* entspricht ein anderes Paar beigeordneter flüssiger Phasen, die mit *A* im Gleichgewicht sein können. Die beigeordneten Punkte müssen auf der der jeweiligen Temperatur entsprechenden *L*-Isotherme, gleichzeitig aber auch auf der Grenze

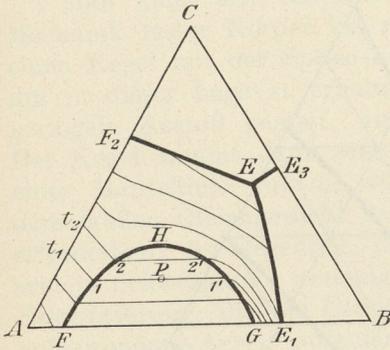


Abb. 84.

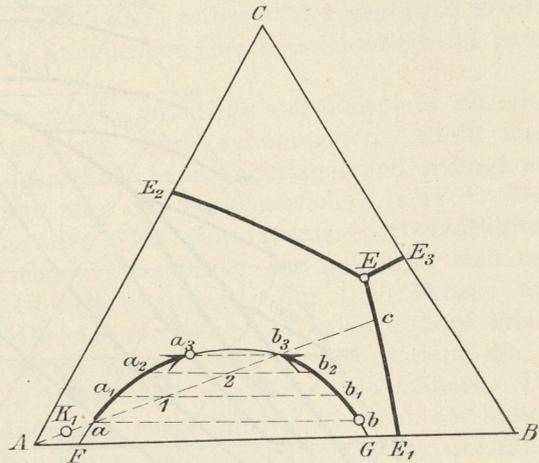


Abb. 85.

*FHG* der aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Systeme liegen. Irgendein Punkt *P* auf der Isotherme *t<sub>1</sub>* innerhalb des Bereichs *FHG* kann nicht einer einheitlichen Flüssigkeit entsprechen, sondern einem Gemenge der beiden flüssigen Phasen 1 und 1'. Das Mengenverhältnis zwischen beiden ist durch das Hebelgesetz gegeben. Sinkt die Temperatur von *t<sub>1</sub>* nach *t<sub>2</sub>*, so sind 2 und 2' die beigeordneten Flüssigkeiten.

In dem besonderen Falle, daß sich aus der Legierung die reine feste Phase *A* abscheidet und daß, abgesehen von der Lücke der Mischbarkeit im flüssigen Zustande, die Erstarrung in ähnlicher Art vor sich geht wie in Abb. 71, ergibt sich die Erstarrung einer Legierung *K<sub>1</sub>* wie folgt (s. Abb. 85). Zunächst scheidet sich *A* aus und die flüssige Phase ändert ihre Zusammensetzung entsprechend der Verschiebung des Punktes *K<sub>1</sub>* nach *a*. Dort tritt die Gerade *AK<sub>1</sub>a* in das Entmischungsgebiet ein. Der flüssigen Phase *a* beigeordnet ist die flüssige Phase *b*, die auf derselben *L*-Isotherme liegt, wie *a*. Die flüssige Phase zerfällt also in die beiden beigeordneten Phasen *a* und *b*, wobei die Menge der letzteren vorläufig noch unendlich klein ist. Bei sinkender Temperatur würde sich der die flüssigen Phasen darstellende Punkt etwa nach 1 verschieben, wenn kein Entmischungsgebiet vorhanden wäre. Da aber 1 in dem Bereich der entmischten Flüssigkeiten liegt, entspricht Punkt 1 nur einem Komplex der beiden flüssigen Phasen *a<sub>1</sub>* und *b<sub>1</sub>*.

Beide Punkte  $a_1$  und  $b_1$  liegen wieder auf einer gemeinschaftlichen  $L$ -Isotherme. Bei weiter sinkender Temperatur ergeben sich unter fortgesetzter Ausscheidung von Kristallen  $A$  die beiden beigeordneten flüssigen Phasen  $a_2$  und  $b_2$ , bis schließlich beim Austritt der punktierten Geraden  $A K_1 a b_3$  aus dem Entmischungsgebiet die beiden beigeordneten Phasen  $a_3$  und  $b_3$  erhalten werden. Hierbei ist die Menge der ersteren gleich Null geworden, der flüssige Teil der Legierung besteht ausschließlich aus  $b_3$ . Von jetzt ab wandert der die flüssige Phase darstellende Punkt von  $b_3$  nach  $c$  und von da nach  $E$ , wo der flüssige Rest der Legierung zum Eutektikum erstarrt. Während des Durchgangs der Geraden  $ab_3$  durch das Entmischungs-

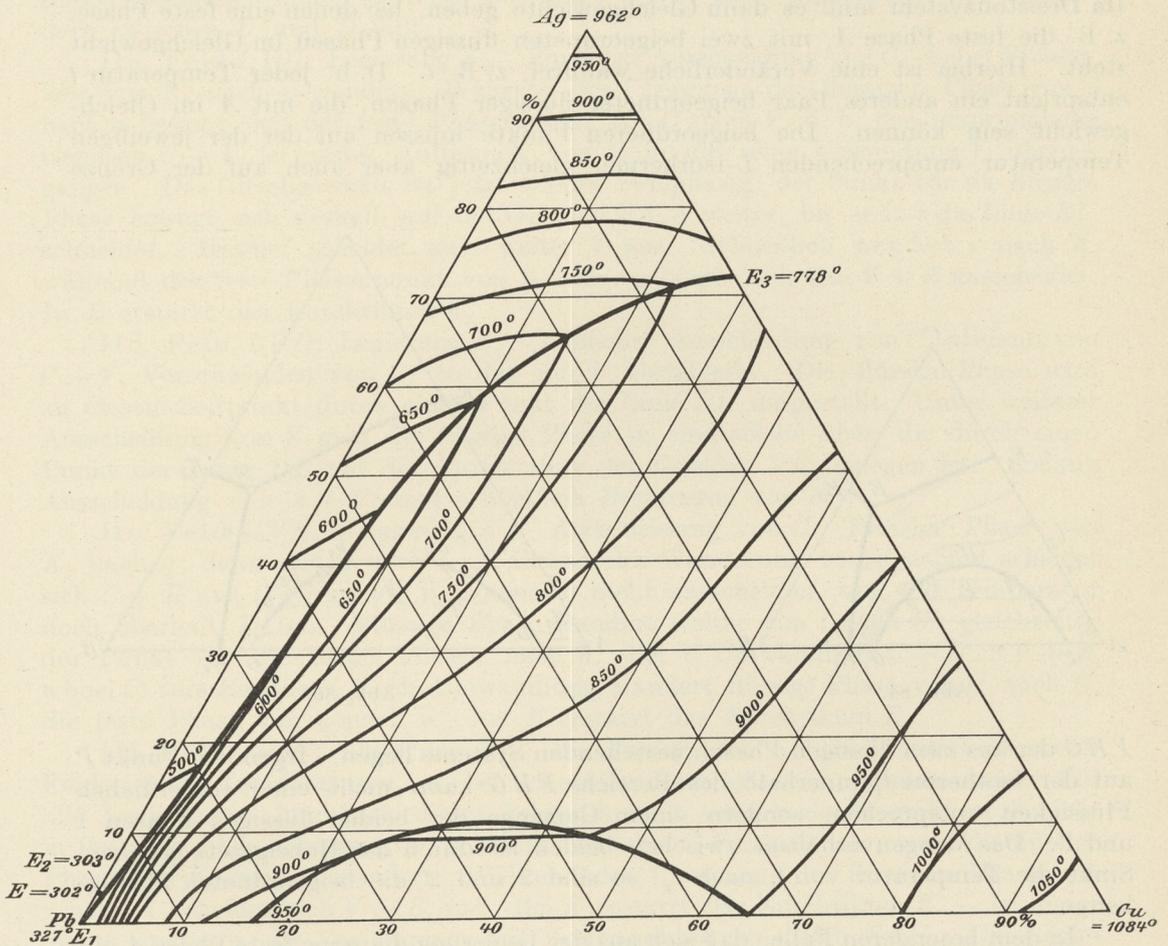


Abb. 86.  $E = 302\text{ C}^\circ$ .  $E_1$  dicht bei  $Pb$ .

gebiet ändert sich somit die eine flüssige Phase nach  $a a_3$ , die andere nach  $b b_3$ . In  $a_3$  ist die Menge der ersten flüssigen Phase Null, der flüssige Legierungsrest besteht nur aus  $b_3$ . Die zweite flüssige Phase beginnt in  $b$  mit der Menge Null und stellt schließlich bei  $b_3$  den ganzen flüssigen Teil der Legierung dar.

Die Linien  $FG, ab, a_1 b_1 \dots$  brauchen nicht notwendigerweise einander parallel zu sein; auf jeden Fall müssen aber die  $L$ -Isothermen innerhalb des Entmischungsgebietes Gerade sein.

Als Beispiel für eine Dreistofflegierung der besprochenen Art sei auf Abb. 86 verwiesen, die die Legierungen Blei, Kupfer, Silber darstellt. (Nach Friedrich und Leroux,  $L_1$  19.) Abb. 86 ist auf Grund der von den Verfassern angegebenen

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  $0\text{ C}^\circ$  (Verhältnis  $A$ ) im stabilen flüssigen Zustand (Zustand I). Unterhalb  $0\text{ C}^\circ$  (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  $0\text{ C}^\circ$  (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  $0\text{ C}^\circ$  (Verhältnis  $B$ ) flüssiges Wasser aus Eis herzustellen<sup>1)</sup>. 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  $95\text{ C}^\circ$  stabil nur als monokliner Schwefel  $S_m$ , unterhalb  $95\text{ C}^\circ$  nur als rhombischer Schwefel  $S_r$ , auftreten. Kühlt man  $S_m$  von einer Temperatur oberhalb  $95\text{ C}^\circ$  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  $95\text{ C}^\circ$  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  $95\text{ C}^\circ$  in die Form  $S_m$  umzuwandeln. Daraus ergibt sich, daß der  $S_m$  unterhalb  $95\text{ C}^\circ$  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  $95\text{ C}^\circ$  ist es möglich, infolge Unterkühlung den  $S_m$  als solchen beizubehalten. Ein solcher unterkühlter Stoff ist immer metastabil.

<sup>1)</sup> 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  $56\text{ C}^\circ$  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  $20\text{ C}^\circ$  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.

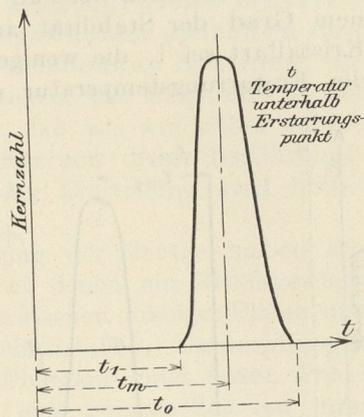


Abb. 87.

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

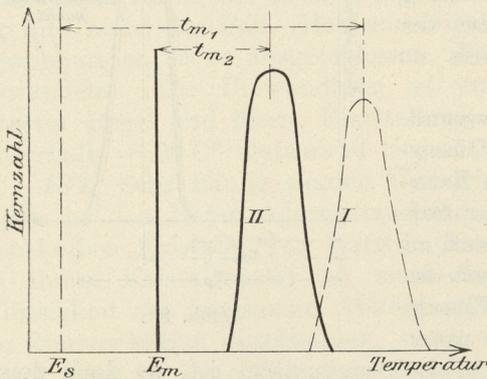


Abb. 88.

$E_s$  : 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  $0\text{ C}^\circ$ , 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  $0\text{ C}^\circ$  erreicht ist. Genügt das Eis nicht, um die Temperatur des Gemisches auf  $0\text{ C}^\circ$  zu bringen, so verschwindet die feste Phase Eis, und die Temperatur des Ganzen kann bei einer über  $0\text{ C}^\circ$  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  $0\text{ C}^\circ$ , 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  $0\text{ C}^\circ$ , 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  $\alpha''$ -Kristalle



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  $\mu_3'$  kleiner als  $\mu_3$ . 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

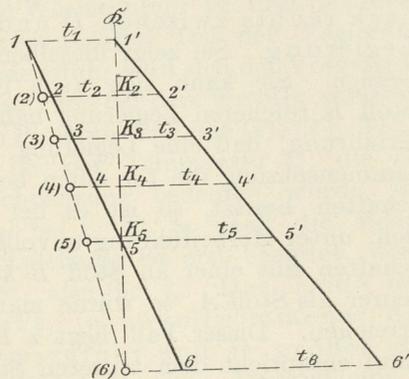


Abb. 90.



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

wird sich ein mittlerer Antimongehalt bei der Analyse ergeben. Die eingetretene Entmischung der Legierung ist grob.

Entmischungsvorgänge der geschilderten Art nennt man „Seigerungen“. Der Ausdruck stammt her von „sickern“.

Nicht seigern können Stoffe, die kongruent erstarren, also z. B. reine Metalle, eutektische Legierungen usw. Auch Legierungen, die in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung liegen, haben keine Neigung zur Seigerung. Dagegen können oft kleine Verunreinigungen reiner Metalle bereits zu ausgeprägten Seigerungserscheinungen führen.

Ein nahe liegendes Mittel, die Seigerung zu vermindern, ist möglichst rasche Abkühlung während der Erstarrung, so daß z. B. bei der oben besprochenen Blei-Antimonlegierung den Antimonkriställchen nicht genügend Zeit bleibt, nach oben zu steigen, da sie von dem gleich hinterher erstarrenden Eutektikum festgehalten werden. Es ist deswegen auch üblich, Legierungen, die im wesentlichen aus Blei- und Antimon bestehen (wie z. B. Lettermetalle), in dünnem Strahl in kalte metallene Formen einzuspritzen, damit sie in Berührung mit der kalten Formwand möglichst rasch zur Erstarrung gelangen.

**143.** Die Entmischung (Seigerung) braucht nun nicht notwendigerweise in der Richtung der Schwerkraft vor sich zu gehen. Bei der Herstellung von Flußeisenblöcken ist es beispielsweise üblich, das flüssige Metall in große gußeiserne Blockformen (Kokillen) einzugießen. Durch das gute Wärmeleitungsvermögen der eisernen Formwände wird der geschmolzenen Legierung von der Oberfläche her rasch Wärme entzogen; die äußerste Schicht der Legierung wird kälter als die innere Masse. Sie wird daher auch zuerst auf die Temperatur des Erstarrungsbeginns gebracht. Die sich hierbei zuerst ausscheidenden Kristalle setzen sich an den Wänden der Blockform an und drängen den noch flüssigen Teil der Legierung nach innen zu. Ist die Erstarrung nicht kongruent, so hat die nach innen gedrängte flüssige Phase andere Zusammensetzung als die ausgeschiedenen Kristalle. Beim Flußeisen sind z. B. die zuerst ausgeschiedenen Kristalle ärmer an den Legierungsbestandteilen Kohlenstoff, Mangan, Phosphor, Schwefel. Die äußere Kruste des Blockes ist sonach an diesen Stoffen ärmer als die nach innen getriebene Schmelze. Allmählich wächst infolge weiterer Abkühlung die Dicke der erstarrten Kruste, bis zuletzt nur noch ein kleiner Teil der Schmelze im Innern flüssig ist, in dem sich die Verunreinigungen besonders anreichern können.

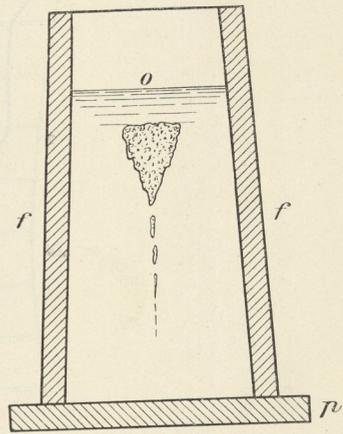


Abb. 92.

Wenn die Blockform, wie es gewöhnlich geschieht, auf einer eisernen Unterlage *p* aufruhrt, so ist die Wärmeentziehung am stärksten von den Seiten *f* und *p* aus (s. Abb. 92). Die Oberfläche *o* des gegossenen Metalls kühlt wegen der Berührung mit der schlecht wärmeleitenden Luft oder mit dem noch schlechter wärmeleitenden Sand, der vielfach aufgebracht zu werden pflegt, langsamer ab. Die Folge hiervon ist, daß zu einer bestimmten Zeit nach dem Guß die erstarrten Blockwandungen bei *f* und *p* stärker sind als die erstarrte Oberflächenkruste *o*. Das heißt, die bis zuletzt flüssig gebliebene Masse liegt nicht in der Blockmitte, sondern mehr nach dem oberen Teil zu, wie es in Abb. 92 durch die punktierte Fläche angedeutet ist. Dieser flüssige Rest ist angereichert an Kohlenstoff, Mangan, Phosphor, Schwefel usw. Nach seiner Erstarrung wird also an dieser Stelle das Eisen die größte Menge an den gegebenen Stoffen aufweisen.

Die Stelle stärkster Seigerung findet sich dort, wo die Legierung am längsten flüssig geblieben ist.

Dies ist eine allgemeine Regel. Sie gewährt auch die Mittel, um die Seigerung im Block an eine Stelle zu verlegen, wo sie weniger schädlich ist, z. B. in den obersten Teil (Kopf) des Blockes, der dann vor der Weiterverarbeitung zu Fertigerzeugnissen entfernt werden kann.

Würde man z. B. die langsame Abkühlung des Blockes von der Oberfläche  $o$  her noch mehr begünstigen, als es durch das Aufbringen von Sand geschieht, z. B. dadurch, daß man den oberen Teil des Blockes (Kopf) künstlich heizt, so wird die zuletzt erstarrende Stelle im Block noch weiter nach der Oberfläche  $o$  zu rücken, als in Abb. 92 gezeichnet ist. Dann wird auch die Stelle stärkster Seigerung dahin rücken und man erhält einen größeren Teil des Blockes, der arm ist an Seigerungsstellen.

In Abb. 93 ist ein Längsschnitt durch einen großen Flußeisenblock von  $560 \times 460$  mm Seitenlänge und 1700 mm Höhe dargestellt. Längs der Mittellinie

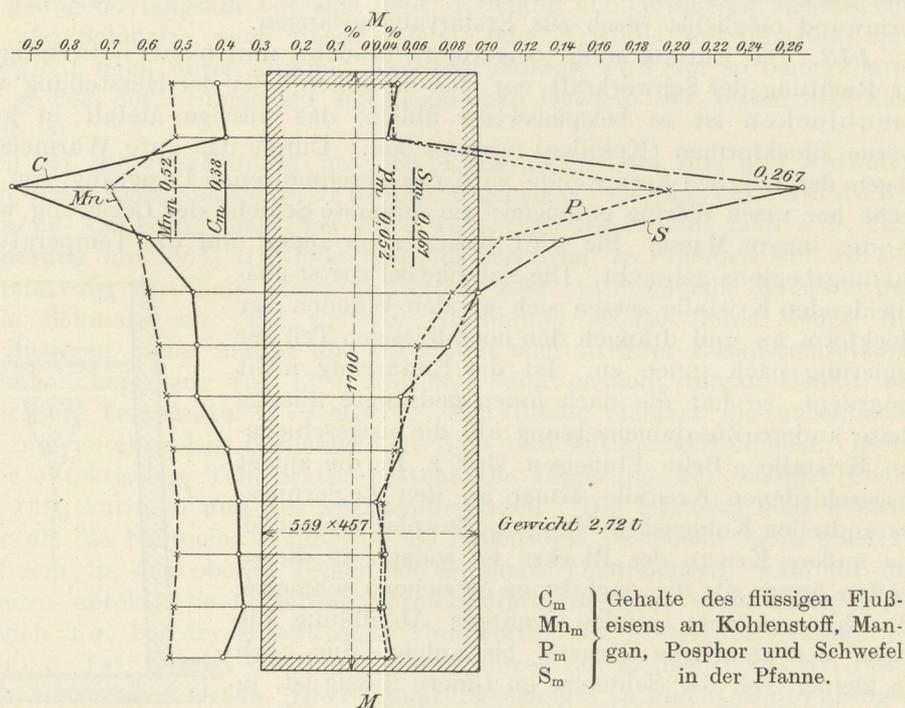


Abb. 93. Seigerung in Flußeisenblöcken.

$MM$  wurden in Abständen von etwa 150 mm mehrere etwa 19 mm tiefe Löcher gebohrt. Die dabei fallenden Späne wurden analysiert. Die gefundenen Gehalte an Kohlenstoff, Mangan, Phosphor und Schwefel sind schaubildlich als Ordinaten nach rechts und nach links von der als Abszisse gewählten Mittellinie  $MM$  aus aufgetragen, und zwar nach rechts die Gehalte an Phosphor und Schwefel, nach links die an Kohlenstoff und Mangan. Die durchschnittliche Zusammensetzung des flüssigen Flußeisens in der Pflanne ist in der Abb. 93 durch Parallele zur Mittellinie  $MM$  im entsprechenden Abstand angegeben. Sie war: Kohlenstoff ( $C_m$ ) 0,38%, Mangan ( $Mn_m$ ): 0,52%, Phosphor ( $P_m$ ): 0,052%, Schwefel ( $S_m$ ): 0,061%. Die Stelle größter Seigerung liegt etwa 300 mm unter der oberen Blockkante; die Seigerung ist besonders stark ausgeprägt für Phosphor und Schwefel, weniger

stark für Kohlenstoff und noch geringer für Mangan. An der Stelle größter Seigerung ist die Zusammensetzung folgende: Kohlenstoff 0,95%, Mangan 0,70%, Phosphor 0,197% und Schwefel 0,267%. Setzt man die Gehalte an den einzelnen Stoffen im flüssigen Flußeisen in der Pfanne gleich 100, so erhält man folgende Verhältniszahlen: Mangan 135, Kohlenstoff 250, Phosphor 379, Schwefel 437. Das Flußeisen ist im Martinofen auf saurem Herde gewonnen. Das Beispiel ist entlehnt von B. Talbot (*L*<sub>1</sub> 26).

**144.** Die Seigerung ist, wenn die Legierung überhaupt zur Seigerung neigt, um so stärker ausgeprägt, je größer die erstarrenden Massen der Legierung sind. Mit der Masse steigt der Unterschied zwischen der Temperatur der äußeren Kruste und dem Inneren der Masse.