

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 Betracht²⁾. 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.

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

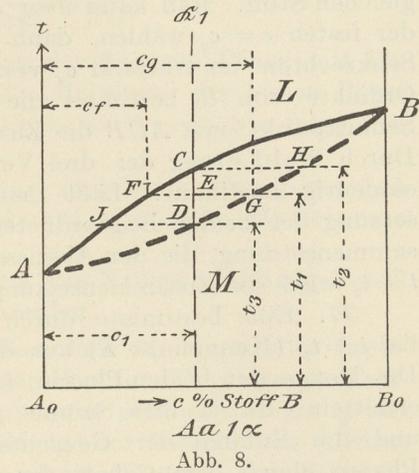
36. Die beiden Stoffe sollen allgemein mit A und B bezeichnet werden. Die Gleichgewichtsverhältnisse werden im c,t -Bild dargestellt. Als Abszissen werden die Gehalte c der Legierungen und Phasen an dem zweiten Stoff B in Gewichtsprozenten gewählt. Der Gehalt an Stoff A ist dann $100-c$. Da vollkommene 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 α gemachten Voraussetzung durch eine von $A^3)$ nach $B^3)$ ununterbrochen ansteigende Linie ACB dargestellt wer-

¹⁾ Gehalt einer Phase an einem der beiden Stoffe.

²⁾ 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.

³⁾ 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 enden¹⁾. 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 ist²⁾. 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 anzeigt, 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 Gleichgewichtslage¹⁾, wenn die

¹⁾ 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

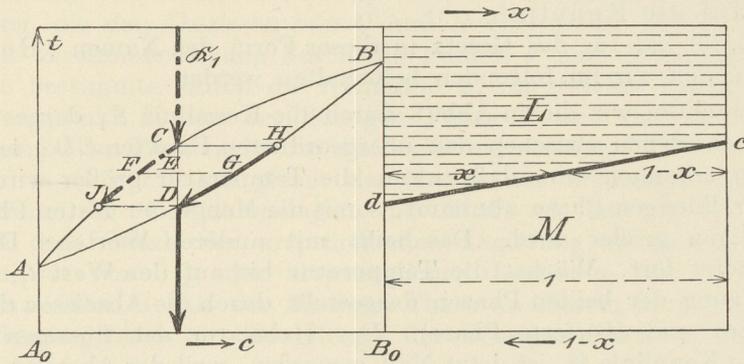


Abb. 9.

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.

β) 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 β 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.

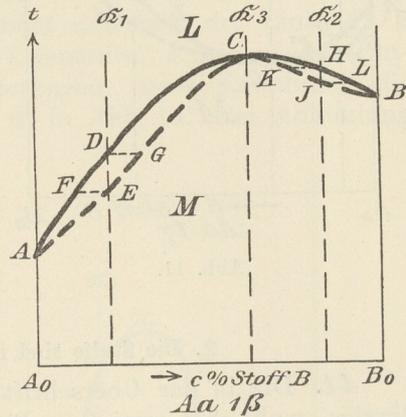


Abb. 10.

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.

γ) 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

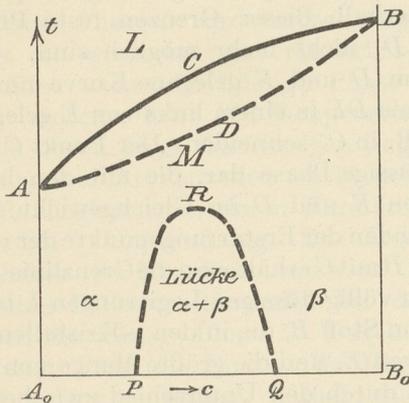


Abb. 13.

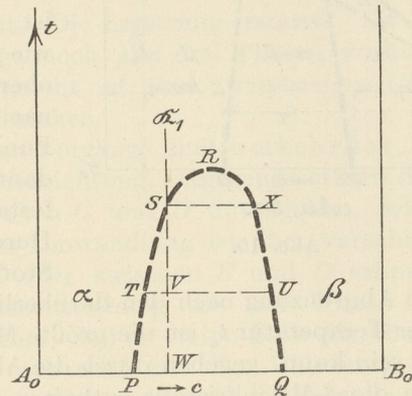


Abb. 14.

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 α , der letztere Mischkristallen β . Nach dem Hebelgesetz ist die Menge der α -Mischkristalle VU/TU ; ihr Gehalt an Stoff B ist gegeben durch die Abszisse von T . Die Menge der β -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 (α - und β -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 α - und β -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-

stehen, und die Zusammensetzung der drei Phasen ist genau bestimmt. Es muß also in Abb. 15 drei Punkte C, E, D geben, die auf einer Wagerechten im Abstand t_u von der Abszissenachse liegen. (Wie groß t_u ist und wie groß die Abszissen von C, E und D sind, muß für jede Legierungsreihe durch den Versuch festgestellt werden. Die Phasenlehre sagt uns nur, daß es drei solche Punkte gibt, und wie

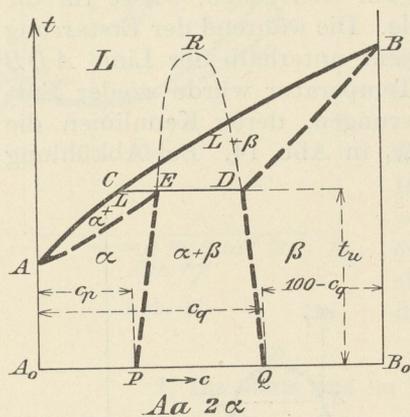


Abb. 15.

im allgemeinen das c, t -Bild aussehen muß. Es unterrichtet uns nur qualitativ, nicht quantitativ.) Der Punkt E stellt α - und der Punkt D β -Mischkristalle dar. Die Linie ACB für die flüssigen Phasen muß oberhalb von E und D vorbeigehen. Darunter kann sie nicht liegen, weil ACB die Grenze nach den völlig flüssigen Legierungen hin ist und oberhalb dieser Grenzen feste Phasen, wie E und D , nicht mehr möglich sind. Diese oberhalb von D und E gelegene Kurve muß sonach die Linie DE in einem links von E gelegenen Punkte, z. B. in C , schneiden. Der Punkt C stellt dann die flüssige Phase dar, die mit den beiden festen Phasen E und D im Gleichgewicht steht. Durch Verbinden der Erstarrungspunkte der reinen Stoffe A und B mit C erhält man die Grenzlinie ACB , die die Abgrenzung nach den darüberliegenden völlig flüssigen Legierungen L bildet. Bei der Temperatur t_u ist die größte Menge von Stoff B , die in den α -Kristallen enthalten sein kann, gegeben durch die Abszisse von E , und die größte Menge von Stoff A , den die β -Mischkristalle enthalten können, durch den Unterschied zwischen der Größe 100 und der Abszisse von D . Der Anfang der Reihe der α -Mischkristalle liegt bei A , der der Reihe der β -Mischkristalle bei B . Es sind somit die Punkte A und E einerseits und die Punkte B und D andererseits miteinander zu verbinden. Die Linie AE bildet dann die Grenze zwischen den zweiphasigen Systemen innerhalb ACE (flüssige Phase und α -Mischkristalle) und den homogenen α -Mischkristallen unterhalb AE . Die Linie DB ist die Grenze zwischen den zweiphasigen Systemen innerhalb CBD (flüssige Phase und β -Mischkristalle) und den homogenen β -Mischkristallen unterhalb DB .

Es bestehen somit folgende Beständigkeitsbereiche:

Feld oberhalb ACB	homogene flüssige Legierung	1 Phase L
„ BCD	flüssige Phase neben β -Mischkristallen	2 Phasen $L + \beta$
„ CAE	„ „ „ α „	2 „ $L + \alpha$
„ $AEPA_0$	homogene feste α -Mischkristalle	1 Phase α
„ $BDQB_0$	„ „ β „	1 „ β
„ $EDQP$	α -Mischkristalle neben β -Mischkristallen	2 Phasen $\alpha + \beta$

44. Besonderes Interesse verdient der Vorgang, der sich bei der Temperatur t_u abspielt, und der als Umwandlung bezeichnet wird. Die Strecke CE grenzt das Feld, in dem flüssige Phase L und Mischkristalle β nebeneinander bestehen (oberhalb CE) von dem Gebiet ab, in dem flüssige Phase L und Mischkristalle α im Gleichgewicht sind (unterhalb CE). Wenn sonach die Kennlinie einer Legierung zwischen C und E durchgeht, so muß die Legierung oberhalb CE bestehen aus $L + \beta$, und unterhalb CE aus $L + \alpha$. Längs der Linie CE , bei der Temperatur t_u , muß sonach folgende Umwandlung vor sich gehen



und zwar unter Verschwinden der β -Kristalle, so daß nur L und α übrigbleibt. Dieser Vorgang vollzieht sich bei gleichbleibender Temperatur t_u , da ja, wie bereits

erwähnt, Gleichgewicht zwischen drei Phasen L , β und α besteht, und dies bei zwei Stoffen nur bei unveränderlicher Temperatur und Phasenzusammensetzung¹⁾ möglich ist. Die Temperatur kann erst unter t_u sinken, wenn der letzte Rest der dritten Phase β verschwunden ist und wieder Gleichgewicht zwischen zwei Phasen herrscht.

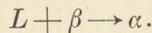
Eine Legierung, deren Kennlinie zwischen E und D liegt, muß oberhalb DE aus den Phasen $L + \beta$ bestehen. Unterhalb DE tritt die Kennlinie in das Gebiet der Lücke zwischen den Mischkristallen ein, wo die Legierung aus Kristallen α neben Kristallen β besteht, die flüssige Phase L aber verschwunden 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 β , im letzteren die flüssige Phase L . Das kommt daher, daß im ersten Falle die Phase L , im zweiten Falle die Phase β im Überschuß vorhanden ist. Der Überschuß an L bzw. β 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 β im Überschuß vorhanden, infolgedessen wird der vorhandene Betrag an L und β zur Bildung von α 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 β , 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 β -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 (α -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 (α -Mischkristalle) besteht. Die Menge der flüssigen

¹⁾ 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 α -Mischkristalle von E nach J . Bei J ist die Menge der flüssigen Phase gleich Null geworden, die Legierung ist zu homogenen α -Mischkristallen erstarrt, und die Abkühlung geht im Feld der homogenen α -Mischkristalle weiter bis zur Temperatur K . Dort tritt die Kennlinie in das Gebiet $PEDQ$ ein, in dem die Legierungen aus einem Gemenge von α - und β -Mischkristallen bestehen, deren Zusammensetzung durch die Linien EP und DQ gegeben ist. Die sich mit den Mischkristallen K ins Gleichgewicht setzenden β -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 β -Kristalle wächst. Bei Zimmerwärme besteht die Legierung aus den festen Phasen P (α -Kristalle) und Q (β -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

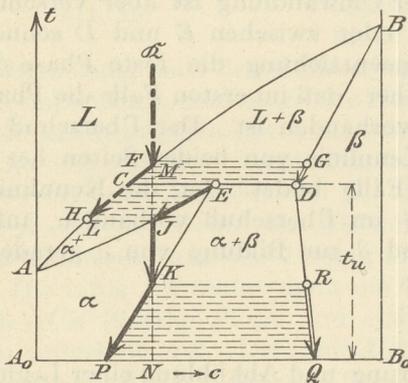


Abb. 16.

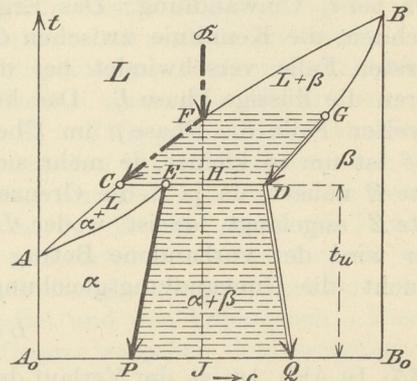


Abb. 17.

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

In Abb. 16 ist die Linie für die flüssigen Phasen strichpunktiert, die für die α -Kristalle stark ausgezogen, die für die β -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 β -Mischkristallen. Bei der Temperatur t_u tritt die Umwandlung ein. Hierbei verschwindet die flüssige Phase C ; an ihre Stelle tritt die feste Phase E (α -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 .

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,

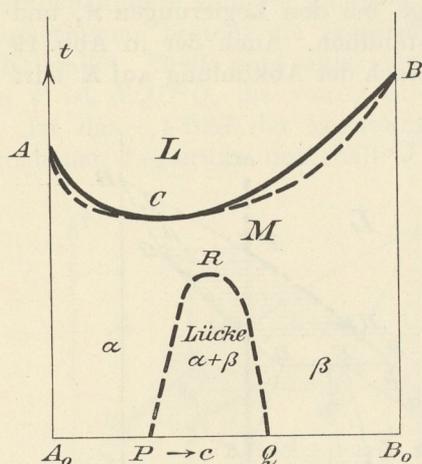


Abb. 20.

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 α - und β -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 α -Mischkristallen mit dem Höchstgehalt an Stoff *B*, und *D* den β -Misch-

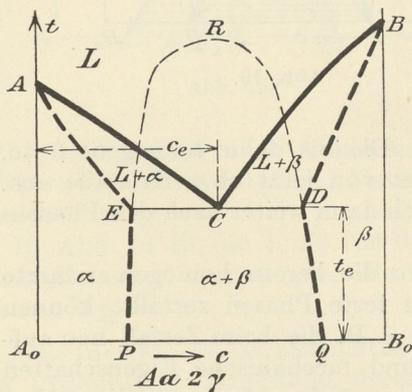


Abb. 21.

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 α -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 α -Grenzkristalle *E*. Durch Verbindung von *A* mit *E* erhält man somit die Linie

für das Ende der Erstarrung zu α -Kristallen. In analoger Weise erhält man Linie BD als Ende der Erstarrung zu β -Kristallen. Die Linie AC gibt die flüssigen Phasen an, die mit α -Mischkristallen entsprechend der Linie AE im Gleichgewicht sein können. Linie BC bezeichnet die flüssigen Phasen, die mit β -Mischkristallen entsprechend der Linie BD Gleichgewicht eingehen können. Der Schnittpunkt C der Linien AC und BC stellt die flüssige Phase dar, die mit den α -Mischkristallen E und den β -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 α - und β -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 α und β 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 + α -Mischkristalle	2 Phasen $L + \alpha$
„ BCD	„ „ + β - „	2 „ $L + \beta$
„ $AEP A_0$	α -Mischkristalle	1 Phase α
„ $BDQ B_0$	β - „	1 „ β
„ $EDQB$	$\alpha + \beta$ -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 α -Kristalle entsprechend der Phasenlinie GJ . Im Punkt J ist die Menge der flüssigen Phase Null geworden, die Legierung erstarrt zu homogenen α -Mischkristallen. Bei weiterer Abkühlung bleibt die Kennlinie innerhalb des Feldes der homogenen Mischkristalle α und erleidet keine Änderungen außer der Temperaturabnahme. Liegt die Kennlinie aber weiter nach rechts, so daß sie die

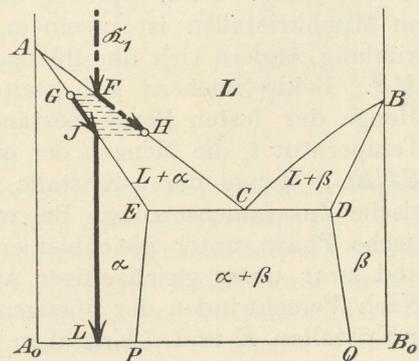


Abb. 22.

Grenzlinie EP schneidet, so tritt unterhalb der Erstarrungszone wieder Entmischung in α - und β -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 β -Mischkristalle. Bei H tritt die Kennlinie in das homogene Gebiet der β -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 β -Kristallen bestehenden Legierung scheiden sich nun α -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 α -Kristalle P ist angegeben durch die Größe MQ/PQ , die der β -Kristalle durch den Betrag MP/PQ . Unter dem Mikroskop erkennt man beide Kristallarten als gesonderte Gefügebestandteile.

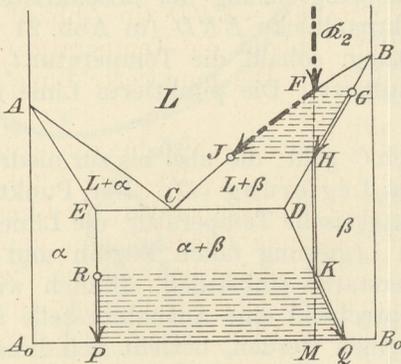


Abb. 23.

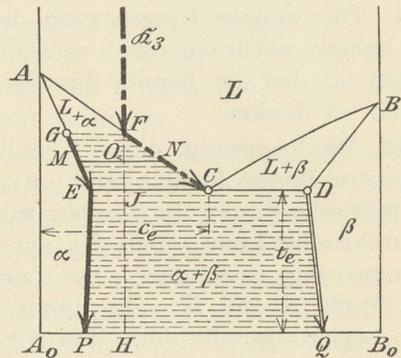


Abb. 24.

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 α -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 α -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 α -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 α -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 α - und β -Kristallen (E und D). Nach Verschwinden der flüssigen Phase C besteht die Legierung nur noch aus α -Kristallen E und β -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 α -Kristallen E und β -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) α -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 α -Kristallen E und β -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 α -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 α -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 α -Kristallen. Übersteigt der Gehalt der Legierung an Stoff B diesen Grenzbetrag, so tritt Eutektikum neben den erstlichen α -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 α -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 β -Kristallen entspricht. Hier scheiden sich erstlich β -Kristalle ab, die dann von dem zweitlich ausgeschiedenen Eutektikum umhüllt werden. Die Menge der erstlichen β -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

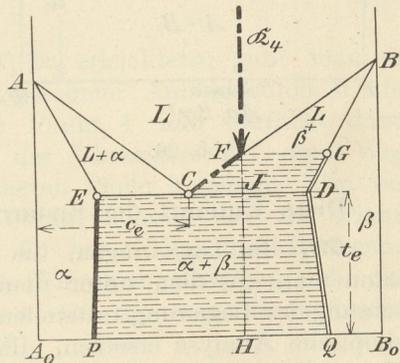


Abb. 25.

unterhalb t_e nur aus β -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 α -Kristalle.
		α -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	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gehalt an Stoff } B \text{ größer als Abszisse von } C, \text{ kleiner als die von } D. \\ \text{Gehalt an Stoff } B \text{ größer als Abszisse von } D. \end{array} \right.$	β -Kristalle in Eutektikum. Die Menge des letzteren wächst mit abnehmendem Gehalt der Legierung an Stoff B .
		Nur β -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

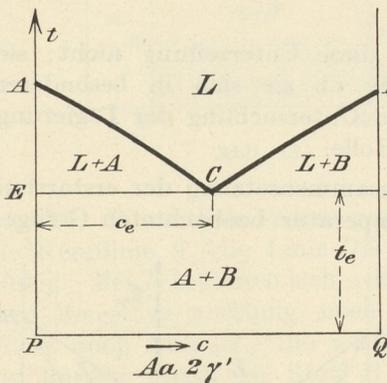


Abb. 26.

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 α -Kristalle treten Kristalle des reinen Stoffes A , und an Stelle der β -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:

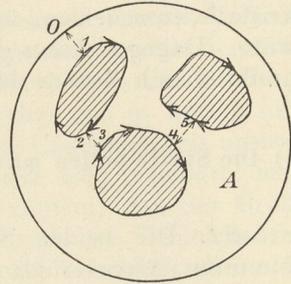


Abb. 27.

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

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_114 . — Bodländer: L_115). 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 $A_m B_n$, 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.

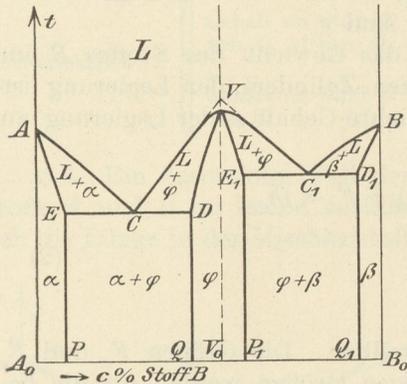


Abb. 28.

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 $A V_1, V_1 V_2, \dots V_n B$ 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 α	2 Phasen $L + \alpha$
„ VCD :	Flüssige Phase L neben festen Mischkristallen φ	2 Phasen $L + \varphi$
„ VC_1E_1 :	Flüssige Phase L neben festen Mischkristallen φ	2 Phasen $L + \varphi$
„ BC_1D_1 :	Flüssige Phase L neben festen Mischkristallen β	2 Phasen $L + \beta$
„ $AEPA_0$:	Mischkristalle α	1 Phase α
„ $VDQP_1E_1$:	Mischkristalle φ	1 Phase φ
„ $BD_1Q_1B_0$:	Mischkristalle β	1 Phase β
„ $EDQP$:	α - und φ -Mischkristalle	2 Phasen $\alpha + \varphi$
„ $E_1D_1Q_1P_1$:	φ - und β -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 *E₁D₁Q₁P₁* 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 φ in Abb. 28 wegfällt, also die Punkte *D* und *E₁* auf die Ordinate *VV₀* fallen, läßt sich mit Sicherheit schließen, daß die Verbindung *V* besteht. Hier berühren sich die Lücken *EDQP* und *E₁D₁Q₁P₁* längs der Senkrechten *VV₀* unmittelbar. Links von dieser Senkrechten bestehen Mischkristalle α neben Kristallen eines zweiten Körpers; rechts dagegen tritt neben diesen letzteren Kristallen eine neue Art von Mischkristallen, nämlich β 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.

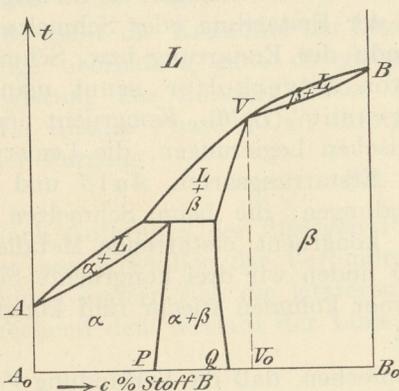


Abb. 29.

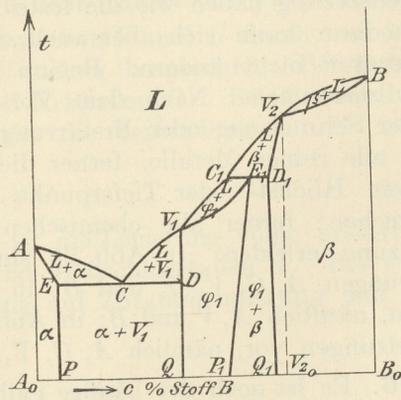


Abb. 30.

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.
„ $AEP A_0$:	α -Mischkristalle.
„ $V_1E_1P_1Q$:	φ_1 -Mischkristalle.
„ $D_1V_2BB_0Q_1$:	β -Mischkristalle.
„ $EDQP$:	α -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*.

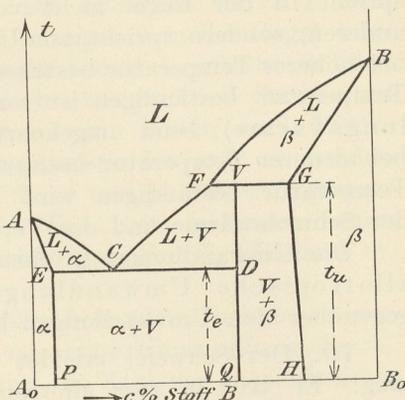


Abb. 31.

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**G* scheiden sich aus der flüssigen Legierung β -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 α -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 β -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 β -Mischkristallen *G*. Bei weiterer Abkühlung ändern sich die letzteren in bezug auf Zusammensetzung und Menge entsprechend dem Verlauf der Linie *GH*.

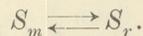
c) Innerhalb der erstarrten oder teilweise erstarrten Legierung vollziehen sich Umwandlungen.

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 C° kann man bei der Umwandlungstemperatur 95 C° 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 C° und bei 790 C° . 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 C° beständige Form γ -Eisen, die zwischen 900 und 790 C° beständige β -Eisen und schließlich die unterhalb 790 C° beständige α -Eisen. Die Umwandlungen vollziehen sich rasch und ohne Verzögerungen. Bei 900 C° geschieht die Umwandlung $\gamma \rightleftharpoons \beta$, und bei 790 C° 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 $A, A', A'' \dots$. Hierbei entspricht A dem festen Aggregatzustand 0, A' dem festen Aggregatzustand I usw. Treten auch Mischkristalle $\alpha, \beta \dots$ in den verschiedenen festen Aggregatzuständen auf, so werden sie bezeichnet mit α und β (fester Aggregatzustand 0), α' und β' (fester Aggregatzustand I) usw. Kommen auch Verbindungen $V_1, V_2 \dots$ 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 hineindenken.

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

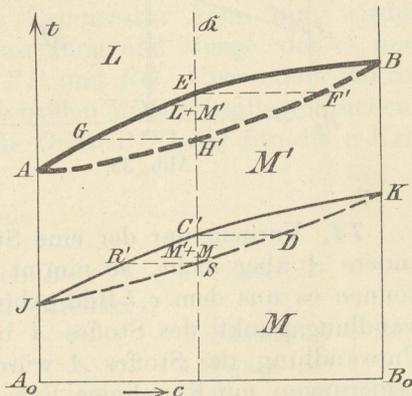


Abb. 32.

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 $A' \rightarrow A$. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim reinen Stoff B , der zu B' erstarrt und bei K die Umwandlung $B' \rightarrow B$ 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.

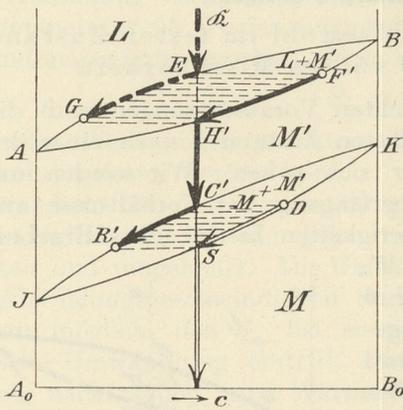


Abb. 33.

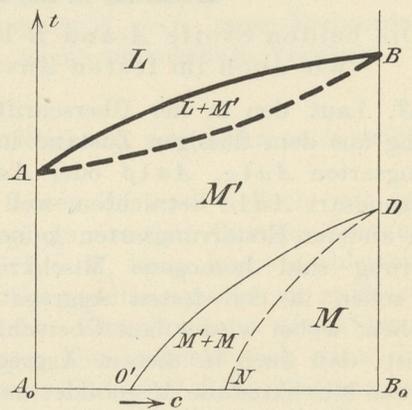


Abb. 34.

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.

auf gewöhnliche Temperatur aus α -Kristallen in eutektischer Mischung von α - und β -Kristallen, oder aus eutektischer Mischung allein, oder aus β -Kristallen in eutektischer Mischung bestehen.

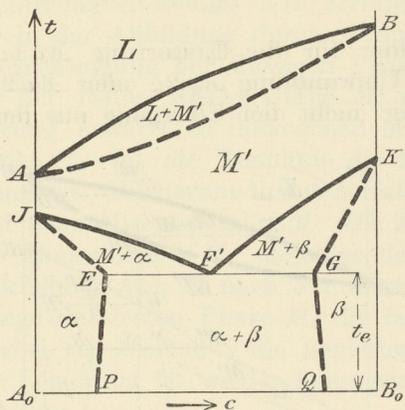


Abb. 36.

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.

γ) 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.

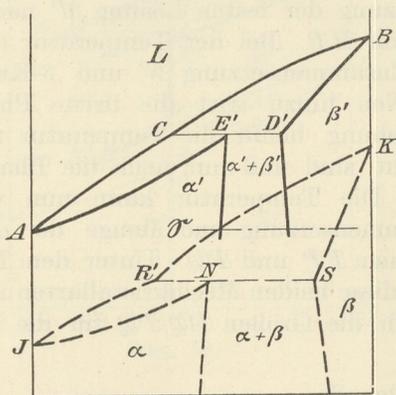


Abb. 37.

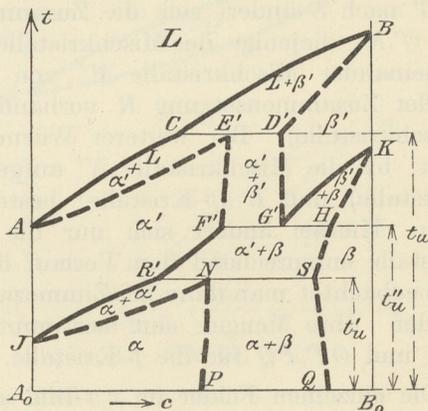


Abb. 38.

δ) 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

Kennlinie in das Gebiet $L + \beta'$ (BCE') zerfällt sie in die flüssige Phase L und in β' -Kristalle. Bei der Temperatur t_e hat die flüssige Phase die eutektische Zusammensetzung C erreicht, während die β' -Kristalle die Zusammensetzung E' angenommen haben. Bei C verschwindet die eutektische Lösung C ; an ihre Stelle tritt das eutektische Gemenge aus Kristallen D' und E' (α' - und β' -Kristallen). Die beiden Kristallarten ändern Menge und Zusammensetzung entsprechend dem Verlauf der Grenzlinien $D'F'$ und $E'G'$. Bei t_u'' haben sie die Zusammensetzung F' und G' angenommen. Bei gleichbleibender Temperatur verschwindet hier die Kristallart G' und an ihre Stelle tritt die neue Kristallart H (β -Kristalle). Nach dem Verschwinden von G' besteht die Legierung nur noch aus α' -Kristallen F' und β -Kristallen H . Die Temperatur kann nun wieder sinken. Die Kristalle α' ändern sich nach $F'N'$, die Kristalle β nach HS . Bei der zweiten eutektischen Temperatur t_e' haben diese Kristalle die Zusammensetzung N' und S erreicht. N' ist die eutektische feste α' -Lösung. Sie verschwindet bei gleichbleibender Temperatur t_e'' und an ihre Stelle treten die α -Kristalle R . Die eutektische feste Lösung N' wandelt sich in ein eutektisches Gemenge von R und S um. In dieses eingelagert sind die vorher gebildeten Kristalle S . Bei gewöhnlicher Temperatur besteht schließlich die Legierung aus β -Kristallen Q , die eingebettet sind in das Eutektikum N' (Gemenge von α - und β -Kriställchen). Die Menge des Eutektikums ist nach dem Hebelgesetz OQ/UQ ; die der erstlichen β -Kristalle OU/UQ .

2. Bereits bei der Erstarrung können Kristalle im festen Zustand I und solche im festen Zustand 0 nebeneinander auftreten.

80. Am einfachsten übersehen wir die Verhältnisse, wenn wir annehmen, daß der Umwandlungspunkt des einen der beiden Stoffe A oder B oberhalb seines Erstarrungspunktes liegt. Wir werden auch Fälle zu behandeln haben, in denen die Umwandlungspunkte beider Stoffe oberhalb ihrer Erstarrungspunkte anzunehmen sind. Dies bedeutet, daß die betreffenden Umwandlungspunkte für die reinen Stoffe imaginär sind; d. h. daß die reinen Stoffe A und B Umwandlungen überhaupt nicht durchmachen. Dafür können aber tatsächliche Umwandlungen in den

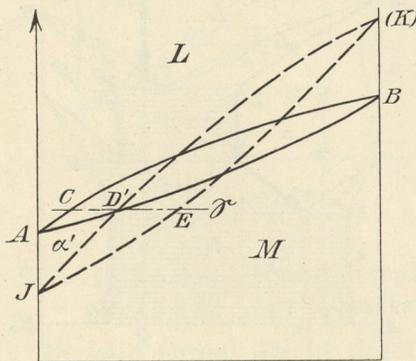


Abb. 42.

Mischkristallen innerhalb bestimmter Gehalte an den einzelnen Stoffen vorkommen.

Ein einfacher Fall ist in Abb. 42 im Schnittplan dargestellt. Das c, t -Bild nach Art $Aa1\alpha$ für die Erstarrung (dünn ausgezogen) wird durchschnitten von dem gestrichelten c, t -Bild für die Umwandlung ebenfalls nach Art $Aa1\alpha$. Der Umwandlungspunkt (K) des Stoffes B ist als imaginär (oberhalb des Erstarrungspunktes gelegen) angenommen. Der reine Stoff B kann deshalb im festen Zustand I nicht auftreten, er erstarrt unmittelbar zum festen Zustand 0. Legt man durch D' , den Schnittpunkt von $AD'B$ (Linie für das Ende der Erstarrung) und $JD'(K)$ (Beginn der Um-

wandlung aus dem festen Zustand I in den festen Zustand 0), eine wagerechte Schnittlinie \mathfrak{S} , so schneidet diese die Grenze der flüssigen Phasen in C und die Grenze nach den im Zustand 0 befindlichen Mischkristallen M im Punkte E . Bei der der Schnittlinie \mathfrak{S} entsprechenden Temperatur t_u muß sonach ein dreiphasiges Gleichgewicht bestehen. Das Gleichgewicht ist nach der Phasenregel nur bei einer einzigen Temperatur t_u und zwischen Phasen mit genau bestimmter Zusammensetzung möglich. Im c, t -Bild 43 muß es sonach drei Punkte C, D' und E

geben, die auf einer Wagerechten liegen. C entspricht der flüssigen Phase, D' den im Zustand I befindlichen α' -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 α' . 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 α' -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

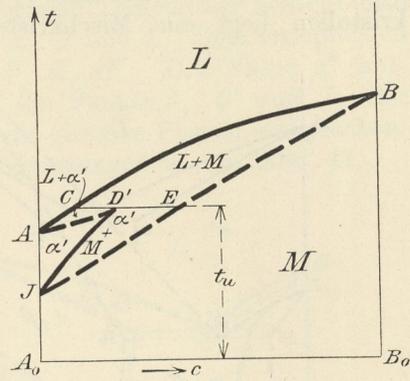


Abb. 43.

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 α' -Kristalle; im Feld $JD'E$ Mischkristalle α' 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' (α' -Mischkristalle im Zustand I). Bei weiterer Abkühlung verschwinden auch die α' -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' (α' -Kristalle). Beim Schnittpunkt der Kennlinie mit AD' ist die Legierung erstarrt, sie besteht ausschließlich aus α' -Kristallen. Sobald bei weiterer Abkühlung die Kennlinie in das Feld $D'JE$ eintritt, scheiden sich aus den α' -Kristallen M -Kristalle aus. Die Menge der letzteren nimmt zu, die der ersteren ab. Beim Schnittpunkt der Kennlinie mit JE ist die Phase α' 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 β -Kristalle (β' -Kristalle fehlen). Auf der Seite der *A*-reichen Legierungen muß von *AJ* aus nach rechts ein Feld gehen, in dem α' -Kristalle (fester Zustand I) bestehen. Zwischen beiden Feldern von Mischkristallen liegt eine Mischkristallücke, in der α' - und β -Kristalle nebeneinander

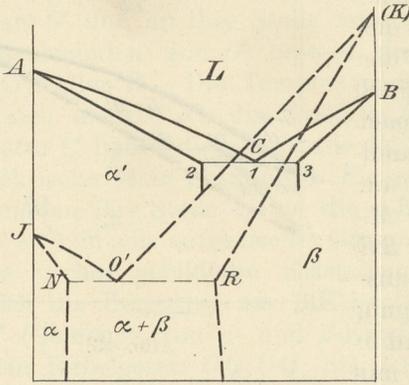


Abb. 44.

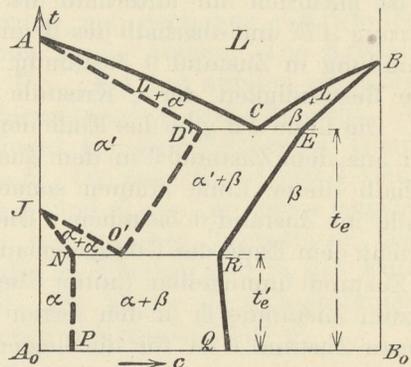


Abb. 45.

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

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

Phase	Punkte ¹⁾
Flüssige Phase <i>L</i>	<i>A, C, B</i>
Mischkristalle α'	<i>A, D', O', J</i>
„ α	<i>J, N, P</i>
„ β	<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 α'' , im festen Zustand I die Bezeichnung α' und im festen Zustand 0 die Bezeichnung α erhalten. Der Übergang aus α'' in α' wird dann dargestellt durch

¹⁾ 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 α' in α ; sie wird dargestellt durch die Linien $J_2 3$ und $J_2 4$. Vgl. Abb. 46. Das Feld der α' -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 α , Punkt H'' einem Kristall α'' . Bei der dem Punkt G' entsprechenden Temperatur besteht also ein dreiphasiges Gleichgewicht zwischen Kristallen α'' , α' und α . Dem entsprechen drei bestimmte Punkte im *c,t*-Bild 47, nämlich F , G' , H'' . Der Phase α'' entsprechen die Punkte J_1 , H'' und O'' ; der Phase α' die Punkte J_1 , G' und J_2 ; der Phase α 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.

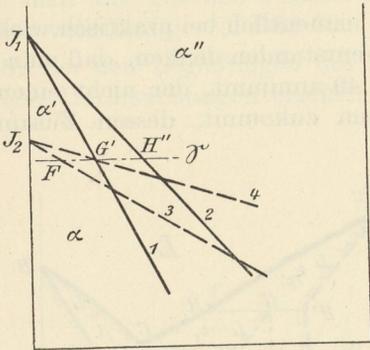


Abb. 46.

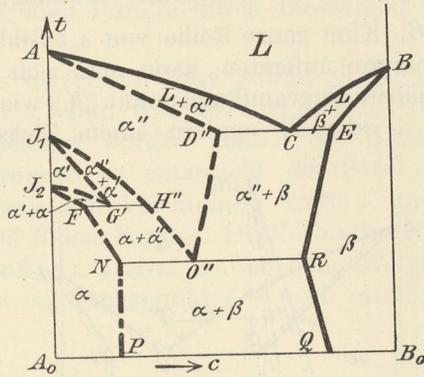
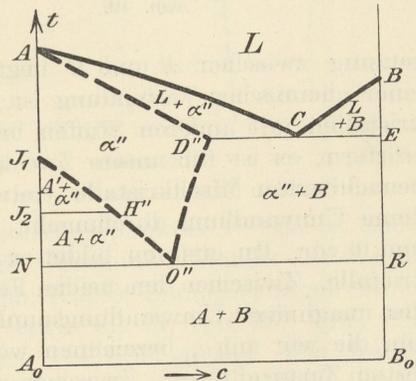


Abb. 47.

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 α'' 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 α'' , α' und α bei der Temperatur G' tritt jetzt Gleichgewicht zwischen α'' , 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 α'' , 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 β 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 α'' 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:	γ -Eisen
Mischkristalle α''	γ -Mischkristalle
Eisen im Zustand I = A'	β -Eisen
Eisen im Zustand 0 = A	α -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-

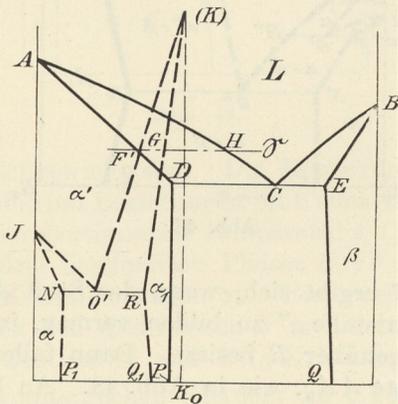


Abb. 49.

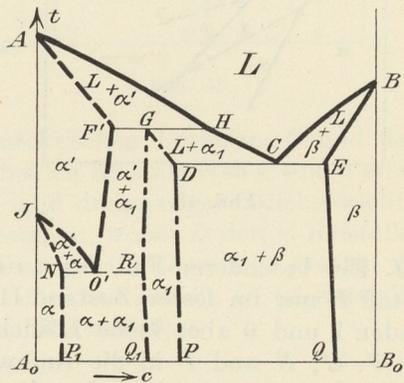


Abb. 50.

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 α' -Mischkristalle, im letzteren α -Mischkristalle. Zwischen den beiden Feldern für die Kristalle α und β stellt sich wegen des imaginären Umwandlungspunktes (K) ein drittes Feld homogener Mischkristalle ein, die wir mit α_1 bezeichnen wollen. Sowohl α und β als auch α_1 gehören dem festen Zustand 0 an. Zwischen den Feldern für die Kristalle α und α_1 und den Feldern α_1 und β befindet sich je eine Mischkristallücke.

Bei einer beispielsweise durch die wagerechte Schnittlinie \mathcal{S} gegebenen Temperatur werden drei Phasen nebeneinander bestehen, nämlich Kristalle α' entsprechend dem Punkte F' , Kristalle α_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-

ändert. Verbindet man die gleiche Phasen darstellenden Punkte durch Linien, so erhält man das *c,t*-Bild in Abb. 50.

87. Erstarrungsart $Aa1\alpha$ und Umwandlungsart $Aa2\gamma$. Die Umwandlungspunkte (*J*) und (*K*) beider Stoffe *A* und *B* seien imaginär, wie im Schnittplan Abb. 51 angedeutet. Es müssen drei Felder für homogene Mischkristalle auftreten, und zwar die Felder α und β im festen Zustand 0 und das Feld für *M'* im festen Zustand I. Bei \mathfrak{S}_1 muß ein dreiphasiges Gleichgewicht bestehen zwischen den Phasen *C* (flüssig), *D'* (Kristalle *M'*) und *E* (Kristalle β). Ein weiteres dreiphasiges Gleichgewicht wird durch die wagerechte Schnittlinie \mathfrak{S}_2 angezeigt. Es umfaßt die drei Phasen *F* (flüssig), *G* (Kristalle α) und *H'* (Kristalle *M'*). Das dritte Dreiphasengleichgewicht zwischen *NO'R* bleibt unverändert, so wie es das Umwandlungsbild verlangt. Es besteht zwischen Kristallen α , *M'* und β . Verbindet man die gleichen Phasen entsprechenden Punkte durch Linien, so erhält man das vollständige *c,t*-Bild 52.

88. Bei den Legierungen des Kupfers mit Zinn liegt, soweit sich aus den bisherigen Untersuchungen ersehen läßt, ein *c,t*-Bild vor, das aus dem *c,t*-Bild 52 abgeleitet werden kann. Bei dieser Legierungsreihe entspricht der Stoff *A* der chemischen Verbindung Cu_3Sn , und der Stoff *B* dem Kupfer. Die Verbindung Cu_3Sn (Stoff *A*) besitzt außer dem imaginären Umwandlungspunkt (*J*) noch einen wirk-

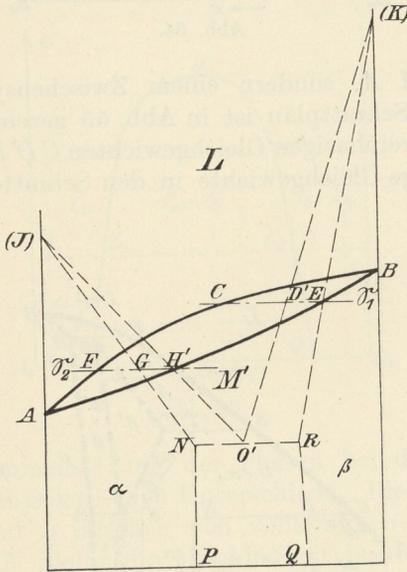


Abb. 51.

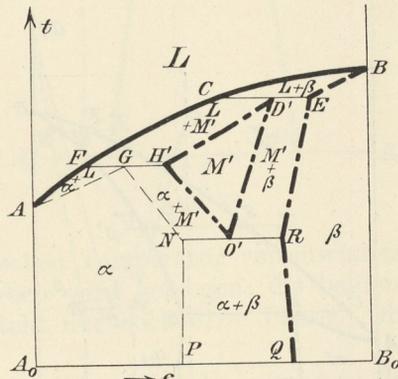


Abb. 52.

lichen Umwandlungspunkt J_1 unterhalb ihres Erstarrungspunktes *A*. (Es ist auch möglich und wahrscheinlicher, daß der imaginäre Umwandlungspunkt (*J*) der in Abb. 51 dem Stoff *A* zugeschrieben ist, bei den Kupfer-Zinnlegierungen einer Zwischenlegierung zwischen *A* und *B* entspricht, etwa wie in Abb. 49.) Bei der Temperatur J_1 (Schnittplan Abb. 53) wandelt sich der Stoff *A* aus dem festen Zustand I in den festen Zustand 0 um; d. h. die Kristalle *A'* verwandeln sich in Kristalle *A*. Dieser Umwandlung liegt ein *c,t*-Bild zugrunde von der Art $Aa2\alpha$. Der Stoff *B* (das Kupfer) macht keine Umwandlung unterhalb seines Erstarrungspunktes durch. (Sein Umwandlungspunkt ist imaginär und kann bei unendlich niedriger Temperatur angenommen werden.) Der Schnittplan für die Verknüpfung des *c,t*-Bildes in Abb. 52 mit dem gestrichelt gezeichneten *c,t*-Bild der Umwandlung ist in Abb. 53 aufgestellt. Dreiphasige Gleichgewichte müssen sich einstellen bei den beiden Schnitten \mathfrak{S}_1 und \mathfrak{S}_2 . Bei dem ersteren besteht Gleichgewicht zwischen den Kristallarten β_1 (Punkt 1), α' (Punkt 2') und M'' (Punkt 3'). Bei

dem Schnitt \mathfrak{S}_2 sind im Gleichgewicht die Kristallarten β_1 (Punkt 4), M'' (Punkt 5'') und β (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-

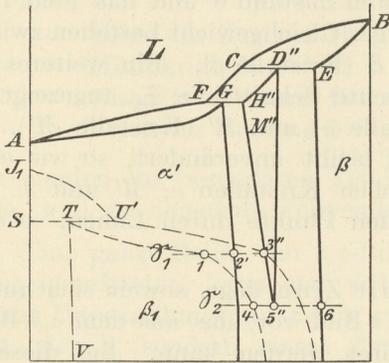


Abb. 53.

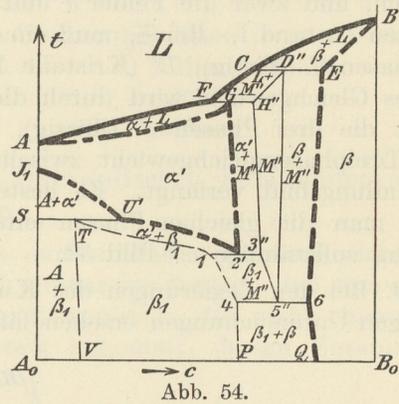


Abb. 54.

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

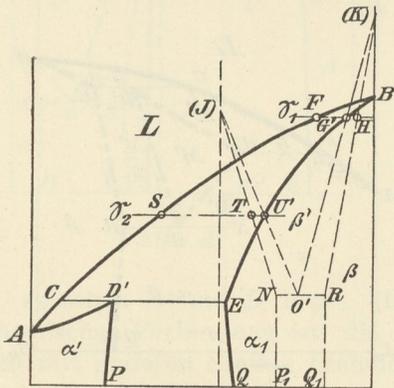


Abb. 55.

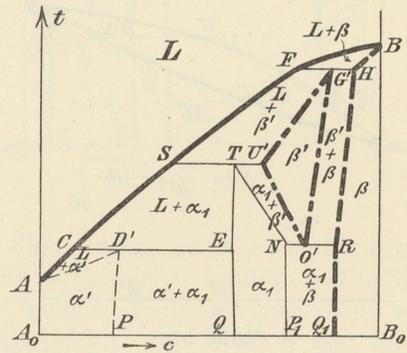


Abb. 56.

und \mathfrak{S}_2 vor. In Schnitt \mathfrak{S}_1 muß Gleichgewicht bestehen zwischen flüssiger Phase F , den β' -Kristallen G' und den β -Kristallen H . Im Schnitt \mathfrak{S}_2 ergibt sich Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase S , den α_1 -Kristallen T und den β' -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 Cu_2Zn_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

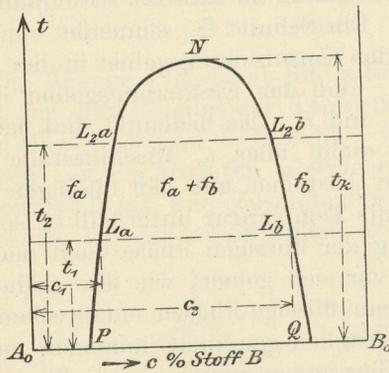


Abb. 57.

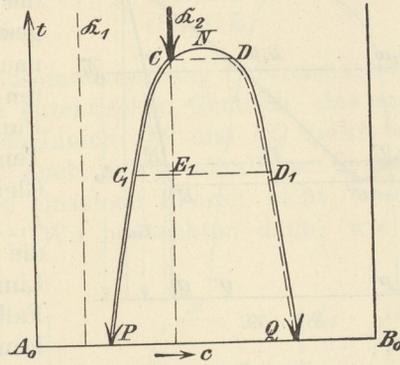


Abb. 58.

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.

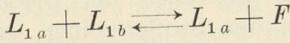
Die Linie *PNQ* umschließt die heterogenen Systeme, die aus zwei flüssigen Phasen f_a und f_b bestehen. Außerhalb dieser Umgrenzung sind die Systeme homogen und flüssig. Sie bestehen nur aus einer flüssigen Phase f_a oder f_b .

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:

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

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

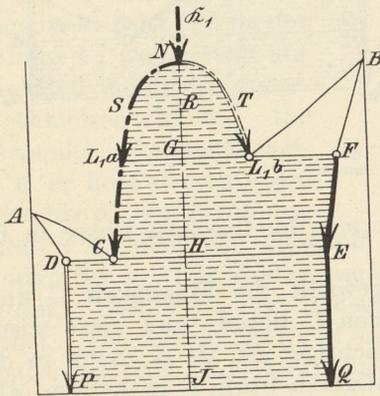
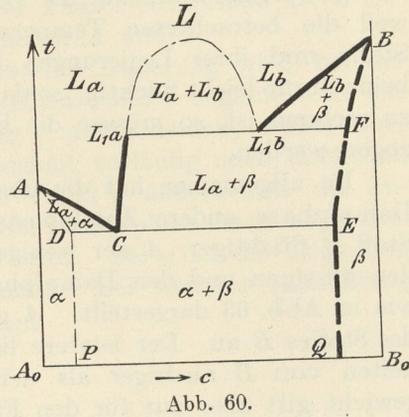


Abb. 61.

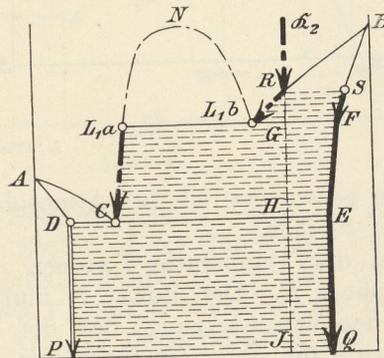


Abb. 62.

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,

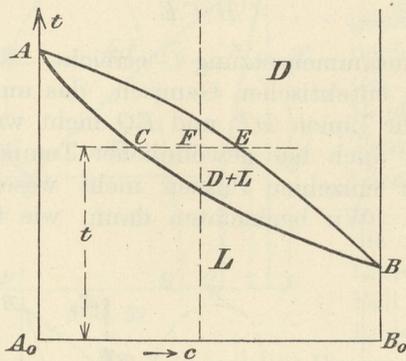


Abb. 63.

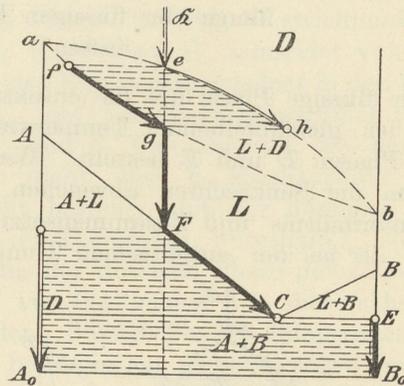


Abb. 64.

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* abzuscheiden, 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*₁ und *V*₂ bilden. Die Verbindung *V*₁ habe ihren Verdampfungspunkt bei *v*₁ und ihren Erstarrungspunkt bei *V*₁. Von der Verbindung *V*₂ wollen wir annehmen, daß sie nicht unzersetzt schmelzen kann. Ihr Schmelzpunkt (*V*₂) sei imaginär, d. h. er liege oberhalb des *c, t*-Bildes für die Verdampfung.

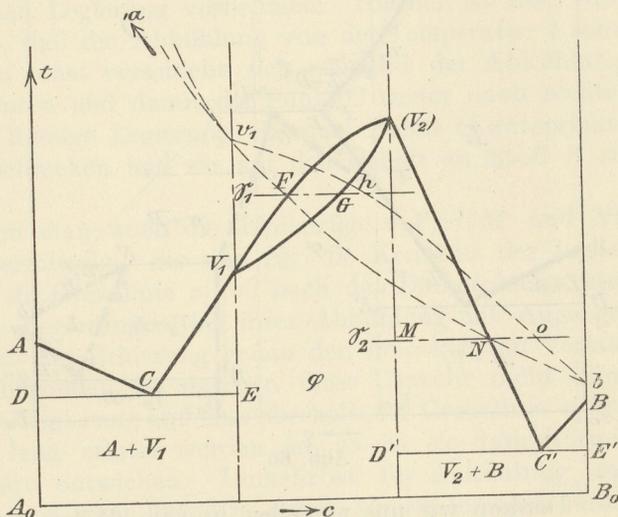


Abb. 65.

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*₁, sowie *V*₂ und *B* sollen ein *c, t*-Bild für die Erstarrung nach Art *Aa2γ'* haben. Die Art der Erstarrung für die beiden Stoffe *V*₁ und *V*₂ 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*₁ und *V*₂ gebildeten Mischkristallen φ (Punkt *G*) und der Dampfphase *h* im Gleichgewicht stehen. Bei Schnitt \mathcal{S}_2 ist Gleichgewicht zwischen den Kristallen der Verbindung *V*₂ (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> ₁ <i>hob</i> :	dampfförmige Phase allein	1 Phase <i>D</i>
<i>v</i> ₁ <i>hF</i> } <i>obN</i> }	Dampf und flüssige Phase	2 Phasen <i>D + L</i>

Feld	Gleichgewicht zwischen	
ACV_1Fv_1a } $NbBC'$ }	flüssige Phase allein	1 Phase L
$GhoNM$:	Dampf und feste Mischkristalle φ	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 :	„ „ „ „ „ „ φ	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 φ	1 Phase φ
$DCEV_{01}A_0$:	Kristalle von A und von V_1	2 Phasen $A + V_1$
$D'C'E'B_0V_{02}$:	„ „ V_2 „ „ B	2 Phasen $V_2 + B$

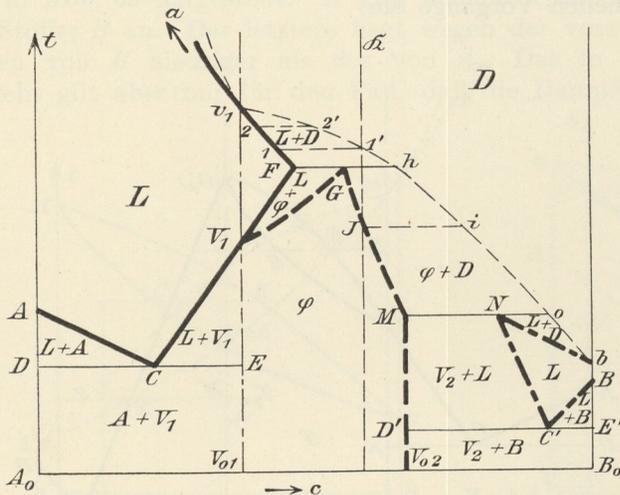


Abb. 66.

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 φ . 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 (φ -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 C° und mehr keine Legierungen von höherem Phosphorgehalt als 15% erzeugen, weil der der Temperatur 800 C° 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