

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

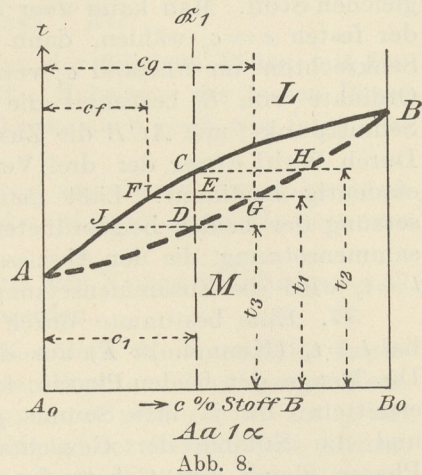


Abb. 8.

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

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

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

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

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

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

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

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

Daraus findet man die Menge der flüssigen Phase

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

ferner die Menge der festen Phase

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

Die Mengen der beiden Phasen verhalten sich mithin wie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

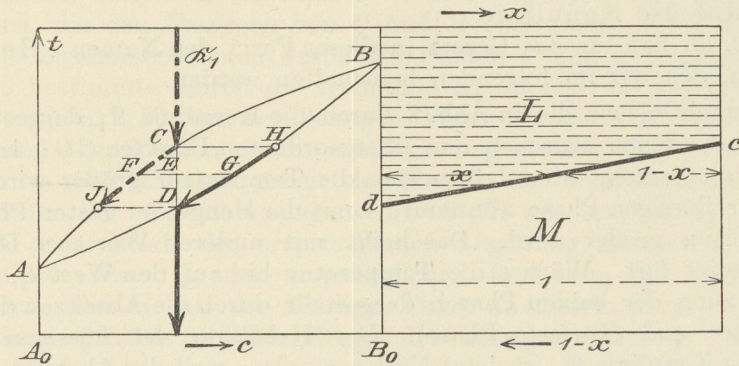


Abb. 9.

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

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  $\beta$  genannten Voraussetzung sowohl von  $A$  als auch von  $B$  aus steigen und an irgendeiner Stelle, z. B. bei  $C$  in Abb. 10, einen Höchstpunkt erreichen. Roozeboom hat nachgewiesen ( $L_1II$ ), daß das Erstarrungsintervall in dem Höchst-

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

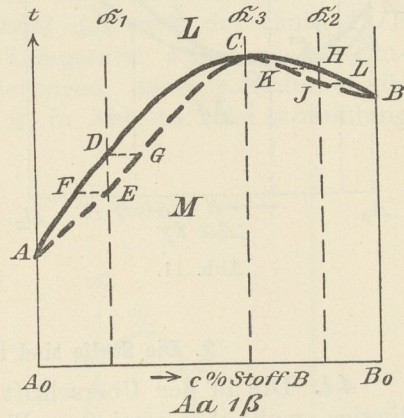


Abb. 10.

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

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

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

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

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

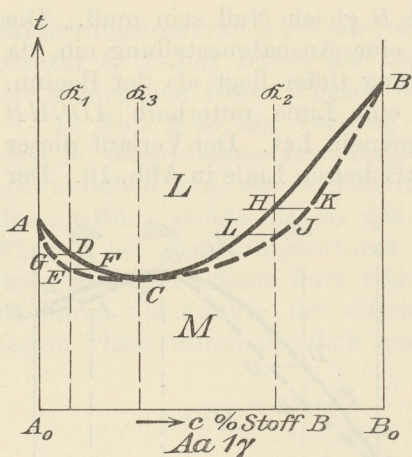


Abb. 11.

die feste nach  $GE$ . Beide Phasen ändern sich so, daß der Gehalt an Stoff  $B$  wächst.

Die Erstarrung der Legierung  $R_2$  beginnt bei  $H$  und endet bei  $J$ . Entsprechend dem Verlauf der Linien  $HL$  und  $KJ$  vermindert sich hier der Gehalt der Phasen an Stoff  $B$  während der Erstarrung.

Die Legierung  $C$ , entsprechend dem niedrigsten Punkt, erstarrt homogen bei unveränderlicher Temperatur.

Der Anfänger ist manchmal im Zweifel über die Lage der gestrichelten Linien bei den drei  $c, t$ -Bildern  $\alpha$  bis  $\gamma$ . Man muß sich immer vergegenwärtigen, daß eine Senkrechte im  $c, t$ -Bild die ausgezogene Linie (Beginn der Erstarrung) in einem höher gelegenen Punkt schneiden muß als die gestrichelte Linie (Ende der Erstarrung).

2. Die Stoffe sind im festen Zustand nicht völlig mischbar.

41. Die in der Überschrift gemachte Festsetzung bedingt, daß es nur eine flüssige, wohl aber zwei feste Phasen geben kann. Wir haben also mit folgenden Gleichgewichten zu rechnen: eine flüssige Phase allein, eine feste Phase allein, eine flüssige Phase im Gleichgewicht mit einer festen, eine flüssige Phase neben zwei festen Phasen, und schließlich zwei feste Phasen nebeneinander.

Der Stoff  $A$  kann auch im festen Zustand einen bestimmten Betrag von Stoff  $B$  in Lösung halten unter Bildung von Mischkristallen, die wir als  $\alpha$ -Mischkristalle bezeichnen wollen. Das Lösungsvermögen des Stoffes  $A$  gegenüber Stoff  $B$  ist aber begrenzt. Der Höchstwert, den Stoff  $A$  von Stoff  $B$  in fester Lösung zu halten vermag, ist abhängig von der Temperatur. Ebenso kann der Stoff  $B$  von Stoff  $A$  eine gewisse von der Temperatur abhängige Höchstmenge in fester Lösung halten. Die hierbei gebildeten Mischkristalle sollen  $\beta$ -Mischkristalle heißen. Bei einer bestimmten Temperatur  $t$  soll der Höchstbetrag des

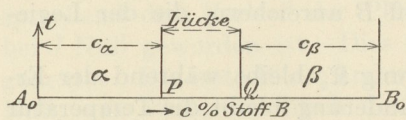


Abb. 12.

Lösungsvermögens des Stoffes  $A$  gegenüber dem Stoff  $B$  gegeben sein durch die Strecke  $c_\alpha = A_0 P$ , der Höchstbetrag des Lösungsvermögens des Stoffes  $B$  gegenüber  $A$  durch die Strecke  $c_\beta = B_0 Q$  (s. Abb. 12). Zwischen den beiden Punkten  $P$  und  $Q$  befindet sich eine Lücke in der Reihe der

Mischkristalle. Der jetzt zu besprechende Fall unterscheidet sich sonach von dem unter 1. besprochenen dadurch, daß bei dem letzteren die Strecke  $PQ$  gleich Null war.

Die Größe der Lücke ist von der Temperatur abhängig. Da im allgemeinen die Löslichkeit der Stoffe mit der Temperatur wächst, so wird im allgemeinen die Lücke  $PQ$  mit steigender Temperatur kleiner werden; dies ist aber nicht unbedingtes Gesetz; es können auch Abweichungen vorkommen.

a) Die Erstarrungstemperatur des Stoffes  $A$  wird durch Zusatz des Stoffes  $B$  erhöht, die des Stoffes  $B$  aber durch Zusatz von Stoff  $A$  erniedrigt. Erstarrungsart  $Aa2a$ .

42. Bei völliger Mischbarkeit im festen Zustand würden wir die Erstarrungsart  $Aa1a$  haben. Nehmen wir zunächst an, daß die Lücke  $PQ$  in der Reihe der festen Mischkristalle mit wachsender Temperatur abnimmt und schließlich von einer bestimmten Temperatur  $R$  ab ganz verschwindet, so würde die Sachlage