

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-

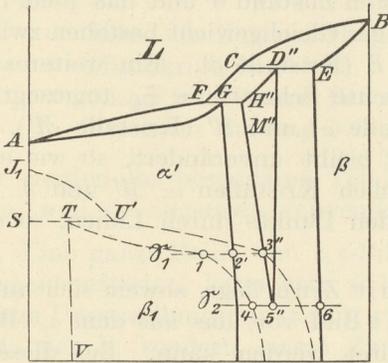


Abb. 53.

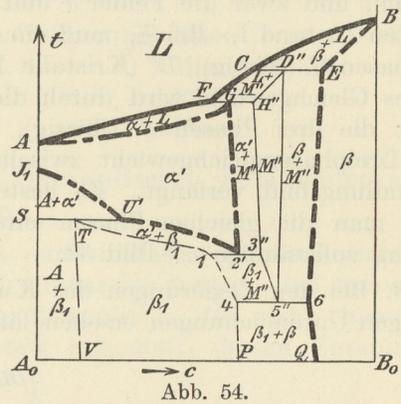


Abb. 54.

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

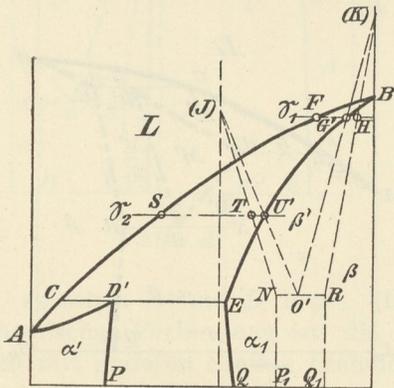


Abb. 55.

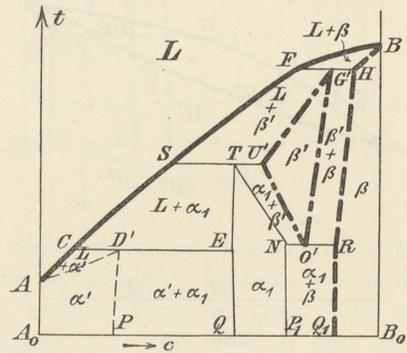


Abb. 56.

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

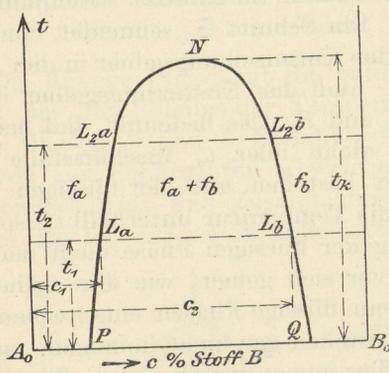


Abb. 57.

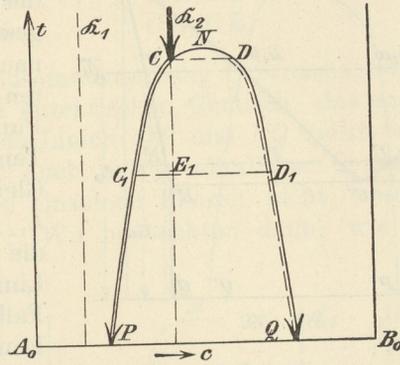


Abb. 58.

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.

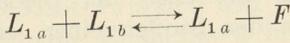
Die Linie *PNQ* umschließt die heterogenen Systeme, die aus zwei flüssigen Phasen f_a und f_b bestehen. Außerhalb dieser Umgrenzung sind die Systeme homogen und flüssig. Sie bestehen nur aus einer flüssigen Phase f_a oder f_b .

91. Eine Legierung, die durch die Kennlinie \mathfrak{R}_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{R}_2 dagegen, deren Kennlinie bei *C* in das Entmischungsgebiet *PNQ* eintritt, zerlegt sich bei der dem Punkte *C* entsprechenden Temperatur in zwei beigeordnete flüssige Phasen *C* und *D*. Bei einer dem Punkte E_1 entsprechenden Temperatur ist die flüssige Legierung zerfallen in flüssige Phase C_1 und flüssige Phase D_1 . Die Mengenverhältnisse beider ergeben sich nach dem Hebelgesetz:

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

Die Vorgänge bei der Abkühlung der Legierung \mathfrak{R}_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

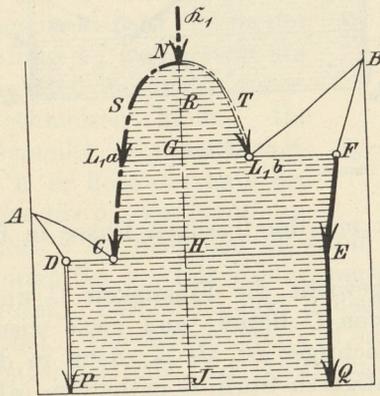
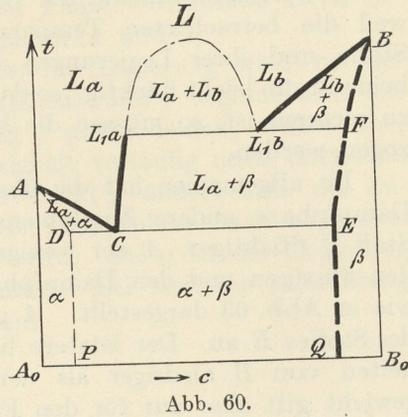


Abb. 61.

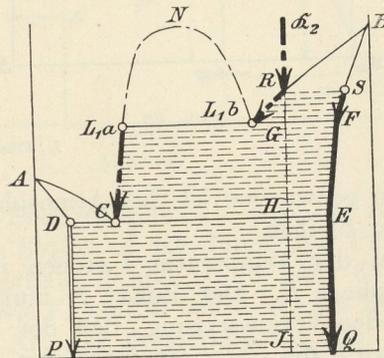


Abb. 62.

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,

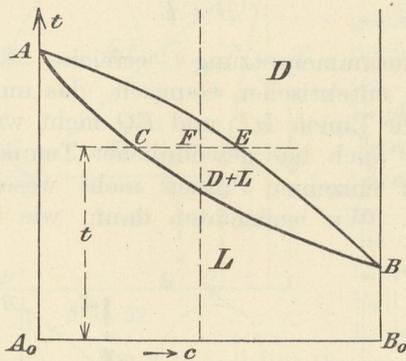


Abb. 63.

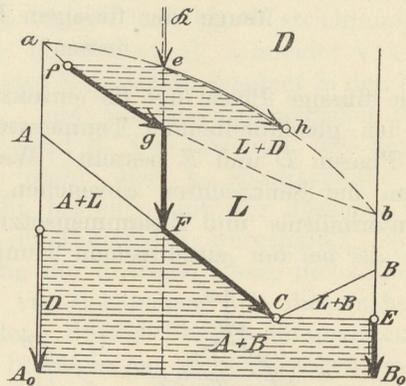


Abb. 64.

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-

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 $V_2 + B$

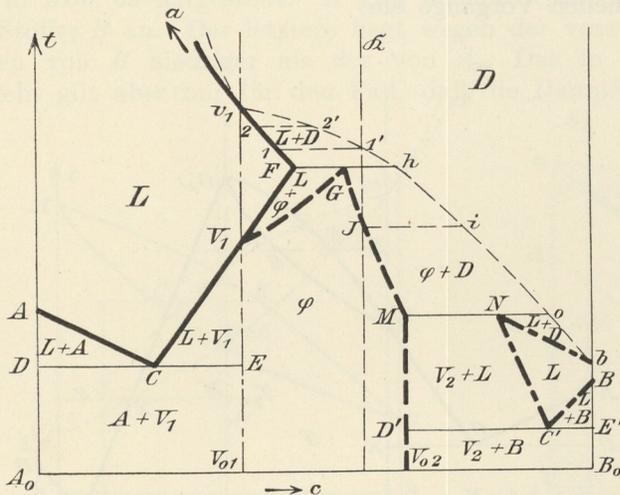


Abb. 66.

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