

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

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

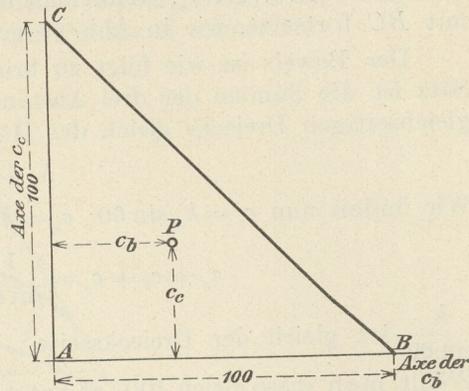


Abb. 67.

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

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

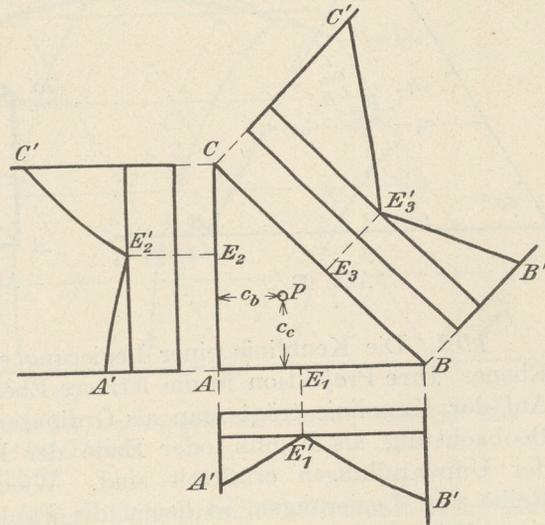


Abb. 68.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

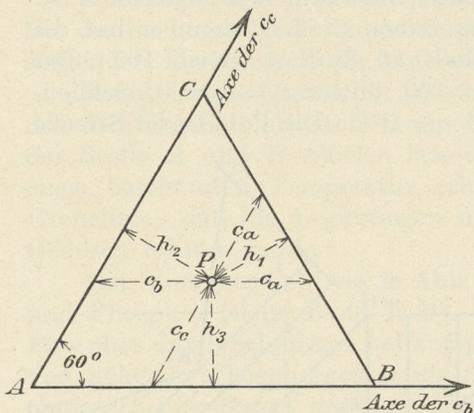


Abb. 69.

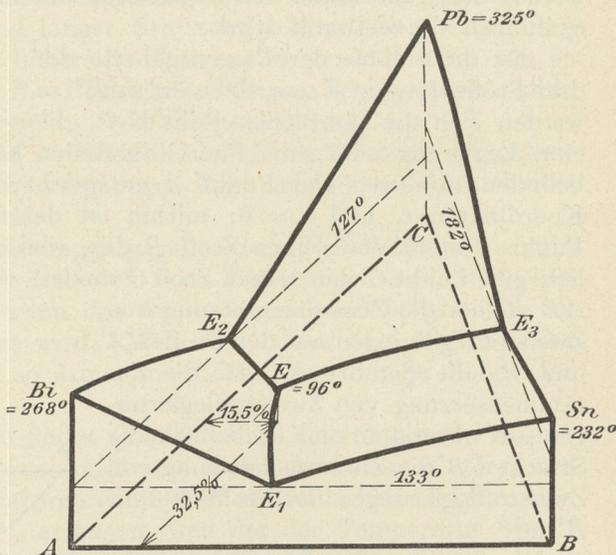


Abb. 70. Räumliches c,t -Bild der Legierungen von Wismut, Zinn und Blei.

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

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

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

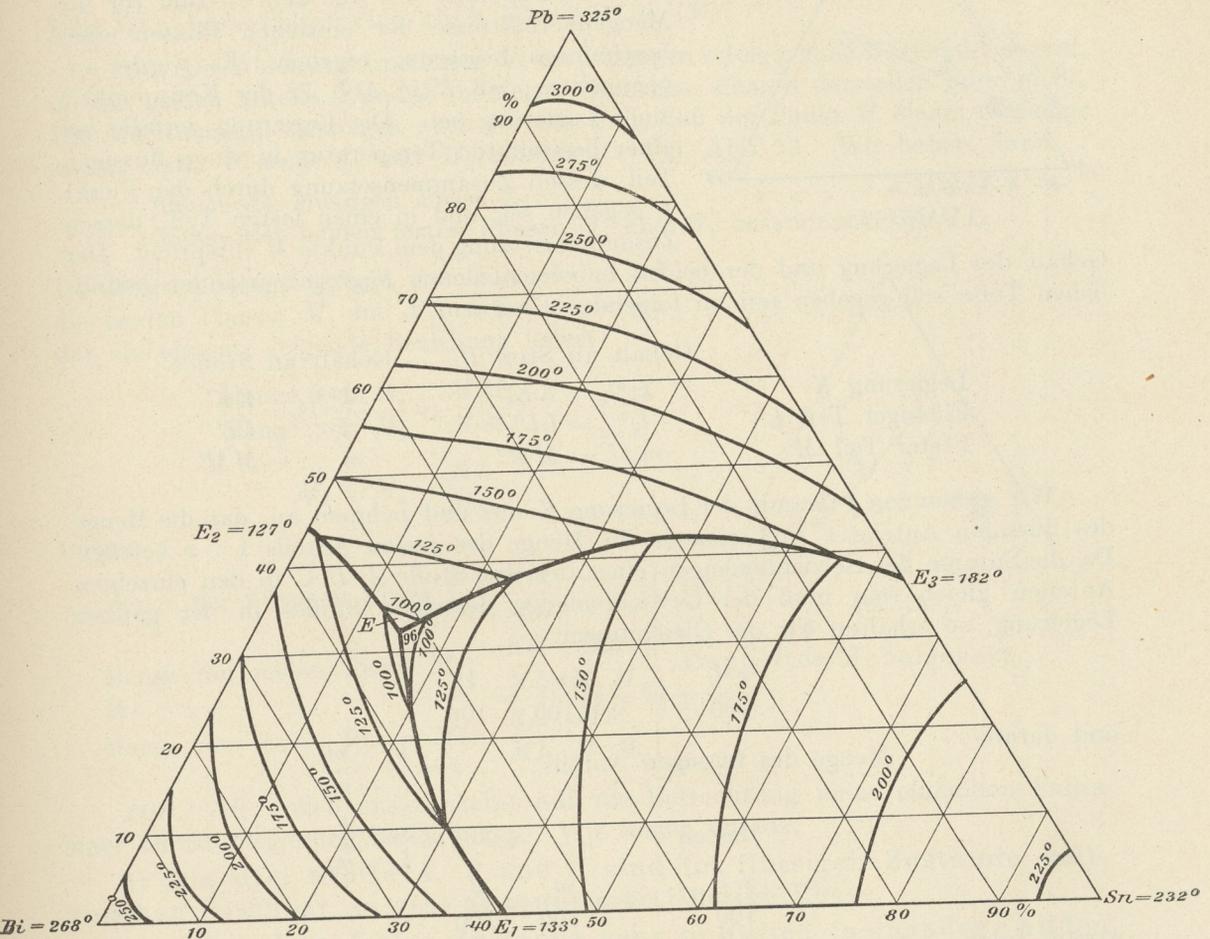


Abb. 71. Projektion des räumlichen *c,t*-Bildes der Legierungen von Wismut, Zinn und Blei in die *ABC*-Ebene.

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

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

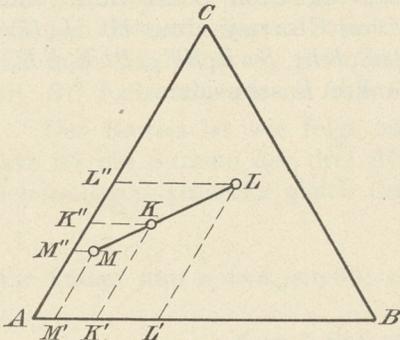


Abb. 72.

104. Wir wollen zunächst untersuchen, welche Gesichtspunkte sich aus dem *c,t*-Bild für die Mengenverhältnisse der einzelnen Phasen einer bestimmten Legierung ergeben. Es werde angenommen, daß *K* in Abb. 72 der Kennpunkt¹⁾ einer Legierung sei. Die Legierung zerfalle bei einer bestimmten Temperatur in einen flüssigen Teil, dessen Zusammensetzung durch den Punkt *L* gegeben sei, und in einen festen Teil, dessen Zusammensetzung dem Punkte *M* entspricht. Der

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wir erhalten ferner unter Berücksichtigung des Obigen:

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

Das Hebelgesetz ist also auch hier gültig. (37)

105. Die Ableitung in Absatz 104 ist allgemein erfolgt, ohne Rücksicht darauf, ob die beiden Anteile L und M homogen sind, also Phasen darstellen oder nicht. Die Ableitung gilt deswegen auch für den Fall, daß der Punkt M einem Gemenge zweier fester Phasen M_1 und M_2 entspricht. Vgl. Abb. 73. Wir haben dann:

Menge der flüssigen Phase L : $\dots \dots \dots KM/ML$,
 Menge der beiden festen Phasen M_1 und M_2 zusammen: KL/ML .

Die letztere Menge verteilt sich nun wieder auf die beiden Phasen M_1 und M_2 , wobei wiederum das Hebelgesetz folgende Beziehung liefert:

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

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

mithin

Menge der flüssigen Phase L : $\frac{KM}{ML}$
 Menge der festen Phase M_1 : $\frac{KL}{ML} \cdot \frac{MM_2}{M_1 M_2}$
 Menge der festen Phase M_2 : $\frac{KL}{ML} \cdot \frac{MM_1}{M_1 M_2}$

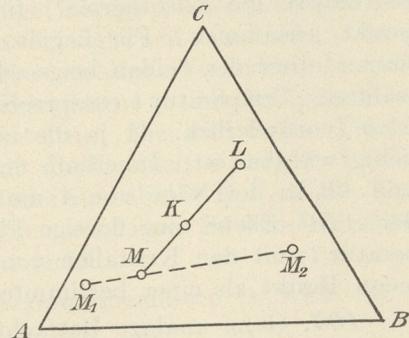


Abb. 73.

Doppeltes Hebelgesetz.

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

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

Dann liegt ein ähnlicher Fall vor, wie die Erstarrungsart $Aa2\gamma'$ bei den Zweistofflegierungen. Als feste Phasen können nur die drei reinen Stoffe A , B , C auftreten. Der Punkt M (Abb. 73) fällt sonach mit einem der Punkte A , B oder C zusammen, oder er liegt auf einer der Geraden AB , BC , CA und stellt dann ein Gemenge je zweier fester Phasen $A + B$, $B + C$, $C + A$ dar.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

tikum liegt aber in diesem Gemisch tatsächlich nicht vor. Ein solches muß kongruent, also bei unveränderlicher Temperatur erstarren; dies trifft aber bei den obengenannten Mischungen nicht zu, denn sie scheiden sich bei sinkender Temperatur ab. Außerdem muß bei einem wirklichen eutektischen Gemisch das Mischungsverhältnis zwischen den Stoffen, aus denen es sich aufbaut, unveränderlich bleiben. Auch dies ist hier nicht der Fall. Das Verhältnis zwischen den beiden sich ausscheidenden Stoffen A und C verändert sich, während die flüssige Phase sich von L_1' nach E ändert, und zwar um so mehr, je mehr sich $L_1'E$ von einer Senkrechten auf AC entfernt¹⁾. Wir wollen das genannte Gemisch als porphyrische Zweistoffmischung $A + C$ bezeichnen.

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

- α) Ausscheidung der erstlichen A -Kristalle aus der flüssigen Legierung,
- β) Ausscheidung der porphyrischen Zweistoffmischung $A + C$,
- γ) Erstarrung des Dreistoffeutektikums $A + B + C$.

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

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

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

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

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

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

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

²⁾ P.Z.M. = Porphyrische Zweistoffmischung.

³⁾ D.S.E. = Dreistoffeutektikum.

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

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

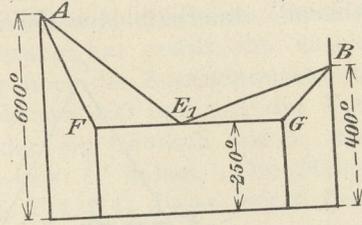


Abb. 76.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

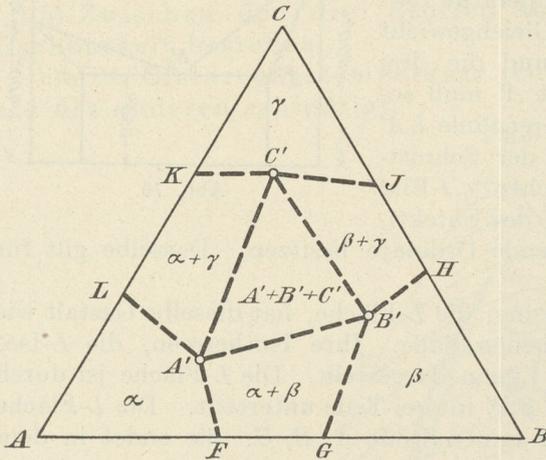


Abb. 77.

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

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

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

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

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

Die bei der Erstarrung eingetretene Kristallisationsfolge ist also:

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

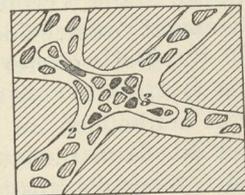
β) ein porphyrisches Zweistoffgemisch ($\alpha + \gamma$), das sich um die erstlich ausgeschiedenen α -Kristalle herumlegt. Bei weiterer Abkühlung müssen sich die α - und γ -Kristalle so ändern, daß sie bei der eutektischen Temperatur $t_e = 100$ die Zusammensetzung A' und C' angenommen haben.

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

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

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

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



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

Abb. 78.

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

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

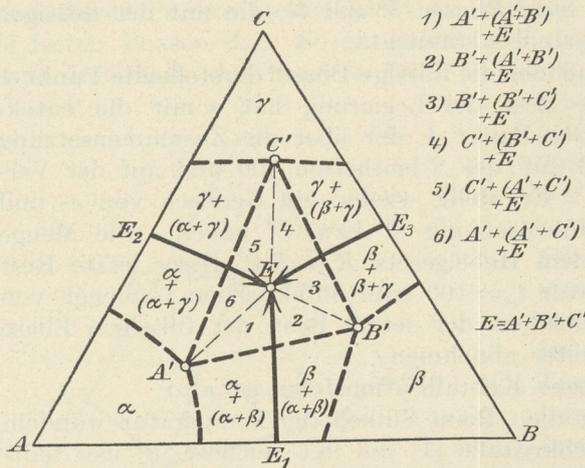


Abb. 79.

- 1) $A' + (A'+B') + E$
- 2) $B' + (A'+B') + E$
- 3) $B' + (B'+C') + E$
- 4) $C' + (B'+C') + E$
- 5) $C' + (A'+C') + E$
- 6) $A' + (A'+C') + E$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

118. Es sollen jetzt folgende Voraussetzungen gemacht werden:

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

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

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

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

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

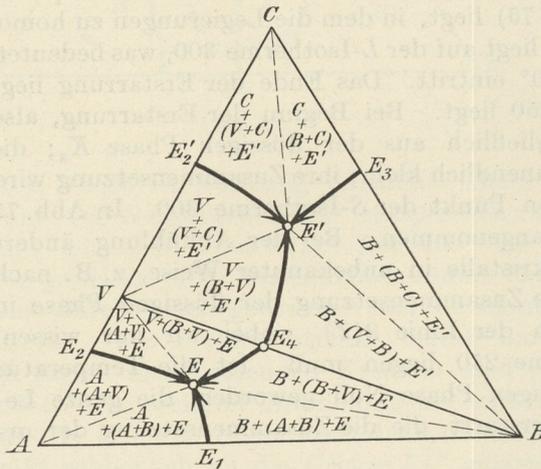


Abb. 80.

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

Um zu ermitteln, was die einzelnen Legierungen innerhalb der einzelnen

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

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

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

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

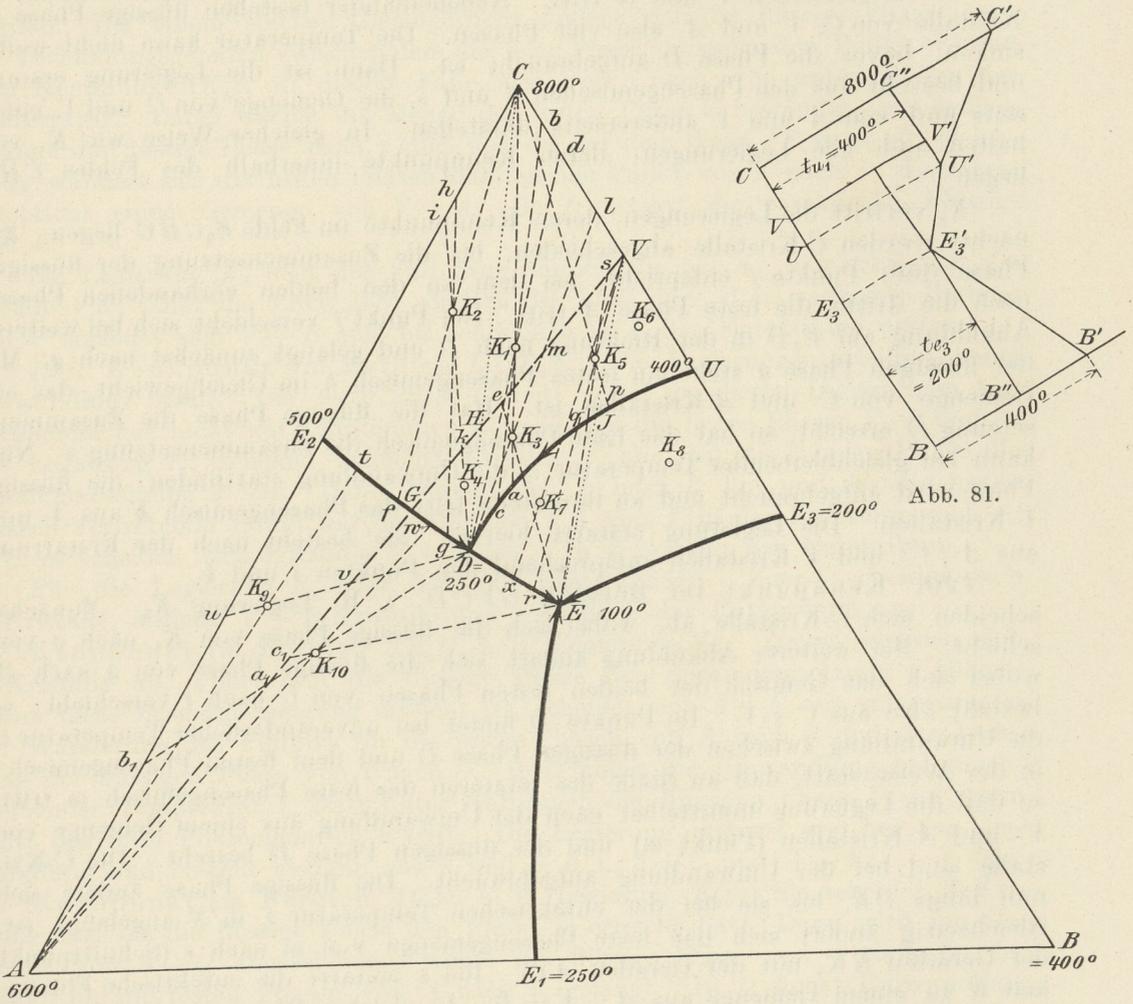


Abb. 82.

Abb. 81.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

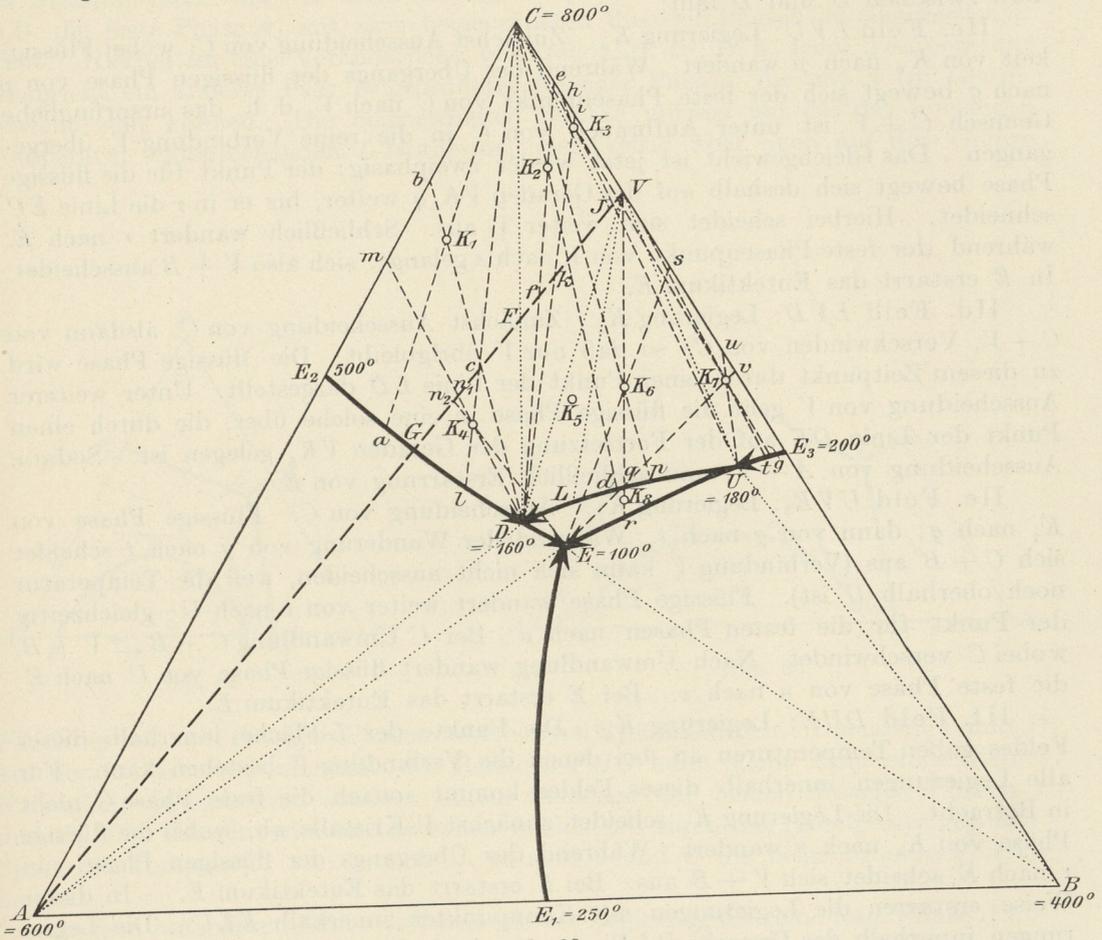


Abb. 83.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Vd. Feld *AGE₂*: 1. *A*. 2. *A + C*. 3. In *D* Umwandlung $A + C \rightleftharpoons A + V$ unter Erstarrung. Phase *C* wird hierbei nicht aufgebraucht und bleibt in der erstarrten Legierung.

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

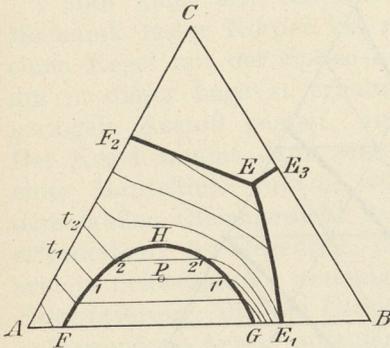


Abb. 84.

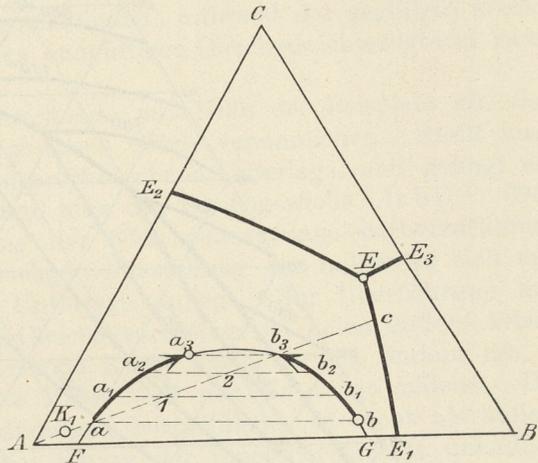


Abb. 85.

FHG der aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Systeme liegen. Irgendein Punkt *P* auf der Isotherme *t₁* innerhalb des Bereichs *FHG* kann nicht einer einheitlichen Flüssigkeit entsprechen, sondern einem Gemenge der beiden flüssigen Phasen 1 und 1'. Das Mengenverhältnis zwischen beiden ist durch das Hebelgesetz gegeben. Sinkt die Temperatur von *t₁* nach *t₂*, so sind 2 und 2' die beigeordneten Flüssigkeiten.

In dem besonderen Falle, daß sich aus der Legierung die reine feste Phase *A* abscheidet und daß, abgesehen von der Lücke der Mischbarkeit im flüssigen Zustande, die Erstarrung in ähnlicher Art vor sich geht wie in Abb. 71, ergibt sich die Erstarrung einer Legierung *K₁* wie folgt (s. Abb. 85). Zunächst scheidet sich *A* aus und die flüssige Phase ändert ihre Zusammensetzung entsprechend der Verschiebung des Punktes *K₁* nach *a*. Dort tritt die Gerade *AK₁a* in das Entmischungsgebiet ein. Der flüssigen Phase *a* beigeordnet ist die flüssige Phase *b*, die auf derselben *L*-Isotherme liegt, wie *a*. Die flüssige Phase zerfällt also in die beiden beigeordneten Phasen *a* und *b*, wobei die Menge der letzteren vorläufig noch unendlich klein ist. Bei sinkender Temperatur würde sich der die flüssigen Phasen darstellende Punkt etwa nach 1 verschieben, wenn kein Entmischungsgebiet vorhanden wäre. Da aber 1 in dem Bereich der entmischten Flüssigkeiten liegt, entspricht Punkt 1 nur einem Komplex der beiden flüssigen Phasen *a₁* und *b₁*.

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

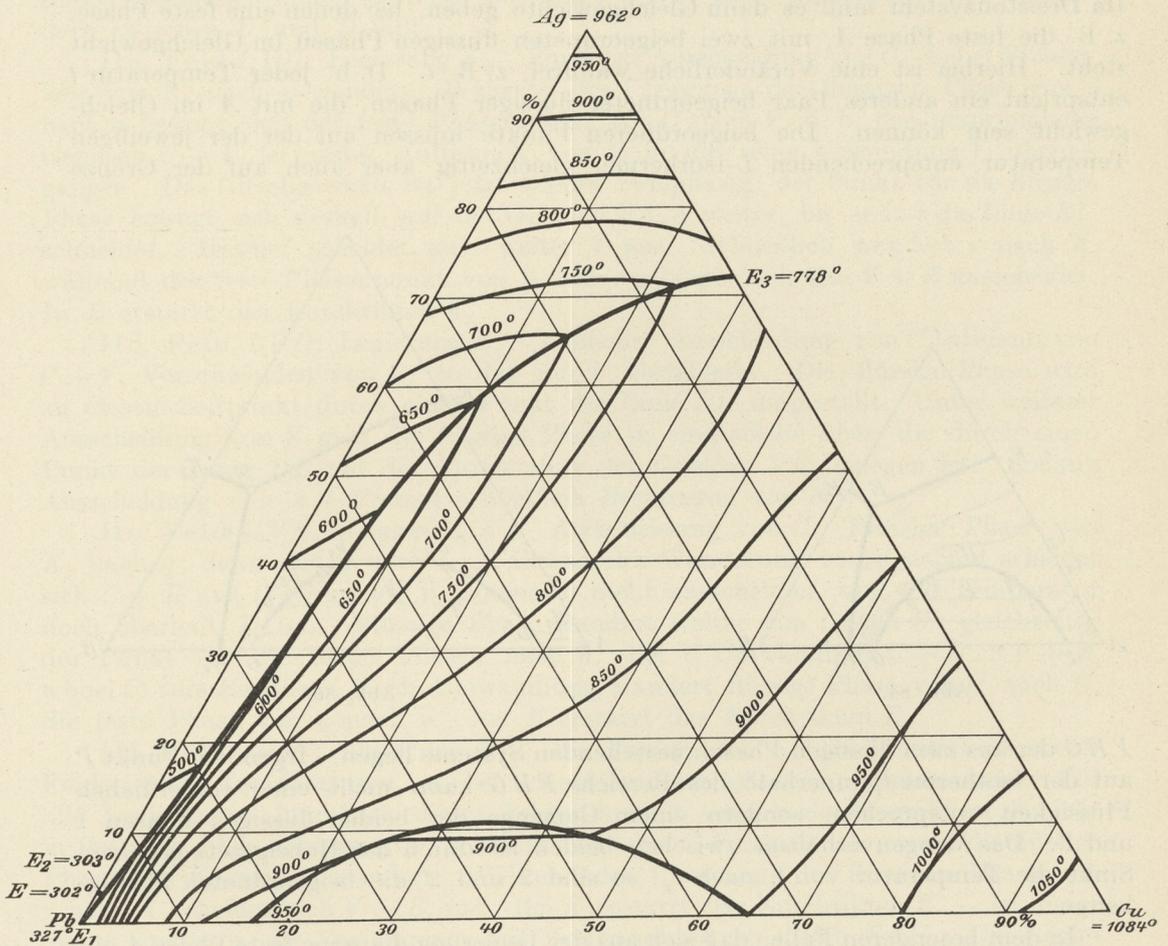


Abb. 86. $E = 302\text{ C}^\circ$. E_1 dicht bei Pb .

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

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

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

Zahlen etwas geändert. Die Lage des Entmischungsgebietes kann nur als Annäherung an die Wirklichkeit aufgefaßt werden. Zu beachten ist in Abb. 86, daß das Eutektikum E_1 so nahe an dem Punkt für Blei liegt, daß beide Punkte in der Abbildung zusammenzufallen scheinen. Das Dreistoffeutektikum liegt ebenfalls sehr nahe dem Eutektikum E_1 und E_2 .

FF. Metastabile Gleichgewichte. Unterkühlungen. Unvollkommene Gleichgewichte.

127. Bisher war nur von solchen Zuständen die Rede, die dem wirklichen Gleichgewicht entsprachen. Nur auf solche ist die Phasenlehre anwendbar. Alle Schlüsse, die man auf Grund der Phasenlehre zieht, gelten streng genommen nur für den endgültigen Gleichgewichtszustand, nicht für Zwischenzustände. In der Technik spielen aber die letzteren vielfach eine hervorragende Rolle. So befindet sich z. B. der gehärtete Werkzeugstahl, auch der gehärtete und angelassene, ferner das weiße Roheisen in solchen Zwischenzuständen, während der gegläute Werkzeugstahl und das graue Roheisen in den endgültigen Gleichgewichtszustand ganz oder teilweise übergeführt sind.

Man kann sich die Gleichgewichtszustände mit Hilfe der Beispiele aus der Mechanik fester Körper bis zu einem gewissen Grade versinnlichen. Stellt man einen Kegel mit der Spitze auf eine wagerechte ebene Unterlage, und gelingt es, ihn in dieser Lage zu erhalten, so nennt man das Gleichgewicht „labil“. Der geringste Anstoß genügt, um Änderung der Gleichgewichtslage herbeizuführen. Der Kegel nimmt dann eine neue Gleichgewichtsstellung an, indem er sich mit einer Mantellinie auf die wagerechte Unterlage auflegt. Zur Überführung aus dem labilen Gleichgewicht in die neue Gleichgewichtslage ist keine äußere Arbeit erforderlich; im Gegenteil, der umstürzende Kegel leistet Arbeit, indem die in seinem Schwerpunkt vereinigt gedachte Masse sich der Unterlage nähert. Die Erschütterung, die die Gleichgewichtsänderung herbeiführte, ist nicht als äußere aufgewendete Arbeit aufzufassen, da der Betrag der Erschütterung ja unendlich klein sein kann. Der Übergang aus der labilen in die neue Gleichgewichtslage geschieht freiwillig, unter Leistung von Arbeit. Die in dem labil gestützten Kegel aufgespeicherte potentielle Energie (bedingt durch die hohe Lage des Schwerpunktes) sucht einem allgemeinen Naturgesetz folgend unter Abgabe von Energie einen niedrigeren Wert anzunehmen, wie er bedingt wird durch die niedrigere Lage des Schwerpunktes in dem auf der Mantellinie gestützten Kegel. Die letztere Lage des Kegels entspricht einem stabilen Gleichgewicht. Wesentliches Kennzeichen für den Übergang aus einem labilen in ein stabileres Gleichgewicht ist die Verminderung der Energie.

Es gibt aber noch andere Arten von Gleichgewichten, als die bisher genannten. Man kann z. B. einen Balken von rechteckigem Querschnitt längs auf eine ebene und wagerechte Unterlage so legen, daß die lange Rechteckseite des Querschnitts senkrecht steht (Stellung I), oder so, daß die lange Rechteckseite auf der Unterlage aufruht (Stellung II). Beide Lagen entsprechen Gleichgewichtszuständen, sie unterscheiden sich nur durch den Grad der Stabilität. Der Zustand II ist stabiler als der Zustand I. Der letztere ist aber nicht labil, denn es genügt nicht eine unendlich kleine Erschütterung, um die Stellung I in die Stellung II überzuführen. Der Zustand I bildet eine Zwischenstufe zwischen dem labilen und dem stabilen Gleichgewicht. In der Mechanik hat man keine besondere Bezeichnung für diese Zwischenstufe des Gleichgewichts. In der Chemie und Physik nennt man diese Zwischenstufe ein metastabiles Gleichgewicht. (L_1 20.)