

### III. Verfahren zur Ermittlung der $c, t$ -Bilder.

145. In Abschnitt II sind mit Hilfe der Phasenlehre auf Grund der jedesmal in den Überschriften gemachten Voraussetzungen die  $c, t$ -Bilder in ihrer allgemeinen Form abgeleitet worden. In der Regel hat man beim Studium der Legierungen den umgekehrten Weg zu gehen; durch den unmittelbaren Versuch wird das  $c, t$ -Bild einer Legierungsreihe festgestellt und aus der allgemeinen Gestalt desselben zieht man Rückschlüsse auf den Aufbau der Legierungen bei verschiedenen Wärmegraden. Ist das  $c, t$ -Bild bekannt, so weiß man (vorausgesetzt, daß tatsächliche Gleichgewichtszustände vorliegen), aus wieviel Phasen eine bestimmte Legierung einer Legierungsreihe bei einer bestimmten Temperatur aufgebaut ist, welches die chemische Zusammensetzung dieser Phasen ist, wie sie ihre Zusammensetzung und Menge bei Temperatursteigerung oder Temperaturverminderung ändern. Während die chemische Analyse einer Legierung nur gestattet, den Pauschalgehalt an den Stoffen zu ermitteln, die die Legierung bilden, ohne Rücksicht auf die verschiedenen Erscheinungsformen, in denen diese Stoffe auftreten, und auf ihre Verteilung in der Masse der Legierung, gibt das  $c, t$ -Bild einer Legierungsreihe ohne weiteres Aufschluß über die Verteilung der Stoffe in den einzelnen Phasen, über die Menge der Phasen, und zwar nicht nur bei gewöhnlichen Wärmegraden, sondern für alle Temperaturen, soweit sie das  $c, t$ -Bild umfaßt. Dieses gestattet somit die Analyse der einzelnen Phasen einer Legierung, selbst wenn diese, wie es meist der Fall ist, in so inniger Mischung vorliegen, daß an eine mechanische Trennung zum Zweck der chemischen Analyse nicht gedacht werden kann.

Das  $c, t$ -Bild ist der Schlüssel für die theoretische Erkenntnis einer Legierungsreihe. Es ist deswegen notwendig, die Verfahren kennen zu lernen, mit Hilfe deren man die  $c, t$ -Bilder festlegen kann.

#### A. Das thermische Verfahren.

##### 1. Allgemeines über die $z, t$ - und $\Delta z, t$ -Linien.

146. Der Grundsatz, auf dem das Verfahren aufgebaut ist, wurde bereits in Absatz 16 angedeutet. Die Linienzüge des  $c, t$ -Bildes schneiden die Kennlinie irgendeiner Legierung in den übergeordneten Punkten, die dem Beginn oder dem Ende der Erstarrung bzw. Umwandlung entsprechen. Da beim Übergang aus dem flüssigen Zustand in den festen Wärme frei wird (latente Schmelzwärme), so muß sich der Beginn der Erstarrung durch Freiwerden von Wärme erkennbar machen. Die Wärmeentwicklung setzt sich fort, solange noch flüssige Phase in feste Phase übergeht, und erreicht erst ihr Ende, wenn der letzte Rest flüssiger Phase verschwunden ist, also beim Ende der Erstarrung. Bei der Erhitzung einer er-



starrten Legierung gehen die Vorgänge umgekehrt vor sich; beim Beginn der Schmelzung (= Ende der Erstarrung) beginnt der Übergang von fester Phase in flüssige, und damit ist Wärmebindung verknüpft, die sich so lange bemerkbar machen wird, bis der letzte Rest fester Phase verschwunden ist, also beim Ende der Schmelzung (= Beginn der Erstarrung). Wir wollen allgemein sagen, daß die Erstarrung und Schmelzung von „Wärmetönungen“ begleitet sind. Die Wärmetönung sei positiv, wenn Wärme frei wird, also Übergang aus einem Zustand größerer Energie in einen solchen von geringerem Energieinhalt stattfindet. Sie sei negativ, wenn der umgekehrte Vorgang eintritt, also Wärme gebunden wird. Solche Wärmetönungen machen sich auch bei Umwandlungen, also beim Übergang aus einem festen Zustand in einen anderen festen bemerkbar. Das Maß der Wärmetönung wird bezogen auf die Gewichtseinheit der aus einem in den anderen Zustand übergehenden Körper.

147. Überläßt man einen erhitzten Körper von der Temperatur  $T$ , der weder Erstarrung noch Umwandlung durchmacht, an der Luft der ungestörten Abkühlung in einem Raum mit der gleichbleibenden Temperatur  $t_0$  und trägt die während der Abkühlung zu verschiedenen Zeiten  $z$  beobachteten Temperaturen  $t$  als Ordinaten zu den Zeiten  $z$  als Abszissen ein, so erhält man als  $z, t$ -Kurve eine stetige Linie, die erst rasch, alsdann immer langsamer abfällt und sich schließlich der Temperatur  $t_0$  asymptotisch nähert. Vgl. die Linie  $TT'R$  in Abb. 94.

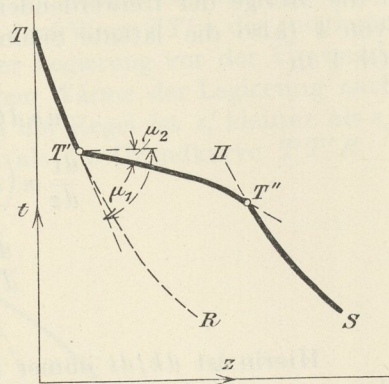


Abb. 94.

Ist  $m$  die Masse des abkühlenden Körpers in Gramm,  $s_t$  seine spezifische Wärme bei der Temperatur  $t$  in Grammkalorien, und sinkt die Temperatur des Körpers, die zu einer bestimmten Zeit  $z$  gleich  $t$  sein mag, innerhalb des unendlich kleinen Zeiteilchens  $dz$  um den Betrag  $dt$ , so gibt der Körper innerhalb dieser Zeit  $dz$  die Wärmemenge  $ms_t dt$  ab. Dieser Betrag wird durch Leitung und Ausstrahlung von der Oberfläche des Körpers an die Umgebung abgegeben. Man kann diese Wärmeabgabe angenähert proportional setzen dem Überschuß der jeweiligen Temperatur  $t$  des Körpers über die Temperatur  $t_0$  der Umgebung, und proportional der Zeit  $dz$ , so daß sich ergibt  $C(t - t_0) dz$ . Hierin ist  $C$  eine Konstante, die von der Oberfläche, der Masse, der Oberflächenbeschaffenheit und der Eigenart des Körpers abhängt. Es muß sonach die Gleichung

$$ms_t dt = -C(t - t_0) dz \dots \dots \dots (1)$$

angenähert Geltung haben. Die spezifische Wärme  $s_t$  ist streng genommen abhängig von der Temperatur  $t$ . Setzen wir für sie einen zwischen den Temperaturen  $T$  und  $t_0$  geltenden Mittelwert  $s$  ein, so ergibt sich

$$ms dt = -C(t - t_0) dz.$$

Die Integration liefert bei Berücksichtigung, daß für  $z = 0, t = T$  ist

$$t - t_0 = (T - t_0) \cdot e^{-\frac{C}{ms} z} \dots \dots \dots (2)$$

Dies ist die angenäherte Gleichung der  $z, t$ -Linie  $TT'R$ . Wir wollen sie die  $z, t$ -Grundkurve nennen. Die Gleichung gilt nur für den Fall, daß Wärmetönungen während der Abkühlung nicht eintreten.

148. Wird nun aber während der Abkühlung infolge von Erstarrung oder Umwandlung Wärme frei, so wird der Verlauf der  $z, t$ -Linie geändert. Beginnt z. B. die Wärmeentbindung bei  $T'$ , so wird die freiwerdende Wärme die Abkühlung verzögern. Die  $z, t$ -Linie wird von  $T'$  ab langsamer abfallen als die  $z, t$ -Grundkurve. Die Temperatur  $T'$  wird sich durch einen plötzlichen Richtungswechsel der  $z, t$ -Linie kennzeichnen (vgl. den Verlauf  $T'T''$  in Abb. 94). Man sagt, die  $z, t$ -Linie zeigt bei  $T'$  einen Haltepunkt.



Hat man die Haltepunkte  $T'$  für verschiedene Legierungen von bekannter Zusammensetzung  $c$ , die zu einer Legierungsreihe gehören, festgestellt, so braucht man nur auf den zu den einzelnen Legierungen gehörigen Kennlinien im Koordinatensystem  $c, t$  die Temperaturen  $T'$  als Ordinaten abzutragen und die so erhaltenen Punkte zu verbinden. Die Verbindungslinie gibt bei Zweistofflegierungen den Linienzug für den Beginn der Erstarrung im  $c, t$ -Bild. Bei Dreistoffsystemen bestimmen die in obiger Weise erhaltenen Punkte die  $L$ -fläche.

149. Bezeichnet man mit  $k$  die Menge der während der Erstarrung aus einem Gramm der Legierung ausgeschiedenen festen Phase, oder bei der Umwandlung die Menge des in 1 g Legierung umgewandelten Stoffes, bezeichnet ferner  $dk$  die Änderung der Menge  $k$  bei Änderung der Temperatur um den Betrag  $dt$ ,  $l$  die Menge der freiwerdenden Wärme für die Ausscheidung der Gewichtseinheit von  $k$  (also die latente Schmelz- oder Umwandlungswärme), so ändert sich die Gl. 1 in

$$m s_t dt = -C(t - t_0) dz + m l \frac{dk}{dt} dt \dots \dots \dots (3)$$

$$\frac{dt}{dz} m \left( s_t - l \frac{dk}{dt} \right) = -C(t - t_0)$$

$$\frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \frac{t - t_0}{s_t - l \cdot \frac{dk}{dt}} \dots \dots \dots (4)$$

Hierin ist  $dk/dt$  immer negativ, weil bei steigender Temperatur die Menge der ausgeschiedenen festen Phase  $k$  abnimmt. Infolgedessen ist der Wert  $s_t - l \cdot \frac{dk}{dt}$  immer positiv.

Vergleicht man den Wert von  $dt/dz$  aus Gl. 4 mit dem in Gl. 4', der aus Gl. 1 entnommen ist, und für die  $z, t$ -Grundkurve gilt,

$$\frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \frac{t - t_0}{s_t} \dots \dots \dots (4')$$

so erkennt man, daß die  $z, t$ -Grundkurve und die  $z, t$ -Kurve um so mehr in der Richtung voneinander abweichen, je größer  $dk/dt$  ist.

Scheiden sich bei der Abkühlung keine Kristalle aus der flüssigen Legierung aus, oder vollziehen sich keine Umwandlungen, so ist der Betrag  $dk/dt = 0$ . Die Gl. 4 geht über in 4'; d. h. die  $z, t$ -Linie fällt mit der  $z, t$ -Grundkurve zusammen.

Beginnt dagegen in einer Legierung bei der Abkühlung von der Temperatur  $T'$  ab Ausscheidung von Kristallen oder Umwandlung, so ist bis herab zu  $T'$  der Betrag  $dk/dt$  auch Null, nimmt aber von  $T'$  abwärts bis zu einer Grenztemperatur  $T''$  einen von Null verschiedenen negativen Wert an. Die  $z, t$ -Linie wird daher bis zu  $T'$  mit der Grundkurve zusammenfallen ( $TT'$  in Abb. 94), von da ab aber auf dem Weg  $T'T''$  von der Grundkurve abweichen. Während die Tangente des Winkels  $\mu_1$  der Grundkurve in Punkt  $T'$  nach Gl. 4 sich ergibt zu

$$\text{tg } \mu_1 = \frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \cdot \frac{T' - t_0}{s_{T'}}$$

erhält man für

$$\text{tg } \mu_2 = \frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \cdot \frac{T' - t_0}{s_{T'} - l \frac{dk}{dt}}$$

(Vgl. Abb. 94.)



$s_{T'}$  ist die spezifische Wärme der Legierung bei der Temperatur  $T'$ . Die  $\operatorname{tg} \mu_2$  wird um so kleiner, die Kurve  $T'T''$  verläuft sonach um so flacher, je größer  $dk/dt$  ist.

**150.** Ist die Erstarrung oder Umwandlung bei  $T'$  kongruent (65), d. h. vollzieht sie sich bei unveränderlicher Temperatur  $T'$ , so kann im idealen Falle die Temperatur bei Wärmeentziehung so lange nicht weiter sinken, als die Erstarrung oder Umwandlung noch nicht vollendet ist. Mit anderen Worten heißt dies, daß bei  $T'$  der Quotient  $dk/dt = -\infty$  ist. Dann wird  $\operatorname{tg} \mu_2 = 0$ , das Kurvenstück  $T'T''$  wird sonach eine wagerechte Gerade wie in Abb. 95. Erst wenn die ganze Masse der Legierung erstarrt oder umgewandelt ist, nimmt  $dk/dt$  den Wert Null an. Das Kurvenstück  $T''S$  gehört sonach wieder einer  $z, t$ -Grundkurve an, die gegenüber der Grundkurve  $TT'R$  um den Betrag  $T'T''$  verschoben erscheint und sich von dieser nur dadurch unterscheidet, daß auf dem Wege  $TT'$   $s_i$  der mittleren spezifischen Wärme der flüssigen Legierung (oder der Legierung vor der Umwandlung), im Teile  $T''S$  dagegen der mittleren spezifischen Wärme der Legierung nach der Erstarrung (oder Umwandlung)  $s'_i$  entspricht. In der Regel ist  $s'_i$  kleiner als  $s_i$ . Die Kurve  $T''S$  wird also etwas schneller abfallen als die Grundkurve  $TT'R$ .

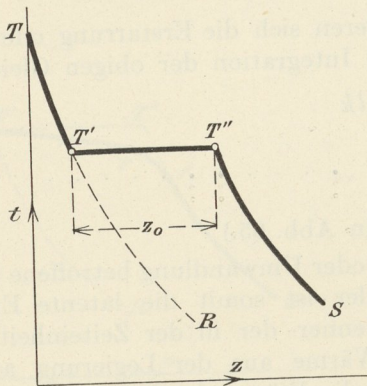


Abb. 95.

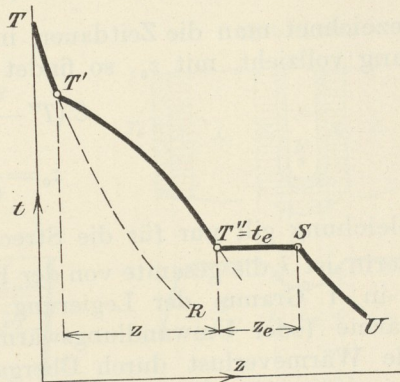


Abb. 96.

**151.** Ist die Erstarrung oder Umwandlung bei  $T'$  nicht kongruent, so nimmt die  $z, t$ -Kurve einen Verlauf wie in Abb. 94. Die Strecke  $T'T''$  nähert sich um so mehr dem wagerechten Verlauf, je näher die beiden Temperaturen  $T'$  und  $T''$  für Beginn und Ende des Vorganges aneinander liegen. Der wagerechte Verlauf wird erst dann erreicht, wenn  $T' = T''$ , also der Vorgang kongruent verläuft. Über die Lage der Strecke  $T'T''$  wissen wir also, daß sie oberhalb der Grundkurve  $TT'R$  und unterhalb der Wagerechten durch  $T'$  liegen muß. Nach Beendigung der Erstarrung oder Umwandlung bei  $T''$  wird  $dk/dt$  wieder Null; der Zweig  $T''S$  gehört also einer Grundkurve an, die gegenüber  $TT'R$  um den Betrag  $T'T''$  nach rechts verschoben ist und der nicht die spezifische Wärme  $s_i$ , sondern  $s'_i$  zugrunde liegt.

Bei der Erstarrung einer Legierung, deren Kennlinie  $\mathcal{R}_3$  in Abb. 24 ist, beginnt die Erstarrung bei  $T'$  (entsprechend dem Punkte  $F$  in Abb. 24). Von  $T'$  ab weicht somit die  $z, t$ -Linie von der Grundkurve ab, wie in Abb. 96. Die Ausscheidung von Kristallen währt bis zur eutektischen Temperatur  $t_e$  (entsprechend Punkt  $J$  in Abb. 24). Demnach muß in Abb. 96 der Punkt  $T''$  mit  $t_e$  zusammenfallen. Bei  $t_e$  erstarrt dann der letzte Rest der flüssigen Legierung kongruent bei gleichbleibender Temperatur  $t_e$  bis zum Verbrauch alles Flüssigen. Die  $z, t$ -Linie muß sonach bei  $t_e$  über der Strecke  $t_e S$  wagerecht verlaufen. Von  $S$  ab geht die  $z, t$ -Linie wieder nach einer Grundkurve  $SU$  (Abb. 96).



Für die eutektische Legierung, deren Kennlinie durch  $C$  in Abb. 24 geht, fallen  $T'$  und  $t_e$  zusammen. Für Legierungen, deren Kennlinien zwischen  $A$  und  $E$  oder zwischen  $D$  und  $B$  in Abb. 24 durchgehen, die also zu Mischkristallen erstarren, ist der Verlauf der  $z, t$ -Linie wie in Abb. 94.  $T'$  ist der Beginn,  $T''$  das Ende der Erstarrung. Um das  $z, t$ -Bild zu erhalten, braucht man dann nur für Legierungen mit verschiedenen Gehalten  $c$  an Stoff  $B$  die  $z, t$ -Linien zu ermitteln und auf den einzelnen Kennlinien  $\mathfrak{R}$  im Koordinatensystem  $c, t$  die Ordinaten der Punkte  $T'$  und  $T''$  abzutragen. Die Verbindungslinien geben dann die Linienzüge  $ACB$  und  $AE, ED, DB$  in Abb. 24.

Wir werden später sehen, daß das Verfahren für den Beginn der Erstarrung  $ACB$  und für die eutektische Linie  $ED$  zum Ziele führt, daß aber die Feststellung der Lage der Linien  $AE$  und  $DB$  vielfach aus praktischen Gründen auf Schwierigkeiten stößt.

**152.** In dem besonderen Falle des kongruenten Verlaufs der Erstarrung oder der Umwandlung ist wegen der Unveränderlichkeit der Temperatur  $dt=0$ . Mit hin ändert sich die Gl. 3 um in

$$0 = -C(T' - t_0) dz + mldk.$$

Bezeichnet man die Zeitdauer, innerhalb deren sich die Erstarrung oder Umwandlung vollzieht, mit  $z_0$ , so findet sich nach Integration der obigen Gleichung

$$C(T' - t_0) z_0 = mlk$$

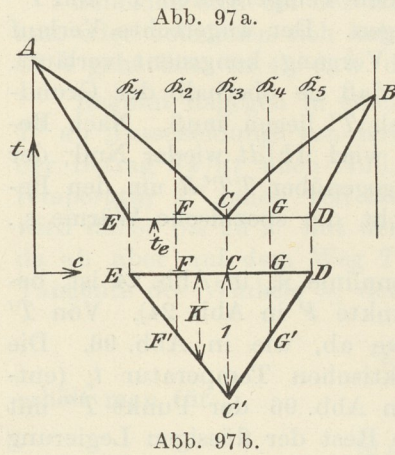
$$z_0 = \frac{mlk}{C(T' - t_0)} \dots \dots \dots (5)$$

(Die Gleichung gilt nur für die Strecke  $T'T''$  in Abb. 95.)

Hierin ist  $k$  die gesamte von der Erstarrung oder Umwandlung betroffene Stoffmenge in 1 Gramm der Legierung. Der Zähler ist somit die latente Erstarrungswärme (oder Umwandlungswärme), der Nenner der in der Zeiteinheit entstehende Wärmeverlust durch Übergang von Wärme aus der Legierung an die Umgebung von der Temperatur  $t_0$ . Je größer die Wärmeabgabe der Legierung nach außen, also je größer der Nenner ist, um so kürzer wird die Zeitdauer  $z_0 = T'T''$ . Die wagerechte Strecke  $T'T''$  in Abb. 95 wird also um so kleiner, je steiler die  $z, t$ -Grundkurve abfällt, deren Verlauf ja abhängig ist von  $C$  und  $t_0$ .

Wird die gesamte Masse der Legierung von der Erstarrung oder Umwandlung betroffen, so ist  $k=1$ . Dieser Fall stellt sich bei der Erstarrung reiner Metalle, oder solcher Legierungen ein, die den Punkten  $C$  in Abb. 10 und 11,  $V$  in Abb. 28 bis 30 entsprechen, sowie bei den eutektischen Legierungen.

Erfolgt die Erstarrung oder Umwandlung nach Art  $Aa2\gamma$ , wie in Abb. 97a durch das  $c, t$ -Bild angedeutet ist, so erstarrt bei allen Legierungen, deren Kennlinien zwischen  $E$  und  $D$  liegen, bei der eutektischen Temperatur  $t_e$  eine bestimmte Menge Eutektikum  $C$ . Für 1 g einer Legierung  $\mathfrak{R}_2$  ist nach dem Hebelgesetz (37) bei  $t_e$  die Menge der flüssigen eutektischen Phase  $EF/EC$ ; für die Legierung  $\mathfrak{R}_4$  ergibt sich der Betrag  $GD/CD$ , für die eutektische Legierung  $\mathfrak{R}_3$   $CE/CE=1$ ; für die Legierungen  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_5$  ist der Betrag Null. Trägt man diese Mengen wie in Abb. 97b von den den einzelnen



die eutektische Legierung  $\mathfrak{R}_3$   $CE/CE=1$ ; für die Legierungen  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_5$  ist der Betrag Null. Trägt man diese Mengen wie in Abb. 97b von den den einzelnen



Legierungen entsprechenden Punkten der Strecke  $ED$  aus nach unten als Ordinaten ab, so erhält man für die Legierung  $\mathfrak{R}_2$  die Ordinate  $FF'$

$$FF'/EF = CC'/EC = 1/EC$$

$$FF' = EF/EC.$$

Punkt  $F'$  muß somit auf der Geraden  $EC'$  liegen; ebenso der Punkt  $G'$  auf der geraden Verbindungslinie  $C'D$ . Man erhält also auf zeichnerischem Wege die Menge der bei  $t_e$  in den einzelnen Legierungen erstarrenden eutektischen Phase dadurch, daß man über der Strecke  $ED$  im Punkte  $C$  die Größe  $CC' = 1$  abträgt und die Punkte  $E$  und  $C'$ , sowie  $C'$  und  $D$  durch Gerade verbindet. Jede Kennlinie gibt dann zwischen  $ED$  und  $EC'$  bzw.  $DC'$  einen Abschnitt, der der Menge des erstarrenden Eutektikums proportional ist. Diese Abschnitte liefern also die Größe  $k$  der Gl. 5. Die Zeitdauer  $z_e$  für den Haltepunkt bei  $t_e$  (Abb. 96), muß sonach bei der eutektischen Legierung  $\mathfrak{R}_3$  den höchsten Betrag haben und nach den beiden Legierungen  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_5$  hin auf Null abnehmen.

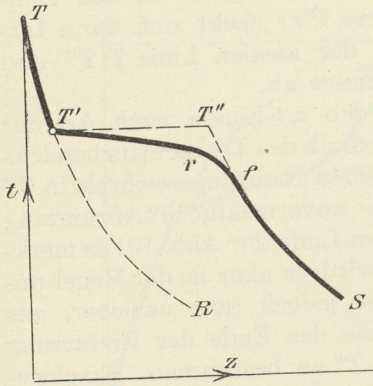


Abb. 98.

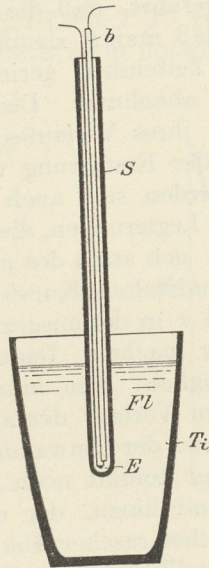


Abb. 99.

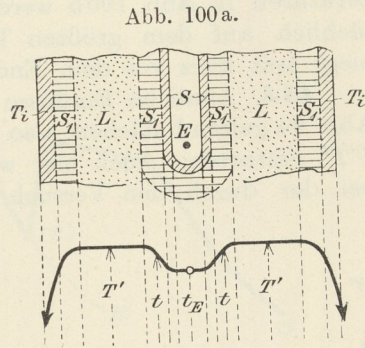


Abb. 100 a.

Abb. 100 b.

153. Beim Versuch findet man den idealen Verlauf der  $z, t$ -Linie, wie ihn Abb. 95 für kongruent erstarrende oder sich umwandelnde Legierungen zeigt, niemals. Die wirklich ermittelten  $z, t$ -Linien weichen immer mehr oder weniger davon ab, wie die stark ausgezogene Linie in Abb. 98.

Das erklärt sich dadurch, daß man beim Versuch nicht die Temperatur der erstarrenden Schmelze selbst, sondern die des Thermometers mißt, das zur Temperaturmessung verwendet wird. Verwendet man z. B. die Versuchsanordnung nach Abb. 99, so befindet sich die geschmolzene Legierung  $FL$  im Tiegel  $Ti$ . In die Schmelze taucht ein Schutzrohr  $S$  aus feuerfester Masse. In diesem befindet sich das Thermoelement  $E$  (165 usw.) zur Messung der Temperatur. Die Wärmeabfuhr geschieht durch die Tiegelwand und durch das Schutzrohr  $S$  in der in Abb. 100 a veranschaulichten Weise. An diesen Stellen werden sich deshalb die zuerst ausgeschiedenen Kristalle  $S_1$  ansetzen und so den flüssigen Rest in den punktiert gezeichneten Raum  $L$  treiben. Nur dort stehen flüssige und feste Phase miteinander in Berührung, also kann auch nur dort nach der Phasenregel die Temperatur  $T'$  unverändert so lange erhalten bleiben, bis alles Flüssige erstarrt ist. Die Kristallschicht  $S_1$  steht nur an der Berührungsstelle mit  $L$  mit flüssiger Phase in Be-



rührung, hat also auch nur dort die Temperatur  $T'$ . In größerer Entfernung davon kann die Temperatur nach den Stellen größter Wärmeentziehung (Tiegelwand und Schutzrohr) sinken. Die Temperaturverteilung wird ungefähr wie in Abb. 100b sein. Die niedrigste Temperatur herrscht in den Tiegelwandungen  $T_i$  und im Schutzrohr  $S$ . In letzterem besteht die Temperatur  $t_E$  und diese wird vom Thermoelement  $E$  angezeigt. Die Anzeige entspricht somit nicht der Erstarrungstemperatur  $T'$  im Raume  $L$ , sondern einer niedrigeren Temperatur. Der Unterschied zwischen  $T'$  und  $t_E$  wird in dem Maße wachsen, wie die Schicht  $S_1$  dicker wird, wie sich also die Legierung dem Endpunkt der Erstarrung naht. Damit erklärt sich der abweichende Verlauf der tatsächlich durch den Versuch ermittelten Kurven  $T'rfS$  von der idealen Linie  $T'T''fS$ .

Je schneller die Wärmeentziehung stattfindet, je größer also  $C$  und je kleiner  $t_0$  in Gl. 3 ist, um so mehr wird sich die in Abb. 100b dargestellte ungleichmäßige Temperaturverteilung (unvollkommenes Gleichgewicht) einstellen, eine um so größere Abweichung der Linien  $T'T''fS$  und  $T'rfS$  ist zu erwarten. Wird dagegen der Versuch so durchgeführt, daß die Wärmeentziehung in der Zeiteinheit sehr gering ist, dadurch, daß man  $t_0$  ziemlich hoch, etwas tiefer als  $T'$  wählt, so ist der Wärmeabfluß in der Zeiteinheit gering; die Unterschiede in den Temperaturen in Abb. 100b werden abnehmen. Die Kurve  $T'rf$  deckt sich dann tatsächlich auf dem größten Teil ihres Verlaufes mit der idealen Linie  $T'T''$  und biegt erst kurz vor dem Ende der Erstarrung von dieser ab.

**154.** Ähnliche Einflüsse werden sich auch bei den  $z, t$ -Linien nach Art der Abb. 94 geltend machen, also bei Legierungen, die innerhalb des Temperaturbereichs  $T'T''$  erstarren. Auch hier wird sich statt des plötzlichen Richtungswechsels in  $T''$  bei der durch den Versuch ermittelten Kurve eine unvermeidliche Abrundung bei  $r$  in der ausgezogenen Linie der Abb. 101 bemerkbar machen. Dadurch wird es aber in der Regel unmöglich, zum mindesten jedoch sehr unsicher, aus dem Verlauf der  $z, t$ -Linie das Ende der Erstarrung (bzw. der Umwandlung)  $T''$  zu bestimmen. Erschwerend kommt noch der in 136—138 besprochene Umstand hinzu, der darauf hinwirkt, daß bei einigermaßen rascher Abkühlung die Temperatur  $T''$  infolge unvollkommenen Gleichgewichts herabgedrückt werden kann, und zwar um so mehr, je schneller die Abkühlung vor sich geht. Man darf deswegen solche  $c, t$ -Bilder, bei denen der Verlauf des Endes der Erstarrung zu Mischkristallen ausschließlich auf Grund der  $z, t$ -Linien angegeben ist, nur als grobe Annäherung an die Wirklichkeit ansehen, solange nicht durch andere Verfahren die Gewähr dafür gegeben wird, daß der angegebene Verlauf der richtige ist.

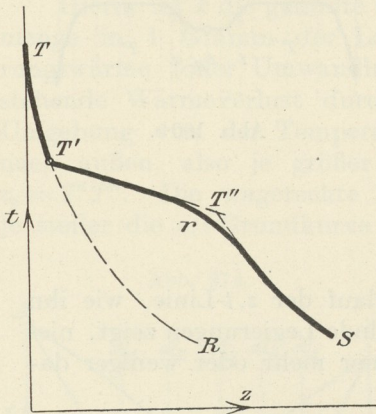


Abb. 101.

**155.** Auf Grund theoretischer Erwägungen würde man besser zur Feststellung der Endtemperatur  $T''$  kommen, wenn man statt der  $z, t$ -Linie der Abkühlung die  $z, t$ -Linie der Erhitzung durch den Versuch feststellt. Hierfür wird in Gl. 3 der Wert  $l$  negativ, und die Größe  $-C(t-t_0)$  geht über in  $+C(\vartheta-t)$ . Dabei ist  $t$  die Temperatur der Legierung zur Zeit  $z$ ,  $\vartheta$  die Temperatur der Umgebung, in der die Legierung erhitzt wird, und die also höher ist als  $t$ . Man erhält dann beispielsweise für das Schmelzen von Mischkristallen, das innerhalb des Bereiches  $T''$  bis  $T'$  stattfindet, eine Kurve wie in Abb. 102. Hierin tritt der Punkt  $T''$  (Beginn der Schmelzung = Ende der Erstarrung) deutlich hervor, während der Punkt  $T'$  wegen der Abrundung bei  $r$  verwischt wird. Nach der Überlegung in



139 findet man bei der Erhitzung den Punkt  $T'''$  auch dann angenähert richtig, wenn unvollkommenes Gleichgewicht eintritt.

Praktisch bietet aber die Aufnahme von  $z, t$ -Linien bei der Erhitzung größere Schwierigkeiten als bei der Abkühlung. Es ist sehr schwer, die Erhitzung so zu regeln, daß die Grundkurve tatsächlich stetig verläuft, und nicht etwa wegen Unregelmäßigkeiten in der Wärmezufuhr Unstetigkeiten auftreten, die dann fälschlich für die Anzeichen von Wärmetönungen gehalten werden.

156. Treten bei der kongruenten Erstarrung einer Legierung oder eines Metalls Unterkühlungen ein, so kann die Legierung beispielsweise bis zu einer Temperatur ( $T''$ ) unterhalb des Erstarrungspunktes  $T'$  flüssig bleiben (Abb. 103). Die  $z, t$ -Linie muß dann bis ( $T''$ ) der  $z, t$ -Grundkurve folgen, da ja Wärmeentbindung nicht früher erfolgt, als bis feste Phase ausgeschieden wird. Wird dann die Unterkühlung bei ( $T''$ ) freiwillig oder durch Impfen aufgehoben, so steigt nun die  $z, t$ -Linie wegen der plötzlich freiwerdenden Wärme rasch bis zu einem Punkte  $a$  (Abb. 103) an, um dann über  $r$  nach  $S$  abzufallen. Der Punkt  $a$  braucht nicht notwendigerweise auf der idealen  $z, t$ -Linie  $T' T'''$  zu liegen, d. h. nach Aufhebung der Unterkühlung muß die Temperatur nicht notwendigerweise auf die Erstarrungs-

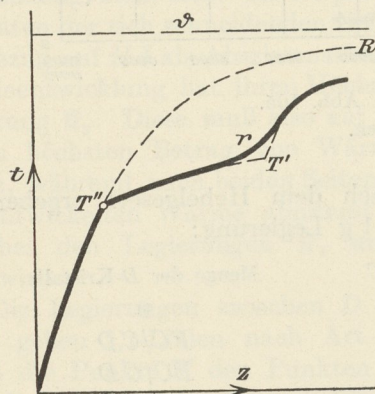


Abb. 102.

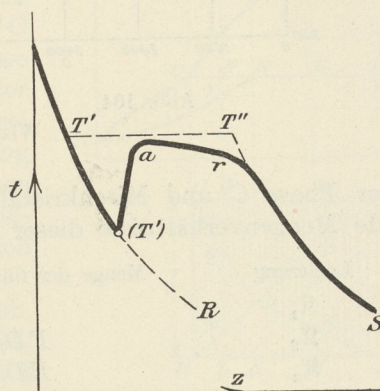


Abb. 103.

temperatur  $T'$  ansteigen, sie kann auch mehr oder weniger darunter bleiben. Was eintritt, hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit des erstarrenden Stoffes bei der Temperatur ( $T''$ ) und den darüberliegenden Wärmegraden ab. Ist diese Kristallisationsgeschwindigkeit groß, so nähert sich  $a$  der Wagerechten  $T' T'''$ ; ist sie aber klein, so kann  $a$  wesentlich unter dieser Wagerechten bleiben. Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit in ( $T''$ ) gar Null, so fällt der aufsteigende Ast ( $T''$ ) $a$  weg, und die  $z, t$ -Linie folgt auch weiterhin der Grundkurve bis zur gewöhnlichen Temperatur, wenn nicht etwa bei einer tieferen Temperatur als ( $T''$ ) die Kristallisationsgeschwindigkeit höhere Werte annimmt. Die Legierung bleibt dann also im unterkühlten Zustand; es findet keine Wärmeentbindung und mithin auch keine Erstarrung statt. Dieser Fall ist bei der Erstarrung metallischer Rohstoffe noch nicht beobachtet worden; wohl aber kann er bei Umwandlungen eintreten. Das Ausbleiben der Erstarrung ist aber eine häufige Erscheinung bei Gläsern.

Als Beispiel für Unterkühlung sind die beiden  $z, t$ -Abkühlungskurven für Wismut in den Abb. 104 und 105 gegeben. Bei der Abkühlung nach Abb. 104 ist die Unterkühlung nur gering; die  $z, t$ -Linie erreicht deshalb im Punkte  $a$  ungefähr die Erstarrungstemperatur  $T' = 269,5 \text{ C}^\circ$ . Bei der in Abb. 105 dargestellten Abkühlung dagegen ist die Unterkühlung wesentlich stärker; der Höchstpunkt  $a$  nach der Unterkühlung steigt daher auch nur bis zu etwa  $267,1 \text{ C}^\circ$ .



157. Über die Wärmetönungen und die Kennzeichen der  $z, t$ -Linien für Legierungen nach der Erstarrungs- oder Umwandlungsart  $Aa2\alpha$  (42—48) seien noch die folgenden Betrachtungen angestellt. Die Legierungen mit Kennlinien zwischen  $C$  und  $D$  (vgl.  $c, t$ -Bild, Abb. 106a) bestehen bei  $t_u$  vor der Umwandlung aus

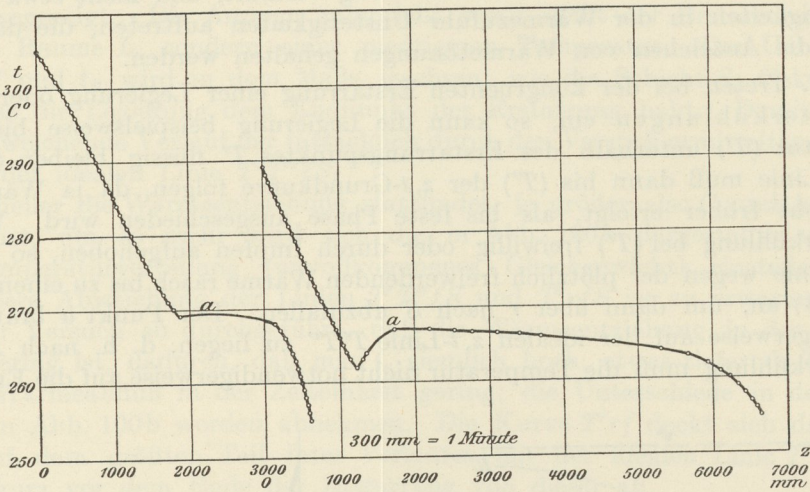


Abb. 104.

Abb. 105.

Wismut:  $z, t$ -Linien.

flüssiger Phase  $C$  und Mischkristallen  $D$ . Nach dem Hebelgesetz ergeben sich folgende Mengenverhältnisse dieser Phasen in 1 g Legierung:

Legierung	Menge der flüssigen Phase $C$	Menge der $D$ -Kristalle
$\mathfrak{R}_1$	1	0
$\mathfrak{R}_2$	$FD/CD$	$FC/CD$
$\mathfrak{R}_3$	$ED/CD$	$EC/CD$
$\mathfrak{R}_4$	$GD/CD$	$GC/CD$
$\mathfrak{R}_5$	0	1

Setzt man in der Abb. 106b die Länge der Strecke  $CH = DJ = 1$ , so werden die Mengenanteile der flüssigen Phase  $C$  und der Mischkristalle  $D$  vor der Umwandlung dargestellt durch folgende Strecken:

Legierung	Flüssige Phase $C$	Mischkristalle $D$
$\mathfrak{R}_1$	$CH$	0
$\mathfrak{R}_2$	$FN$	$NL$
$\mathfrak{R}_3$	$EO$	$OK$
$\mathfrak{R}_4$	$GP$	$PM$
$\mathfrak{R}_5$	0	$DJ$

Bei  $t_u$  nach der Umwandlung besteht 1 g der Legierung aus folgenden Anteilen entsprechend dem Hebelgesetz:

Legierung	Flüssigkeit $C$	Mischkristalle $D$	Mischkristalle $E$
$\mathfrak{R}_1$	1	0	0
$\mathfrak{R}_2$	$FE/CE$	0	$FC/CE$
$\mathfrak{R}_3$	0	0	1
$\mathfrak{R}_4$	0	$GE/DE$	$GD/DE$
$\mathfrak{R}_5$	0	1	0



Nach der Umwandlung lassen sich somit die Anteile der einzelnen Phasen durch folgende Strecken darstellen (Abb. 106b):

Legierung	Noch vorhandene Flüssigkeit C	Noch vorhandene Mischkristalle D	Mischkristalle E gebildet aus Flüssigkeit C	
			Mischkristalle C	Mischkristallen D
$\mathfrak{R}_1$	CH	0	0	0
$\mathfrak{R}_2$	QN	0	FQ	NL
$\mathfrak{R}_3$	0	0	EO	OK
$\mathfrak{R}_4$	0	PR	GP	RM
$\mathfrak{R}_5$	0	DJ	0	0

Die bei der Erstarrung von flüssiger Phase C zu Mischkristallen E freiwerdende Wärme ist proportional den Ordinaten der sich schneidenden Geraden CO, OD in bezug auf CD als Abszissenachse. Sie ist am größten für Legierung  $\mathfrak{R}_3$ , deren Kennlinie durch E geht, entsprechend der Ordinate EO.

Die bei der Umwandlung von D-Kristallen in E-Kristalle eintretende Wärmetönung wird verhältnismäßig klein sein. Sie ist proportional den Ordinaten der sich schneidenden Geraden HO, JO mit bezug auf HJ als Abszissenachse. Auch diese Wärmeentwicklung hat ihren Höchstwert bei der Legierung  $\mathfrak{R}_3$ . Diese muß also auf jeden Fall bei  $t_u$  den höchsten Betrag von Wärmeentbindung liefern, während nach beiden Seiten zu die Menge der entwickelten Wärme abnimmt und schließlich bei den Legierungen  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_5$  gleich Null wird.

Die Legierungen zwischen D und E (Abb. 106a) geben z,t-Linien nach Art der Abb. 96, wobei die Punkte T' den Punkten der Linie CB in Abb. 106a und die Temperaturen T'' der Umwandlungstemperatur  $t_u$  entsprechen. Die z,t-Linien sind also denen der Legierungen nach Erstarrungsart Aa2γ für Legierungen zwischen E und D sehr ähnlich. Der Unterschied liegt aber darin, daß bei letzterer Erstarrungsart die Temperatur T' einen Mindestwert hat, und zwar für die eutektische Legierung C, während bei der Erstarrungsart Aa2α die Temperatur T' für den Beginn der Erstarrung von B nach A sinkt, ohne daß sich ein Mindestwert zwischen A und B einstellt.

Die Legierungen zwischen C und E in Abb. 106a, z. B. die Legierung  $\mathfrak{R}_2$ , müßten z,t-Linien geben, in denen sich der Beginn der Erstarrung T' bei Punkt 1, die Umwandlung bei  $t_u$  in Punkt F und schließlich das Ende der Erstarrung T'' bei Punkt 2 bemerkbar machen müßte. Dieser letztere Punkt ist aber meist nicht sicher erkennbar aus den Gründen, die bereits in 154 erwähnt sind. Die Lage der Linie AE ist sonach mittels der z,t-Linien bei der Abkühlung nicht sicher feststellbar.

158. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die Art der z,t-Linien für die einzelnen Arten der Erstarrung (bzw. Umwandlung) gegeben werden. Die reinen Metalle A und B haben z,t-Linien nach Abb. 98.

Aa1α, Abb. 8. z,t-Linien nach Abb. 101.

Abb. 106a.

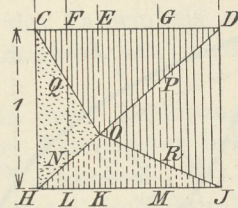
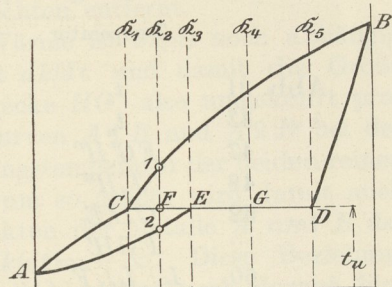


Abb. 106b.

- Flüssigkeit
- Mischkristalle D
- E-Kristalle aus Flüssigkeit C entstanden
- " " " D-Kristallen "



- Aa1β*, Abb. 10. Legierung *C* nach Abb. 98, alle übrigen nach Abb. 101.  
*Aa1γ*, „ 11. Desgl.  
*Aa2α*, „ 15. Legierungen mit Kennlinien zwischen *A* und *C* sowie zwischen *D* und *B*: nach Abb. 101; zwischen *C* und *E* *z, t*-Linien mit drei Haltepunkten (bei Beginn der Erstarrung, bei *t<sub>u</sub>* und beim Ende der Erstarrung). Legierungen mit Kennlinien zwischen *E* und *D*: *z, t*-Linien nach Abb. 96.  
 Bei *t<sub>u</sub>* Höchstwert der Wärmeentwicklung für Legierung *E*. Abnahme der Wärmeentwicklung von *E* nach links und rechts. Wärmeentwicklung Null bei Legierungen *C* und *D*.  
*Aa2γ*, „ 21. Legierungen zwischen *A* und *E*, *B* und *D* nach Abb. 101. Legierungen zwischen *E* und *D* nach Abb. 96. Bei *t<sub>e</sub>* größter Wert der Wärmeentwicklung für die Legierung *C*. Bei den Legierungen *E* und *D* Wärmeentwicklung Null.

	Temperatur	Höchstwert der Wärmeentwicklung bei	Wärmeentwicklung Null bei
Abb. 31	<i>t<sub>u</sub></i>	<i>V</i>	<i>F</i> und <i>G</i>
43	<i>t<sub>u</sub></i>	<i>D'</i>	<i>C</i> und <i>E</i>
47	<i>F'G'H''</i>	nahe bei <i>G'</i>	<i>F</i> und <i>H''</i>
48	<i>J<sub>2</sub>H''</i>	<i>J<sub>2</sub></i>	<i>H''</i>
52	<i>C'D'E</i>	<i>D'</i>	<i>C</i> und <i>E</i>
	<i>F'GH'</i>	<i>G</i>	<i>F</i> und <i>H'</i>
60	<i>L<sub>1a</sub>L<sub>1b</sub>F</i>	<i>L<sub>1b</sub></i>	<i>L<sub>1a</sub></i> und <i>F</i> .

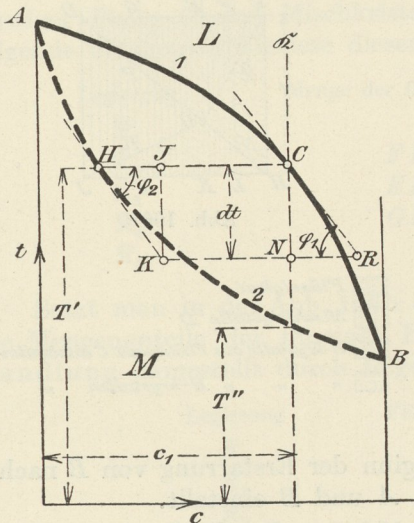


Abb. 107.

159. Es ist noch der Einfluß zu untersuchen, den der Verlauf der Linien für den Beginn der Erstarrung (Umwandlung) im *c, t*-Bild auf die Deutlichkeit der Haltepunkte in der *z, t*-Linie ausübt. In Abb. 107 ist ein *c, t*-Bild nach Art *Aa1α* gezeichnet. Der Beginn der Erstarrung für die Legierung *Ⓢ* ist *T'*, das Ende der Erstarrung *T''*. Bei der Temperatur *T'* ist die Menge der ausgeschiedenen Kristalle Null. Nach Sinken der Temperatur um den Betrag *dt* unter die Temperatur *T'* erhält man auf Grund des Hebelgesetzes die Abnahme *dk* der sich aus 1 g der Legierung ausscheidenden Kristalle  $dk = -NR/KR$ , wobei für einen unendlich kleinen Wert von *dt* die Kurve *A1B* durch ihre Tangente *CR* und die Kurve *A2B* durch ihre Tangente *HK* ersetzt werden kann. Es ist nun  $KR = HC + NR - HJ$ , somit

$$dk = \frac{-NR}{HC + NR - HJ} = \frac{-CN \cotg \varphi_1}{HC + CN \cotg \varphi_1 - JK \cotg \varphi_2}$$

Da nun *CN* und *JK* = *dt*,

$$dk = - \frac{dt \cotg \varphi_1}{HC + dt \cotg \varphi_1 - dt \cotg \varphi_2}$$

Die unendlich kleinen Größen *dt cot φ<sub>1</sub>* und *dt cot φ<sub>2</sub>* können gegenüber der Größe *HC* vernachlässigt werden, so daß sich ergibt:

$$\frac{dk}{dt} = - \frac{\cotg \varphi_1}{HC} \dots \dots \dots (6)$$



Wir wollen  $\varphi_1$  den Fallwinkel der Linie für den Beginn der Erstarrung im Punkte  $C$  nennen. Für den Fallwinkel  $\varphi_1 = 90^\circ$  ist  $dk/dt = 0$ ; andererseits erreicht  $dk/dt$  seinen Höchstwert für  $\varphi_1 = 0$ . Die beim Sinken der Temperatur um  $dt$  erstarrende oder sich umwandelnde Kristallmenge ist sonach um so größer, je mehr sich der Fallwinkel  $\varphi_1$  dem Werte Null nähert, und um so kleiner, je näher  $\varphi_1$  an  $90^\circ$  liegt.

Da nun die Wärmeentwicklung bei  $T'$  nach Gl. 3, Abs. 149, gleich ist  $ml \frac{dk}{dt} dt$ , so muß auch der Betrag dieser Wärmeentwicklung für  $\varphi_1 = 90^\circ$  Null werden und für  $\varphi_1 = 0$  seinen Höchstwert erreichen. Von dem Betrag dieser Wärmemenge ist aber der Richtungswechsel der  $z, t$ -Linie bei  $T'$  in Abb. 94 abhängig. Dieser Richtungswechsel, und somit der Haltepunkt bei  $T'$ , wird bei gleichem Betrag der latenten Wärme  $l$  um so stärker ausgeprägt sein, je kleiner der Fallwinkel der Schaulinie für den Beginn der Erstarrung  $A1B$  im Punkte  $C$  ist, und um so kleiner, je mehr sich diese von der Wagerechten entfernt.

Außer von dem Fallwinkel und der latenten Wärme ist  $dk/dt$  noch abhängig von der Größe der Strecke  $HC$ ; nach Gl. 6 ist  $dk/dt$  und damit die Größe der Wärmetönung umgekehrt proportional der Strecke  $HC$ , also umgekehrt proportional dem wagerechten Abstand der beiden Kurven  $A1B$  und  $A2B$  bei der Temperatur  $T'$ . Je mehr sich sonach  $T'$  der Erstarrungstemperatur der beiden reinen Stoffe  $A$  und  $B$  nähert, um so kleiner wird  $HC$ , um so größer wird damit auch  $dk/dt$ . Für den Fall, daß in den Erstarrungspunkten der Metalle  $A$  und  $B$  der Fallwinkel  $\varphi_1$  nicht  $90^\circ$  ist, ergibt sich dann  $dk/dt = -\infty$ . Diese Beziehung haben wir bereits in 150 kennen gelernt. Es soll hier nur noch darauf hingewiesen werden, daß die obige Regel über den Einfluß des Fallwinkels auf die Deutlichkeit des Haltepunktes in der  $z, t$ -Linie nur Gültigkeit hat, wenn der Betrag  $HC$  nicht Null ist.

**160.** In den Abb. 16, 19, 23 sind Fälle dargestellt, in denen Legierungen zu homogenen Mischkristallen erstarren und beim Sinken der Temperatur bei  $K$  in das Bereich der Lücke zwischen den Mischkristallen  $\alpha + \beta$  eintreten. Bei  $K$  beginnen sich dann aus der homogenen Legierung andersgeartete Mischkristalle auszuscheiden, z. B. bei der Legierung  $\mathfrak{R}$  in Abb. 19 aus den Mischkristallen  $\beta$  Kristalle  $\alpha$ . Mit dieser Ausscheidung ist auch eine Wärmeentwicklung verbunden. Der Wert  $l$  ist bei solchen Vorgängen im festen Zustand meist wesentlich kleiner, als für Übergänge aus dem flüssigen in den festen Zustand. Kommt nun noch hinzu, daß sich auch  $dk/dt$  wegen des großen Fallwinkels  $\varphi_1$  der Kurve  $DQ$  und des meist großen Wertes der Strecke  $KL$  in Abb. 19 dem Werte Null nähert, so erhellt, daß die Wärmetönung bei  $K$  sehr klein sein wird. Sie zeigt sich in der Regel in den  $z, t$ -Linien nicht. Der Verlauf der Linien  $EP$  und  $DQ$  kann deswegen meist nicht mittels des thermischen Verfahrens ermittelt werden.

**161.** Vielfach sind geringe Wärmetönungen in der  $z, t$ -Linie weniger deutlich bemerkbar, als in der  $\Delta z, t$ -Linie. Man beobachtet die Zeit  $\Delta z$ , die erforderlich ist für das Abfallen (oder Steigen) der Temperatur um einen bestimmten gleichbleibenden Betrag  $\Delta t$  (z. B.  $\Delta t = 1^\circ$ , oder  $10^\circ$ , je nach der Empfindlichkeit des zur Temperaturmessung benutzten Instrumentes). Die Zeiten  $\Delta z$  werden als Abszissen, die jeweiligen Temperaturen  $t$  als Ordinaten benutzt. Tritt während der Abkühlung (oder Erhitzung) plötzlich Verzögerung ein, so wird die zum Durchlauf des Temperaturbereichs  $\Delta t$  benötigte Zeit  $\Delta z$  plötzlich anwachsen, um dann nach Aufhören der Wärmetönung wieder auf einen kleineren Wert abzusinken. Aus Gl. 4 ergibt sich

$$\Delta z = -\Delta t \cdot \frac{m}{C} \cdot \frac{s_t - l \frac{dk}{dt}}{t - t_0}.$$



Steigt der Wert von  $dk/dt$  (der nach Abs. 149 stets negativ ist), so steigt auch  $\Delta z$ . Für die Grundkurve ist er

$$\Delta z = -\Delta t \cdot \frac{m}{C} \cdot \frac{s_t}{t - t_0},$$

wächst also allmählich mit Abnahme der Temperatur  $t$  und erreicht bei  $t = t_0$ , d. h. bei Annäherung der Temperatur der Legierung an die der Umgebung, den Wert  $\infty$ . Die  $\Delta z, t$ -Linie ist, falls  $s_t$  unveränderlich angenommen wird, eine gleichseitige Hyperbel. Beginnt bei  $T'$  eine Wärmetönung einzusetzen, liegt also bei  $T'$  ein Haltepunkt, so wird die  $\Delta z, t$ -Linie bei  $T'$  plötzlich eine Spitze  $bef$  bilden, wie in Abb. 108, um sich dann wieder allmählich der Grundkurve zu nähern.

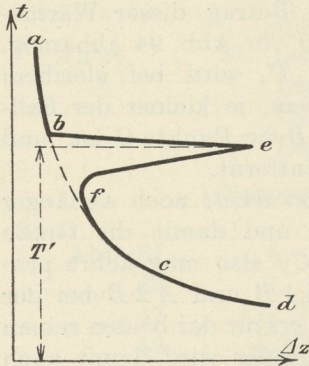


Abb. 108.

In den beiden Abb. 134 und 135 sind für eine bestimmte Legierung die  $z, t$ -Linie (9 in Abb. 134) und die  $\Delta z, t$ -Linie (9' in Abb. 135) dargestellt. Während man in der  $z, t$ -Linie 9 bei  $689\text{ C}^\circ$  den Richtungswechsel nur sehr unsicher erkennt, ist die Wärmetönung in der  $\Delta z, t$ -Linie 9' durch die Spitze deutlich gekennzeichnet. Bei der Aufzeichnung dieser Kurve 9' wurden die Zeiten  $\Delta z$  zum Durchlaufen der Temperatur  $\Delta t = t_2 - t_1 = 10\text{ C}^\circ$  als Abszissen zu den Ordinaten  $\frac{t_1 + t_2}{2}$  eingetragen.<sup>1)</sup>

## 2. Die Mittel zur Temperaturmessung.

**162.** Zur Aufnahme der  $z, t$ - und der  $\Delta z, t$ -Linien sind Messungen höherer Wärmegrade erforderlich. Hierbei kommt es weniger darauf an, daß die Messung absolut genommen den höchsten, dem derzeitigen Stand der Wissenschaft entsprechenden Grad der Genauigkeit besitzt, sondern es genügt, relativ genügend genaue Werte zu erzielen. Für die Aufnahme der  $z, t$ -Linien,  $\Delta z, t$ -Linien usw. kommen nur das Quecksilberthermometer, das Thermolement und das Widerstandspyrometer in Betracht. Da aber bei metallurgischen Arbeiten die Messung höherer Wärmegrade eine wichtige Rolle spielt, soll bei dieser Gelegenheit auch noch auf die übrigen wichtigsten Vorrichtungen zur technischen Temperaturmessung, insbesondere auf die optischen Pyrometer etwas näher eingegangen werden.

### a) Das Quecksilberthermometer.

**163.** Für Temperaturen bis etwa  $400\text{ C}^\circ$  benutzt man Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas. In diesen steht der Quecksilberfaden unter dem Druck eines das Quecksilber nicht angreifenden Gases, z. B. Stickstoff, oder Kohlendioxyd. Änderungen der Eigenspannungen im Glas (324—338) infolge der Erwärmung und Abkühlung bei der Benutzung können den Nullpunkt des Thermometers wesentlich verändern und so die Ablesung unsicher machen. Dieser Übelstand wird durch künstliches Altern beseitigt, indem man das Thermometer bei der höchsten Temperatur, für die es gebraucht wird, längere Zeit (Tage, unter Umständen Wochen) erhält und dann sehr langsam abkühlt.

Die Thermometer sind so geeicht, daß sie die richtige Temperatur nur dann unmittelbar abzulesen gestatten, wenn sich das gesamte Quecksilber innerhalb der zu messenden Temperatur befindet. In der Mehrzahl der Fälle läßt sich aber bei der Temperaturmessung nicht vermeiden, daß ein Teil des Quecksilberfadens aus dem zu messenden Temperaturbereich in eine kühlere Umgebung hineinragt.

<sup>1)</sup>  $t_2$  ist die Temperatur zu Beginn,  $t_1$  zu Ende der Temperaturintervalle  $\Delta t = 10\text{ C}^\circ$ .