

4. Allgemeines über die Aufschlüsse, die aus dem thermischen Verfahren gewonnen werden können.

197. Wie früher (154) gezeigt, ist die Ermittlung des Endes der Erstarrung T'' bei Mischkristallbildung mittels des thermischen Verfahrens unsicher oder ganz unmöglich. Von besonderem Interesse wäre es nun, für die Ermittlung des c, t -Bildes, wenn man bei den Erstarrungs- oder Umwandlungsarten nach $Aa2a$ oder $Aa2\gamma$ für die eutektische Temperatur t_e oder die Umwandlungstemperatur t_u die Grenzen der Lücke DE zwischen den Mischkristallen festlegen könnte. Es erscheint im Grunde einfach, diesen Aufschluß zu gewinnen. Man würde nur nötig haben, z. B. bei den nach $Aa2\gamma$ erstarrenden Legierungen von C aus nach rechts und links zu gehen und diejenige Legierung aufzusuchen, bei der zuerst keine Wärmetönung bei der eutektischen Temperatur mehr nachgewiesen werden kann. Es ist dies der Weg, den bisher sämtliche Forscher bei der Aufstellung der c, t -Bilder gegangen sind. Es ist aber zu bedenken, daß der Weg nur dann zum Ziel führt, wenn die Abkühlung der Legierungen so langsam erfolgt, daß in jedem Augenblick zwischen flüssiger Phase und Mischkristallen vollkommenes Gleichgewicht besteht (135—138).

198. Tammann (L_2 27) hat versucht dieses Verfahren zu verbessern. Da die Zeit z_0 (152, Gl. 5), während der bei idealem Verlauf der z, t -Linie die Temperatur t_e unverändert bleiben müßte, von der Menge k des auskristallisierenden Eutektikums abhängig ist, und diese proportional der Strecke k in Abb. 97b ist, so

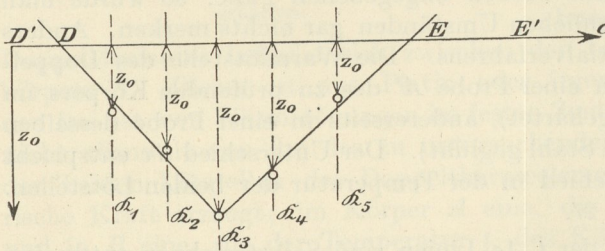


Abb. 140.

sucht Tammann die Kristallisationsdauer aus der z, t -Kurve heraus zu ermitteln. Er trägt dann senkrecht zu einer Grundlinie $D'E'$ (Abb. 140) auf den einzelnen Kennlinien Strecken ab, deren Länge der aus der z, t -Linie ermittelten Zeitdauer z_0 (Kristallisationsdauer) proportional ist. Werden die Endpunkte dieser

Strecken z_0 durch Linien verbunden (in Abb. 140), die als c, z_0 -Linien bezeichnet werden sollen, so ergeben sich die Punkte D und E als die Schnittpunkte dieser Linien mit der Grundlinie $D'E'$. Die Bestimmung der Zeitdauern z_0 wäre einfach und sicher, wenn die z, t -Linien den idealen Verlauf hätten. Sie weichen aber selbst für kongruente Erstarrung von der Wagerechten $T'T''$ (Abb. 98) ab und zeigen den Verlauf $T'rfs$. Tammann sucht nun aus der ausgezogenen, tatsächlich ermittelten z, t -Linie in Abb. 98 die punktierte theoretische Linie $T'T''S$ dadurch zurückzukonstruieren, daß er die Linie Sf über den Wendepunkt f hinaus verlängert bis zum Schnittpunkt T'' mit der Wagerechten durch T' . Alsdann würde die Strecke $T'T''$ der Zeitdauer z_0 proportional sein.

Diese Extrapolation von Sf nach T'' ist unsicher, und wenn man sie von verschiedenen Personen ausführen läßt, erhält man recht verschiedene Werte von z_0 . Hier liegt die erste, nicht zu unterschätzende Fehlerquelle des Tammannschen Extrapolationsverfahrens.

Die so gewonnenen Werte von z_0 werden nun nach Art der Abb. 140 aufgezeichnet. Man erhält die c, z_0 -Linie, wenn man die Endpunkte der einzelnen Strecken z_0 durch Linien miteinander verbindet. Die Theorie (Abs. 152) verlangt, daß diese Endpunkte alle auf zwei geraden Linien liegen. In der Regel ist dies aber

wegen der Extrapolationsfehler und wegen der später zu besprechenden unvollkommenen Gleichgewichte nicht der Fall. Man legt deshalb durch die verschiedenen Endpunkte von z_0 , Ausgleichslinien und extrapoliert sie bis zum Schnittpunkt mit $D'E'$. Somit liegt bereits die zweite Extrapolation vor, die eine weitere Fehlerquelle mit sich bringt.

Nach Ansicht des Verfassers bietet die Tammannsche Doppelsextrapolation nicht viel mehr als eine grobe Schätzung der Lage der Punkte D und E . Wenn man sie anwendet, so ist man doch nicht der Mühe enthoben, durch die Aufnahme der z, t -Linien einer Anzahl von Legierungen in der Nähe von D und E diejenige Legierung zu suchen, bei der tatsächlich die eutektische Wärmetönung nicht mehr wahrnehmbar ist. Eine Arbeitersparnis ist somit nicht gewonnen, und der Verfasser sieht eigentlich keinen zwingenden Grund ein, das Verfahren zur Anwendung zu bringen, das zur Voraussetzung hat, daß die z, t -Linien sämtlicher Legierungen der Reihe mit peinlicher Sorgfalt unter gleichen Abkühlungsverhältnissen aufgenommen werden, damit in Gl. 5 die Werte C und t_0 als unveränderlich betrachtet werden dürfen und somit wenigstens die theoretischen Grundlagen des Verfahrens eingehalten werden. Sieht man von dem Verfahren ab, so hat man freie Hand bei der Auswahl der günstigsten Bedingungen für die Aufnahme der z, t -Linien der einzelnen Glieder der Legierungsreihe.

199. Einfluß unvollkommener Gleichgewichte. In 138 ist gezeigt worden, daß bei nicht genügend langsamer Abkühlung von Legierungen nach Art $Aa2\gamma$ die Punkte E und D (Abb. 89) weiter nach rechts bzw. nach links verschoben werden, daß also die Lücke der Mischkristalle größer erscheint. Die Geschwindigkeit der Abkühlung bei der Aufnahme der z, t -Linien muß nun innerhalb bestimmter praktischer Grenzen liegen. Kühlt man zu schnell ab, so hat man Mühe, Temperatur und Zeitbeobachtungen zu gleicher Zeit zu bewältigen, die Aufnahme wird ungenau. Kühlt man zu langsam ab, so schleicht der Zeiger des Galvanometers, und man ist ungewiß, zu welcher Zeit er soeben über dem Teilstrich steht. Je nach der Größe der Temperaturstufen, die das zur Temperaturmessung benutzte Instrument abzulesen gestattet (10 oder 1 oder 0,1 C°) muß man die Abkühlungsgeschwindigkeit größer oder geringer nehmen. Wählt man die Abkühlung zu langsam, um möglichst vollkommene Gleichgewichte zu erzielen, so werden die z, t -Bilder undeutlich und gewähren wenig Aufschluß.

Daraus folgt, daß die Ermittlung der Punkte D und E in einem c, t -Bild nach Art $Aa2\gamma$, oder des Punktes D in einem c, t -Bild $Aa2\alpha$ auf Grund der z, t -Linien allein unsicher sein kann. Auf jeden Fall ist Nachprüfung mittels anderer Verfahren erforderlich.

B. Trennung der im Gleichgewicht befindlichen Phasen voneinander.

a) Mechanische Trennung.

200. Während mit Hilfe der z, t -Linien (und der daraus abgeleiteten Linien $\Delta z, t$ und $t, \Delta e$) die übergeordneten Phasenpunkte im c, t -Bild (31) gesucht werden, kann man auch die beigeordneten Punkte zu bestimmen versuchen.

Wenn z. B. bei einer bestimmten Temperatur t eine flüssige Phase und eine feste (Mischkristall) im Gleichgewicht stehen, so wird man versuchen können, durch Filtration bei unveränderlicher Temperatur t beide Phasen voneinander zu trennen und sie dann nach erfolgter Abkühlung jede für sich zu analysieren. Der Gehalt c jeder Phase an Stoff B gibt dann die Abszissen der beigeordneten Punkte im c, t -Bild. Die gemeinsame Ordinate ist t .