

gewöhnlichen Temperatur zukommenden Gleichgewicht bei der Abschreckung metastabile Zwischenstufen auftreten, die unter dem Mikroskop als neue Gefügebestandteile erscheinen. Solche Verwickelungen sind z. B. bei den Eisenkohlenstoff-Legierungen zu verzeichnen (II B, 22—33).

208. Wenn die genannten Verwickelungen nicht eintreten, so kann das Verfahren, den bei einer Temperatur t_x herrschenden Gleichgewichtszustand durch Abschrecken bei gewöhnlicher Temperatur festzuhalten und so der mikroskopischen Beobachtung zugänglich zu machen, auch anderweitig noch gute Dienste leisten. Wir wollen das Verfahren kurz als „Abschreckverfahren“ bezeichnen. So kann man es z. B. benutzen, um den Verlauf des Endes der Erstarrung (die gestrichelten Linien in Abb. 8, 10, 11) bei den Erstarrungsarten $Aa1\alpha$, $Aa1\beta$, $Aa1\gamma$, ferner den Verlauf der Linien AE und BD (Abb. 15 und 21) bei den Erstarrungsarten $Aa2\alpha$ und $Aa2\gamma$ festzustellen. Man läßt z. B. die Legierung \mathfrak{R}_1 (Abb. 8) sehr langsam (wenn nötig während der Zeit von Tagen und Wochen, um unvollkommene Gleichgewichte auszuschließen) auf verschiedene unterhalb t_2 gelegene Temperaturen t abkühlen und schreckt dann bei t plötzlich in Wasser ab. Solange die Temperatur t noch oberhalb t_3 (Punkt D) liegt, besteht die Legierung aus einer flüssigen und einer festen Phase. Die erstere erstarrt zwar bei der Abschreckung, sie behält aber nach der Abschreckung ungefähr die äußeren Umrisse bei, die die flüssige Phase bei t besaß. Man erkennt dann zwei Gefügebestandteile; der eine entspricht der bei t flüssigen, nach dem Abschrecken erstarrten Phase, der andere entspricht den bei t bereits ausgeschiedenen festen Mischkristallen M . Sobald aber die Abschrecktemperatur t unterhalb des Endes der Erstarrung t_3 liegt, ist die Legierung vor und nach dem Abschrecken einheitlich, sie besteht nur aus Mischkristallen M . Man kann so durch Wiederholung der Versuche mit verschieden abgestuften Temperaturen t schließlich die Grenztemperatur t_3 ermitteln.

Das Abschreckverfahren zur Ermittlung des Endes der Erstarrung von Mischkristallen ist sicherer, als das thermische. Seine sachgemäße Anwendung schließt auch die Fehler aus, die beim thermischen Verfahren infolge unvollkommener Gleichgewichte unvermeidlich sind (136—138).

Das Abschreckverfahren ist besonders ausgebildet worden durch Osmond für die Erforschung der Eisenkohlenstoff-Legierungen, und von Heycock und Neville zum Studium der Kupfer-Zinn-Legierungen (L_2 34).

D. Ergänzende Aufschlüsse aus dem Vergleich verschiedener physikalischer Eigenschaften erstarrter Legierungen mit ihrer Zusammensetzung c .

209. Stellt man schaubildlich die Abhängigkeit irgendeiner zahlenmäßig bestimmbaren physikalischen Eigenschaft q von der Zusammensetzung der Legierung dar, so erhält man bei Zweistofflegierungen eine Linie mit dem Prozentgehalt c der Legierung an Stoff B als Abszisse und dem Maß der betreffenden Eigenschaft q als Ordinate, und bei Dreistofflegierungen eine Fläche, wobei die Zusammensetzung der Legierungen durch zwei Koordinaten c_b und c_c im Dreiecksdiagramm (101), und das Maß der Eigenschaft q als dritte senkrechte Koordinate aufgetragen ist. Wir wollen der Einfachheit halber nur von Zweistofflegierungen sprechen, und erhalten dann die Schaulinie c, q . Auf Dreistoffsysteme lassen sich die folgenden Betrachtungen leicht übertragen.

Wäre der Betrag der physikalischen Eigenschaft q ausschließlich abhängig von der Zusammensetzung c der Legierung, und wäre die c, q -Linie eine Gerade, wie in Abb. 146 die Gerade AB , so würde sich für irgendeine Legierung mit dem Gehalt c_1 die Beziehung ergeben

$$\frac{q_1 - q_a}{q_b - q_a} = \frac{c_1}{100}$$

$$q_1 = q_a + \frac{c_1}{100} (q_b - q_a),$$

worin q_a und q_b das Maß der in Betracht kommenden Eigenschaft für die reinen Metalle A und B ist. Wenn die angegebenen Voraussetzungen erfüllt sind, läßt sich somit der Betrag von q_1 für den Gehalt der Legierung c_1 aus c_1 und den Eigenschaften der beiden die Legierung aufbauenden Metalle A und B nach der Mischungsregel berechnen. Eine Eigenschaft, die diesen Bedingungen entspricht, nennt man „additiv“.

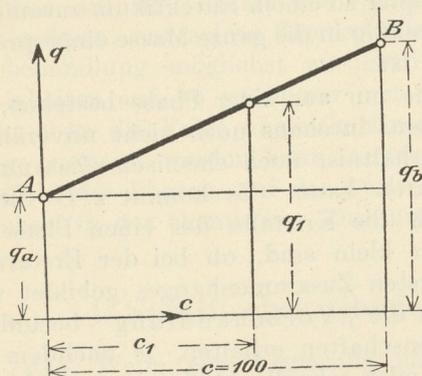


Abb. 146.

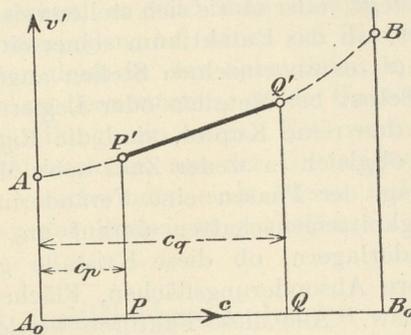


Abb. 147.

210. Vollkommen additive Eigenschaften sind verhältnismäßig selten. Im allgemeinen ist der Verlauf der c, q -Linie nicht geradlinig. Die Linie braucht auch nicht stetig zu sein. Die Unstetigkeit der Linie kann z. B. dadurch bedingt werden, daß sich in der ganzen Reihe der Legierungen von A bis B die Zahl und die Art der Phasen, die die Legierungen bei Zimmerwärme bilden, sprunghaft ändern (Abb. 147). So könnten z. B. wie bei Erstarrungsart $Aa2\alpha$ und $Aa2\gamma$ die Legierungen von $c=0$ bis $c=c_p$ einerseits und die Legierungen von $c=c_q$ bis $c=100$ andererseits aus einer Phase, die zwischen $c=c_p$ und $c=c_q$ aus zwei Phasen bestehen. Es wäre dann wahrscheinlich, daß die c, q -Linie bei P' und Q' Unstetigkeiten aufweist, wenn nicht durch andere Umstände die Unstetigkeiten wieder verwischt werden. Über die Art der Kurven AP' , $P'Q'$, $Q'B$ läßt sich von vornherein nichts aussagen.

Unstetigkeiten in der c, q -Linie sind auch zu erwarten, wenn die beiden Bestandteile A und B der Legierungen eine oder mehrere Verbindungen miteinander eingehen. In allen genannten Fällen kann nur gesagt werden, daß die Unstetigkeit zu erwarten ist, nicht aber, daß sie notwendigerweise eintreten muß, oder wenigstens mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln festgestellt werden kann.

Jedenfalls darf man auch hier nicht in den häufig gemachten Fehler verfallen, daß jede Unstetigkeit einer c, q -Linie ohne weiteres als Kennzeichen einer chemischen Verbindung aufgefaßt wird. Hierfür liegt kein Grund vor. Das Auftreten einer neuen Phase oder das Verschwinden einer Phase bei sich änderndem Gehalt c der Legierung kann, wie oben bereits angedeutet, Unstetigkeit in der c, q -Linie

hervorrufen, gleichgültig ob die betreffende Phase eine chemische Verbindung ist oder nicht.

211. Man wird erwarten können, daß das Maß einer Eigenschaft q abhängig ist von der Zahl der die Legierung bei gewöhnlicher Temperatur aufbauenden Phasen, von ihren Mengenverhältnissen und von der Zusammensetzung der einzelnen Phasen. Der Einfluß des einen oder anderen der genannten Faktoren kann verschwinden. In der Mehrzahl der Fälle kommen aber noch andere Faktoren hinzu, die wesentlichen, zum Teil überragenden Einfluß gewinnen können. So beeinflußt z. B. die Art der Anordnung der einzelnen Phasen gewisse Eigenschaften in hohem Maße.

Eine Legierung von Kupfer und Kupferoxydul ($L_2 4$) besteht beispielsweise bei gewöhnlicher Temperatur aus den beiden Phasen Kupfer und Kupferoxydul. Bei gleichem Mengenverhältnis der beiden Phasen ist die Festigkeit und Bruchdehnung der Legierung wesentlich davon abhängig, in welcher Weise die Phase Kupferoxydul in die Phase Kupfer eingelagert ist, ob sie darin gleichmäßig verteilt liegt, oder ob sie sich stellenweise mit Kupfer zu einem Eutektikum zusammenschart, ob das Eutektikum seinerseits gleichmäßig in die ganze Masse eingesprengt, oder ob es an einzelnen Stellen angereichert ist.

Selbst bei Metallen oder Legierungen, die nur aus einer Phase bestehen, wie z. B. das reine Kupfer, sind die Eigenschaften durchaus noch nicht unveränderlich, obgleich ja weder Zahl noch Mengenverhältnis, noch chemische Zusammensetzung der Phasen eine Veränderung erfahren kann. Es kommt z. B. für die Festigkeitseigenschaften darauf an, wie sich die Kristalle der einen Phase aneinanderlagern, ob diese Kristalle groß oder klein sind, ob bei der Erstarrung größere Absonderungsflächen, Flächen geringsten Zusammenhanges gebildet wurden usw. Alle diese Faktoren werden durch die „Vorbehandlung“ beeinflußt. Man kann wesentlich andere Festigkeitseigenschaften erhalten, je nachdem das Kupfer gegossen ist, ob der Guß langsam oder schnell abkühlte, ob nach dem Guß bleibende Formveränderung durch Walzen oder Schmieden bei hohen Hitze-graden stattgefunden hat, ob das Material nachträglich bei niederen Wärmegraden bleibende Formänderungen durchmachte, ob nach diesen Formveränderungen wieder Erwärmung erfolgte oder nicht, ob innerhalb des Materials sich Eigenspannungen ausgebildet haben usw. usw.

Wenn schon bei Gegenwart einer einzigen Phase von unveränderlicher chemischer Zusammensetzung, wie das Kupfer, derartige Verwicklungen eintreten können, so muß dies bei Phasengemischen in Legierungen in noch verstärktem Maße möglich sein. Man wird im allgemeinen verschiedene Schaulinien c, q erhalten, je nach dem Zustand der Vorbehandlung. Es ist Sache des Teiles II B dieses Buches, den Zusammenhang zwischen den einzelnen Arten der Vorbehandlung und den zugehörigen Schaulinien c, q für die technisch besonders wichtigen Eigenschaften der einzelnen metallischen Stoffe aufzusuchen. Vorläufig ist das nur auf dem Wege des Versuchs möglich. Die Versuche, den Zusammenhang zwischen der Schaulinie c, q und der Vorbehandlung auf Grund rein theoretischer Betrachtungen abzuleiten, sind bisher, verschwindende Ausnahmen abgerechnet, wegen der außerordentlich vielen zu berücksichtigenden Veränderlichen nicht geglückt. Es wird daher nicht wundernehmen, daß auch Rückschlüsse, die man aus den verschiedenen, für verschiedene Vorbehandlung der Legierungen auf dem Versuchswege erhaltenen c, q -Schaulinien auf das c, t -Bild der Legierung zieht, nur in Ausnahmefällen für sich allein Sicherheit bieten, sondern nur als Unterstützung anderweitig gewonnenen Beweismaterials in Betracht kommen.

212. Es ist zur Bedingung zu machen, daß die einzelnen zueinander gehörigen Werte von c und q einer Versuchsreihe zum Zweck der Ermittlung der c, q -Linie

sich nur auf ein und denselben Zustand der Vorbehandlung beziehen, daß z. B. alle Legierungen derselben Reihe gegossen oder gewalzt sind usw., daß aber nicht Werte von gegossenen Materialien in eine c, q -Linie mit gewalzten gebracht werden. Ganz ist es nicht immer möglich, die Bedingung in vollem Umfang einzuhalten. Haben z. B. die Legierungen zwischen den Metallen A und B recht verschiedene Erstarrungstemperaturen, so ist man gezwungen, beim Guß entsprechend verschiedene Gießtemperaturen anzuwenden, die wieder, wenn z. B. in Formen gleicher Abmessungen und aus gleichem Material gegossen wird, zu verschieden schneller Abkühlungsgeschwindigkeit der einzelnen Güsse führen, wodurch die Einheitlichkeit der Vorbehandlung bereits in etwas beeinträchtigt wird. Es sind hierbei also technische Schwierigkeiten zu überwinden.

Durch Nichtbeachtung der obigen Bedingung wird undurchdringliche Verwirrung in die Literatur gebracht, die leider bereits ausreichend an diesem Übelstand leidet.

Will man die durch die c, q -Linie gegebene Beziehung benützen, um Rückschlüsse auf die Gestalt des c, t -Bildes zu ziehen, so wird man darauf bedacht sein müssen, nur solche Eigenschaften q zu verwenden, bei denen der Einfluß der Vorbehandlung möglichst zurücktritt. Treten dann in den Schaulinien c, q Unstetigkeiten auf, so ist immer erst die Frage zu beantworten, ob die Unstetigkeit nicht etwa die Folge ungleichartiger Vorbehandlung sein kann. Erst wenn diese Frage verneint werden kann, ist der Schluß berechtigt, aus der Unstetigkeit auf die Zahl der Phasen, auf das Auftreten oder Verschwinden einer Phase, auf einen Wechsel in der chemischen Zusammensetzung der Phasen zu schließen.

1. Spezifisches Gewicht und spezifisches Volumen.

213. Wenn eine Legierung nach Art $Aa2\gamma'$ zu einem Gemisch der reinen Stoffe A und B erstarrt, so ist zu erwarten, daß das Volumen der ganzen Legierung gleich ist der Summe der Volumina der beiden Stoffe A und B . Bezeichnet man mit v' das Volumen eines Grammes der Legierung (spezifisches Volumen), mit v_a und v_b die Volumina der beiden Stoffe A und B , die in einem Gramm der Legierung enthalten sind, so ergibt sich

$$v' = v_a + v_b.$$

Ist s_a und s_b das spezifische Gewicht der Metalle A und B , so ergibt sich für eine Legierung mit c_1 Gewichtsprozent an Stoff B

$$v' = \frac{100 - c_1}{100} \cdot \frac{1}{s_a} + \frac{c_1}{100} \cdot \frac{1}{s_b}.$$

Da $1/s_a = v_a'$ das spezifische Volumen des Stoffes A und $1/s_b = v_b'$ das spezifische Volumen des Stoffes B ist, so kann man auch schreiben

$$v' = \frac{100 - c_1}{100} \cdot v_a' + \frac{c_1}{100} \cdot v_b'$$

$$v' = v_a' + \frac{c_1}{100} (v_b' - v_a').$$

Das spezifische Volumen wäre sonach (209) eine additive Eigenschaft, wenn die erstarrte Legierung ein mechanisches Gemenge der beiden reinen Stoffe A und B ist.

Die c, v' -Linie ist also eine Gerade, wie in Abb. 146. Für das spezifische Gewicht gilt diese einfache lineare Beziehung nicht. Es ist deswegen zweckmäßiger, das spezifische Volumen, statt des spezifischen Gewichts in Abhängigkeit von dem

Gehalt der Legierung c zu wählen. Hierauf wurde von Ostwald (L_2 35) und von E. Maey (L_3 36) hingewiesen.

214. Auch für solche Legierungen, die sich aus zwei Grenzmischkristallen unveränderlicher Zusammensetzung c_p und c_q aufbauen (Legierungen nach Art $Aa2a$ und $Aa2\gamma$) ist zu erwarten, daß sich das spezifische Volumen der Legierungen zwischen P und Q durch eine Gerade darstellen läßt, und zwar aus gleichen Gründen wie unter 213. S. Abb. 147. Dagegen wissen wir nichts über den Verlauf der Strecken AP' und $Q'B$, da in diesem Bereich die Legierungen aus Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung bestehen. Diese Strecken können nur geradlinig sein, wenn durch die Auflösung des Stoffes B in A und umgekehrt weder Volumzusammenziehung noch Volumvermehrung eintritt. Ist der Grad dieser Volumänderung gering, so wird sich die c, v' -Linie zwischen A und P' und Q' und B annähernd als Gerade darstellen. Andernfalls weicht sie mehr oder weniger von der Geraden ab.

Alle diese Betrachtungen gelten natürlich nur für den Fall, daß die Legierungen vom Dichtigkeitsgrade 1 sind (I, 21).

Systematische Untersuchungen darüber, ob für Legierungen nach der Art $Aa2a$ und $Aa2\gamma$ die c, v' -Linie tatsächlich den in Abb. 147 gezeichneten Verlauf hat, liegen nicht vor. Die Arbeiten, die sich mit dem Gegenstand beschäftigen, benutzen meist die von anderen Beobachtern bestimmten spezifischen Gewichte, vorwiegend die von Matthiessen (L_2 37), die aus einer Zeit stammen, wo die Ansichten über Legierungen noch recht ungeklärt waren. Es ist demnach auch nicht durchweg sicher, ob die in 212 verlangte Bedingung erfüllt ist. Es scheint, als ob die Unstetigkeit bei P' und Q' gegenüber den Versuchsfehlern und gegenüber den nicht berücksichtigten Einflüssen der Vorbehandlung zurücktritt, so daß wenig Aussicht vorhanden ist, mit Hilfe dieses Verfahrens die Lage der Punkte P und Q im c, t -Bild festzustellen.

Erstarren die Legierungen nach Art $Aa1a$, $Aa1\beta$, $Aa1\gamma$ zu einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen, so gilt dasselbe, was für die Legierungen zwischen A und P und Q und B gesagt wurde. Die Linie c, v' kann von der Geraden abweichen.

215. Bilden die beiden Stoffe A und B eine oder mehrere chemische Verbindungen V , die bis zu gewöhnlichen Temperaturen bestehen bleiben (Abb. 30 und 31), so ist eine Unstetigkeit in der c, v' -Linie bei V zu erwarten, wenn die

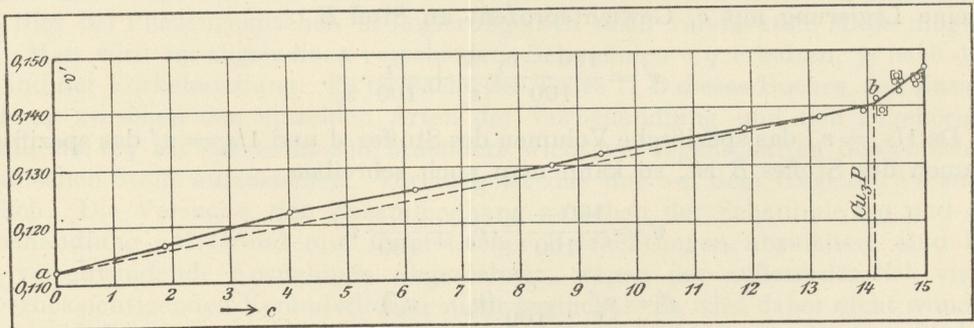


Abb. 148. Legierungen von Kupfer und Phosphor. c, v' -Linie. c : Gewichtsprozent Phosphor.

Bildung der Verbindung unter merklicher Volumänderung vor sich geht, und diese Volumänderung auch bis herunter zu gewöhnlicher Temperatur merkbar bleibt.

Beispiel: Bei den Legierungen von Kupfer und Phosphor (c, t -Bild s. Abb. 136) ergab sich nach dem thermischen Verfahren (191) die Verbindung Cu_3P . Die c, v' -Linie für gegossene Legie-

rungen ist in Abb. 148 dargestellt. Der Richtungswechsel der Schaulinie bei b , entsprechend der Verbindung Cu_3P bestätigt die Beobachtungen, die mittels des thermischen Verfahrens gemacht wurden (L_2 21).

Die Abweichung der c, v' -Linie von der Geraden zwischen a und b mahnt aber gleichzeitig zur Vorsicht. Wegen der geringfügigen Mischkristallbildung wäre zu erwarten gewesen, daß zwischen a und b die Schaulinie geradlinigen Verlauf habe. Sie weicht aber ziemlich erheblich davon ab. Die Ursache kann darin liegen, daß der Dichtigkeitsgrad der Legierungen nicht in allen Fällen 1 war; ferner auch darin, daß die Legierungen während der Zeitdauer der Erstarrung und Abkühlung noch nicht Zeit fanden, vollkommenes Gleichgewicht anzunehmen. Letzterer Fall ist hier der wahrscheinlichere. Man hätte diesen Nebeneinfluß durch sehr langsame Abkühlung vermindern oder beseitigen können; es besteht dann aber andererseits die Gefahr, daß die Legierung in der Mitte der Güsse undicht wird, lunkert und sich so der Dichtigkeitsgrad von dem Wert 1 entfernt.

216. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aus einer Unstetigkeit der Linie c, v' jedenfalls ein Fingerzeig dafür gewonnen werden kann, daß in der Legierungsreihe bei der der Unstetigkeitsstelle entsprechenden Zusammensetzung eine plötzliche Änderung des Volumens nach einem anderen Gesetz eintritt. Sie kann zurückgeführt werden auf das Bestehen einer chemischen Verbindung, oder das Auftreten einer neuen Phase oder das Verschwinden einer Phase. Der Nachweis ist aber nicht so sicher, daß er als allein maßgebend betrachtet werden könnte. Er kann nur als Stütze der Ergebnisse aus der thermischen und mikroskopischen Untersuchung verwendet werden.

2. Wärmedehnungszahl.

217. Das Auftreten oder Verschwinden einer Phase innerhalb einer erstarrten Legierung bei der Abkühlung oder Erhitzung ist in der Regel mit einer Änderung des Volumens verknüpft. Sobald diese Volumänderung meßbar ist, muß sie sich in einer Schaulinie $t, \Delta l$, in der die Temperaturen als Abszissen, und die Längenänderungen eines Stabes der betr. Legierung als Ordinaten eingetragen sind, durch eine Unstetigkeit bemerkbar machen. Hierbei ist man nicht wie bei dem thermischen Verfahren an gewisse Grenzen der Geschwindigkeit der Erhitzung oder Abkühlung gebunden, sondern man kann die Temperaturänderung beliebig langsam vornehmen, um sicher zu sein, daß jeder Temperatur der endgültige Gleichgewichtszustand entspricht. Das Verfahren ist insbesondere von Henri Le Chatelier und von Charpy (L_2 38 und 39) für das Studium der Vorgänge in erstarrten Eisenkohlenstoff-Legierungen angewendet worden (II B, 17).

Handelt es sich um die Ermittlung von Δl in Abhängigkeit von der Temperatur t bei niederen Wärmegraden, so wird die Längenänderung eines Stabes der zu untersuchenden Legierung in derselben Weise festgestellt, wie die Dehnung beim Zerreißversuch mittels Spiegelapparat (I, 81 bis 89). Die Erwärmung des Stabes geschieht mit Hilfe des elektrischen Heizstroms oder in Luft- oder Flüssigkeitsbädern.

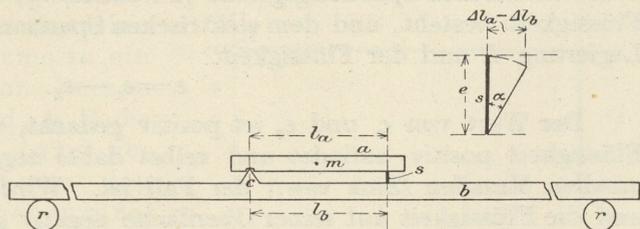


Abb. 149.

Sind die Temperaturen, bei denen die Beobachtungen zu erfolgen haben, hoch, so empfiehlt sich das Verfahren von Le Chatelier und Charpy (L_2 38 und L_2 39). In Abb. 149 ist a ein Stäbchen der zu untersuchenden Legierung. Es ruht bei c auf der Schneide eines Stabes b aus Porzellan oder feuerfester Masse, der von Rollen r getragen wird. s ist ein kleiner Quarzglasspiegel. Das

Ganze wird in das Heizrohr eines elektrischen Widerstandsofens (z. B. Heraeus-Ofen) gebracht, so daß sich die beiden Rollen r außerhalb des Ofens befinden. Das Heizrohr des Ofens muß genügend lang sein, damit das Stäbchen a in seiner ganzen Länge gleichmäßig erhitzt wird. In die Bohrung m des Stäbchens a wird die Warmlötstelle eines Thermoelementes zur Messung der Temperatur t gebracht. Bei der Erhitzung verlängert sich die Länge l_a des Stabes a um den Betrag Δl_a , die Strecke l_b des Stabes b um Δl_b . Infolgedessen wird sich der Quarzspiegel um den Winkel α drehen, der sich wie beim Spiegelapparat (I, 88) aus der Ablenkung eines Lichtstrahles bestimmen läßt. Aus dem gemessenen α und der bekannten Höhe e des Spiegels läßt sich $\Delta l_a - \Delta l_b$ berechnen. Kennt man die Wärmedehnungszahl des Stabes b , so ist auch Δl_b für ein bestimmtes Temperaturintervall bekannt, so daß man zu dem Werte von Δl_a in Abhängigkeit von der Temperatur t gelangt.

Die Vorrichtung gestattet die Messung der Wärmedehnung bis herauf zu 1000 C° . Beispiele für die Verwendbarkeit s. II B, 17.

3. Das elektrische Spannungsgefälle.

218. Eine Legierung L bestehe aus den Metallen A und B , von denen A das unedlere, B das edlere in bezug auf die elektrische Spannungsreihe sei. Die Legierung L wird im allgemeinen edler sein als Metall A und weniger edel als Metall B . Taucht man je ein Stäbchen von A und L in eine die Elektrizität leitende Flüssigkeit (Elektrolyt), so wird sich ein Spannungsgefälle e in den aus der Flüssigkeit herausragenden Enden a und l (Abb. 150) einstellen, das der Messung zugänglich ist.

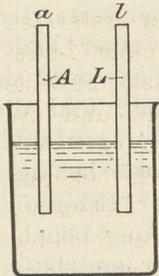


Abb. 150.

Die Art der Messung muß hier als bekannt vorausgesetzt werden. Man kann sich hierüber in jedem Lehrbuch der Physik unterrichten. Verfasser benutzt meist die Lindecksche Schaltung (169) zur Kompensation. Es empfiehlt sich dann zwischen die Anschlußklemmen dieser Schaltung und den Enden a und l (Abb. 150) einen sehr großen Widerstand ($100\,000\ \Omega$) einzuschalten, damit während der Kompensation nur ein ganz schwacher Strom von A nach L geht. Ist die Kompensation nahezu eingestellt, so vervollkommenet man sie unter vorübergehender Ausschaltung des großen Widerstands. Dadurch vermeidet man Störungen durch Polarisation. Nach der Messung muß der Strom sofort geöffnet werden. Als Abzweigwiderstände zieht man noch die Widerstände I bis III mit heran. (169).

Das Spannungsgefälle e setzt sich zusammen aus dem Unterschied zwischen dem elektrischen Spannungsgefälle (Potential) e_1 , das zwischen Metall A und der Flüssigkeit besteht, und dem elektrischen Spannungsgefälle (Potential) e_2 zwischen Legierung L und der Flüssigkeit.

$$e = e_1 - e_2.$$

Der Wert von e_1 und e_2 ist positiv gedacht, wenn das Metall die umgebende Flüssigkeit positiv aufladet und selbst dabei negativ wird, wie es z. B. bei den unedlen Metallen (Zink usw.) der Fall ist. Wird umgekehrt das Metall positiv und die Flüssigkeit auf seiner Oberfläche negativ geladen, so ist der Wert e_1 oder e_2 negativ (z. B. Kupfer in Kupfersulfatlösung).

Der Spannungsunterschied e_1 ist abhängig von der Art des Metalles A und der Menge des im Elektrolyten gelösten Stoffes A ; e_2 ist abhängig von der Zusammensetzung der Legierung L und der Menge der gelösten Stoffe A und B in dem Elektrolyt, in welchen die beiden Metallproben A und L (Elektroden) eintauchen. Verwendet man als Elektrolyt die Lösung eines Salzes des unedleren Metalles A mit bestimmtem Gehalt an diesem Salze, so ist e_1 ein bestimmt festgelegter Betrag. e_2 und damit e ist dann nur noch abhängig von der Zusammensetzung der Legierung L .

Man darf aber nicht umgekehrt verfahren und die beiden Elektroden A und L in die Lösung eines Salzes des edleren Metalles B tauchen. Dann würden nach einem bekannten Gesetz die Elektroden den edleren Stoff B aus der Lösung auf sich niederschlagen, ähnlich wie z. B. Zink aus einer Lösung von Kupfersulfat das Kupfer auf sich niederschlägt. Dadurch würde sich die Zusammensetzung der Elektroden an ihrer wirksamen Oberfläche ändern, so daß das gemessene e nur einen Zufallswert darstellen würde, der sich mit der Zeit dem Werte des Spannungsgefälles des edleren Metalles B gegenüber dem Elektrolyt nähert. Die Eigenart der Legierung L würde somit bei der Messung von e gar nicht zum Ausdruck kommen.

Man nennt eine Anordnung nach Abb. 150 eine galvanische Kette und bezeichnet sie schematisch mit $A/\text{Elektrolyt}/L$.

Ändert man in der genannten galvanischen Kette die Zusammensetzung von L dadurch, daß man Legierungen L mit verschiedenen Gehalten c an Stoff B verwendet, so kann sich mit c auch der Wert von e ändern. Die Abhängigkeit des Spannungsgefälles e von c wird dann durch die c, e -Schaulinie dargestellt.

219. Wählt man in der Kette $A/\text{Lösung}$ von A/A beide Elektroden aus demselben Metall A , so ist $e_1 = e_2$ und $e = 0$. Wählt man als zweite Elektrode ein mechanisches Gemenge der beiden Metalle A und B , so daß man die Kette $A/\text{Lösung}$ von $A/A + B$ erhält, so ist auch hier erfahrungsgemäß $e = 0$. Die mechanische Beimischung des edleren Stoffes B in der Elektrode $A + B$ übt somit auf e keinen Einfluß aus. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man als Elektrode A ein Zinkstäbchen, als Lösung Zinksulfatlösung und als zweite Elektrode ein Blech aus Kupfer (B) wählt, auf dem ein Stückchen Zink (A) leitend befestigt ist. Der Spannungsunterschied e_2 der Elektrode $A + B$ ist in diesem Falle gleich dem Spannungsgefälle e_1 des Zinks (A) gegen die Flüssigkeit, e ist sonach gleich Null, solange noch einigermaßen merkliche Mengen Zink mit dem Kupfer in leitender Berührung stehen. Sobald das Zink von dem Kupferblech entfernt wird, stellt sich ein Spannungsgefälle e ein, weil jetzt erst das Spannungsgefälle des Kupfers gegenüber der Flüssigkeit zur Wirkung gelangen kann.

Daraus ergibt sich die Regel: Eine Elektrode, die ein mechanisches Gemenge zweier oder mehrerer Gemengteile darstellt, zeigt gegenüber einer anderen Elektrode in einem Elektrolyten den Spannungsunterschied ihres unedelsten Gemengteils. Die Gegenwart der edleren Gemengteile kommt nicht zur Geltung. Erst wenn die Menge des unedelsten Gemengteiles Null oder verschwindend klein wird, kommt der Spannungsunterschied des nächstedleren zum Vorschein.

Danach können wir schließen, daß Legierungen L aus den beiden Metallen A und B , die bei Zimmerwärme in ein mechanisches Gemenge der reinen Stoffe A und B zerfallen sind, (z. B. die Legierungen nach Erstarrungsart $Aa2\gamma'$) gegen eine Elektrode A gemessen den Spannungsunterschied Null geben müssen. Der Spannungsunterschied e ist sonach unabhängig von dem Gehalt der Legierungen an dem edleren Stoff B . Erst wenn dieser Gehalt $c = 100\%$ wird, also aus dem mechanischen Gemisch $A + B$ der unedlere Stoff A verschwunden ist, tritt plötzlich der Spannungsunterschied des Stoffes B auf.

Die c, e -Linie einer solchen Legierungsreihe wird sonach das in Abb. 151 gegebene Aussehen haben. Der Spannungsunterschied e_b ist bezogen auf den Wert

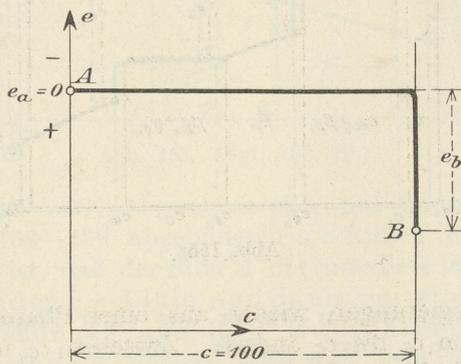


Abb. 151.

von $e_a = 0$. Die Ordinaten sind somit von der wagerechten ausgezogenen Linie aus zu messen.

220. Erstarren die Legierungen aus den Metallen A und B zu einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen, und wird diese vollkommene Löslichkeit im festen Zustande auch bis zu Zimmerwärme unverändert beibehalten, so ist anzunehmen, daß die c, e -Linie den in Abb. 152 dargestellten Verlauf hat (entweder geradlinig oder nach einer der gekrümmten Linien). Die c, e -Linie bildet somit eine stetige Kurve zwischen $e_a = 0$ und e_b .

221. Bestehen die Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur aus zwei Gemengteilen, z. B. zwei Mischkristallarten α_1 mit dem Gehalt c_1 und β_1 mit dem Ge-

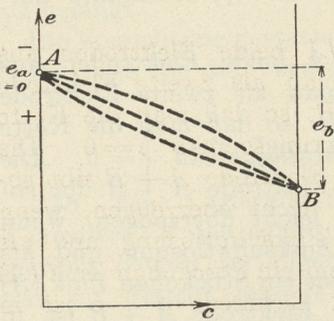


Abb. 152.

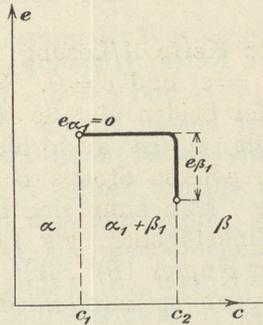


Abb. 153.

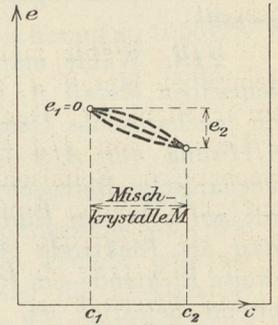


Abb. 154.

halt c_2 an Stoff B , so wird für alle Legierungen innerhalb der Grenzen c_1 und c_2 der Spannungsunterschied des unedleren α_1 der beiden Mischkristalle gemessen werden; erst bei c_2 , wenn die Menge der Mischkristalle α_1 gleich Null geworden ist, zeigt sich der Spannungswert der Mischkristalle β_1 , vgl. Abb. 153.

Erstreckt sich das Bereich der homogenen Mischkristalle nicht wie in Abb. 152 über die ganze Legierungsreihe von $c = 0$ bis $c = 100$, sondern nur von $c = c_1$ bis $c = c_2$, so ergibt sich innerhalb dieser Grenzen eine stetige c, e -Linie wie in Abb. 154.

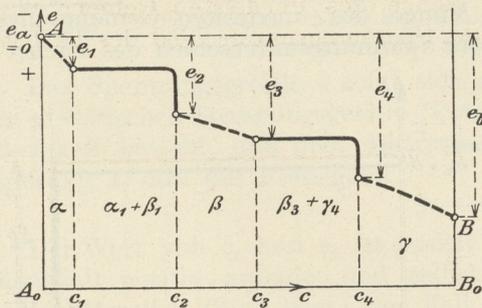


Abb. 155.

Legierungen wieder aus einer Phase, den Mischkristallen β , deren Gehalt sich von c_2 bis c_3 ändert. Zwischen c_3 und c_4 sollen wieder zwei Phasen, nämlich Mischkristalle β_3 mit dem Gehalt c_3 und Mischkristalle γ_4 mit dem Gehalt c_4 an Stoff B bestehen. Von c_4 bis $c = 100$ sollen dann die Legierungen wieder einphasig und aus Mischkristallen γ gebildet sein, deren Gehalt sich von $c = c_4$ bis $c = 100$ ändert. Durch Anwendung der beiden Regeln finden wir zunächst Abfall der c, e -Linie von e_a nach e_1 , wobei $e_a = 0$ der Spannungsunterschied des reinen Stoffes A gegen eine Elektrode aus demselben Stoff A , e_1 der Spannungs-

Ein allgemeiner Fall ist in Abb. 155 dargestellt. Die Legierungen der Stoffe A und B bestehen bei gewöhnlicher Temperatur von $c = 0$ bis $c = c_1$ aus Mischkristallen α ; die Legierungen zwischen c_1 und c_2 aus einem Gemenge von Mischkristallen $\alpha_1 + \beta_1$, von denen die Kristalle α_1 den Gehalt c_1 , die Kristalle β_1 den Gehalt c_2 an Stoff B haben. Innerhalb der Konzentration c_2 bis c_3 bestehen die

abfall der Mischkristalle α_1 gegen eine Elektrode aus A in einer Lösung eines Salzes des Metalles A ist. Wir haben den Fall der Abb. 152 und 154. Alsdann bleibt in dem Gemenge von α_1 und β_1 der Wert e ungeändert und gleich e_1 bis zum Gehalt c_2 . Dort wird die Menge der unedleren Kristalle α_1 gleich Null; es tritt somit sprunghaft der Spannungswert e_2 der Mischkristalle β_1 ein. Zwischen c_1 und c_2 liegt demnach der Fall der Abb. 151 und 153 vor. Der Fall Abb. 154 wiederholt sich zwischen c_2 und c_3 und ferner zwischen c_4 und $c=100$, ebenso der Fall Abb. 153 zwischen c_3 und c_4 .

Die c, e -Linie ist in Abb. 155 ideal gezeichnet. Es ist möglich, daß sich durch Unvollkommenheiten in der Messung oder durch sonstige Nebenerscheinungen die gezeichneten Unstetigkeitsstellen mehr abrunden und undeutlicher werden. Es kann auch vorkommen, daß der Unterschied zweier aufeinanderfolgender Werte e_1, e_3, e_4, e_b so klein ist, daß er nicht deutlich zum Vorschein kommt.

Allgemein ergibt sich auf Grund der bisherigen Betrachtungen die Regel: Plötzlicher, nahezu senkrechter Abfall der c, e -Linie findet bei denjenigen Gehalten c statt, bei denen die Legierungen aus einem Zweiphasenbereich in ein einphasiges Gebiet mit höherem Gehalt an dem edleren Stoff B eintreten, so daß also eine Phase verschwindet.

In Abb. 155 verschwindet die Phase α_1 bei c_2 , die Phase β_3 bei c_4 ; demgemäß ist auch dort plötzlicher Abfall der c, e -Linie sichtbar.

Umgekehrt können wir aus einem plötzlichen Abfall der c, e -Linie bei bestimmten Gehalten c den Schluß ziehen, daß an dieser Stelle die Legierungen bei Steigerung von c aus einem zweiphasigen Gebiet in ein einphasiges übergehen. Aus dem Fehlen eines plötzlichen Abfalls darf aber nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß bei Steigerung von c keine Änderung in der Zahl der Phasen vor sich geht; denn der plötzliche Abfall kann wegen geringen Unterschiedes zweier aufeinanderfolgender Spannungswerte unter Umständen so klein sein, daß er der Messung entgeht.

222. Was geschieht, wenn in der Reihe der Legierungen $A + B$ eine oder mehrere Verbindungen V auftreten und bis zu gewöhnlicher Temperatur erhalten

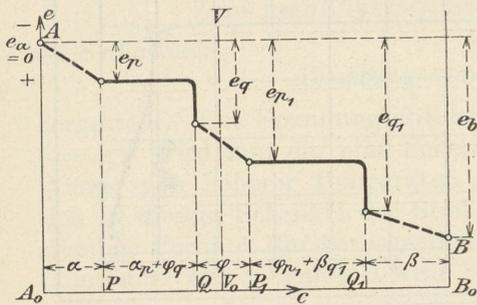


Abb. 156. (Vgl. Abb. 28.)

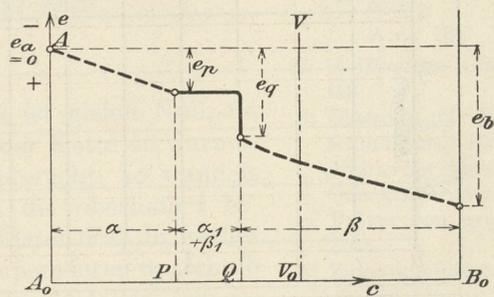


Abb. 157. (Vgl. Abb. 29.)

bleiben? Für die Erstarrungsarten nach Abb. 28—31 werden sich auf Grund unserer obigen Betrachtungen die in Abb. 156—159 abgebildeten c, e -Linien ergeben, wobei immer wie bisher angenommen ist, daß der Stoff A der unedlere ist.

Die Verbindungen machen sich in der c, e -Linie nur dann geltend, wenn bei Steigerung von c die Legierungen aus dem Zweiphasenbereich, in dem die chemische Verbindung V selbst eine der Phasen bildete, in ein Einphasenbereich eintreten, oder in ein anderes Zweiphasenbereich übergehen, in dem sich zur Phase V eine zweite edlere Phase gesellt.

Das trifft zu für die Erstarrungsart Abb. 30 für die Verbindung V_1 bei Q

und für die Erstarrungsart Abb. 31 für die Verbindung V bei Q . Deshalb ist auch in den Abb. 158 und 159 der Abfall der c, e -Linie längs der Senkrechten in Q vorhanden. Dagegen liegt in Abb. 28 und 29 die Verbindung V innerhalb eines bei gewöhnlicher Temperatur einphasigen Bereichs, ebenso die Verbindung V_2 in Abb. 30. Die Folge ist, daß das c, e -Bild für das Vorhandensein dieser Verbindungen keinen Fingerzeig gibt.

Stets bleibt zu bedenken, daß plötzlicher Abfall der c, e -Linie immer beim Verschwinden der unedleren Phase aus einem Zweiphasengemisch vorkommt, unabhängig davon, ob in dem Zweiphasengemisch

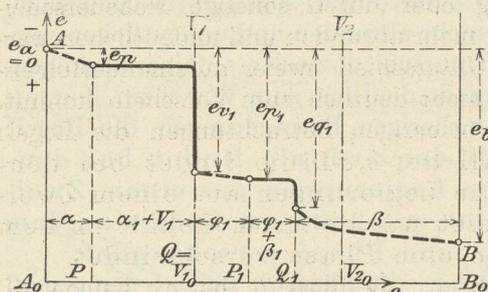


Abb. 158. (Vgl. Abb. 30.)

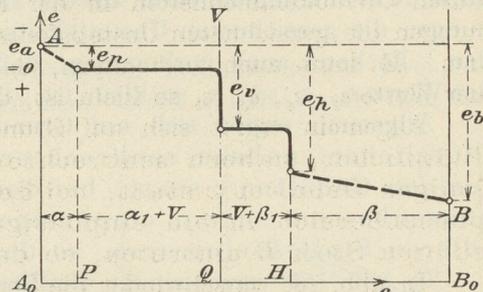


Abb. 159. (Vgl. Abb. 31.)

eine chemische Verbindung auftritt oder nicht. Ein irgendwie berechtigter Schluß auf das Vorhandensein von chemischen Verbindungen aus der c, e -Linie allein ist sonach nicht möglich.

Beispiel: Legierungen von Kupfer und Phosphor ($L_2 21$). Das c, t -Bild ist in Abb. 136 dargestellt, die zugehörige c, e -Linie in Abb. 160. Bis 14,1% Phosphor bestehen die Legierungen aus einem Gemenge der beiden Phasen E und der Verbindung $\varphi = \text{Cu}_3\text{P}$. Bei 14,1% (Verbindung Cu_3P) verschwindet die Phase E ,

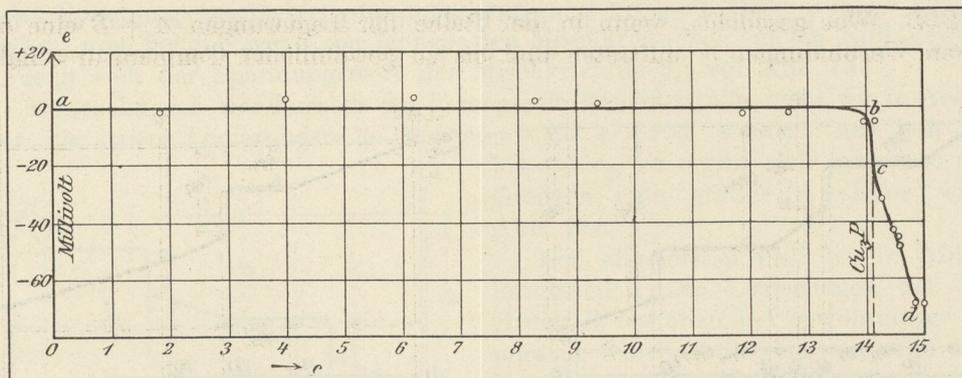


Abb. 160. c, e -Linie der Legierungen von Kupfer und Phosphor.
 c : Gewichtsprozent Phosphor.
 e gemessen gegen Kupfer in normaler Kupfersulfatlösung.

infolgedessen tritt der edlere Spannungswert c der Verbindung Cu_3P hervor. Bei weitersteigendem Gehalt an Phosphor bestehen die Legierungen aus einer Phase, nämlich aus Mischkristallen; infolgedessen fällt die c, e -Linie von c nach d ab. Im vorliegenden Falle wird die Verbindung angezeigt, weil sie die Grenze zwischen den zweiphasigen und den einphasigen Legierungen bei wachsendem c bildet.

223. Zum ersten Male wurden Untersuchungen über den elektrischen Spannungsunterschied von Legierungen von Laurie benutzt, um Aufschlüsse über den

inneren Aufbau von Legierungen zu erhalten ($L_2 40$). Später folgten Herschkowitsch ($L_2 41$) und Puschin ($L_2 42$). Die oben gegebenen Betrachtungen weichen in wesentlichen Punkten von den Schlüssen ab, die die genannten Verfasser bezüglich der Bedeutung der c, e -Linien gezogen haben.

Eine Schwierigkeit bei der Messung der Spannungsunterschiede e liegt darin, daß diese Werte nicht unabhängig von der Zeit sind. Mißt man e sofort nach dem Eintauchen der Elektroden A und L in den Elektrolyt, so erhält man einen bestimmten Wert e' . Läßt man die Kette einige Zeit geöffnet stehen und mißt die Spannung aufs neue, so erhält man einen Wert e'' usw. Der Wert e ändert sich gewöhnlich anfangs rasch und nähert sich dann allmählich nach mehreren Stunden asymptotisch einem Grenzwert. Nach Puschin ($L_2 42$) soll dieser Grenzwert als der wirkliche Wert des Spannungsgefälles e der Aufzeichnung der c, e -Linie zugrunde gelegt werden. Da die Ursache des Anstiegs nicht in allen Punkten aufgeklärt ist, ist diese Annahme nicht ohne weiteres zwingend. Immerhin stehen die c, e -Linien Puschins im allgemeinen mit den thermisch ermittelten c, t -Bildern in gutem Einklang, abgesehen von den irrtümlichen Schlüssen Puschins auf die Gegenwart chemischer Verbindungen.

224. Umwandlungsketten. Ein Stoff A möge bei $t^\circ\text{C}$ Umwandlung in A' erfahren. Oberhalb t sei A , unterhalb A' stabil. Die Umwandlung leide stark an Verzögerung (130), so daß es möglich ist, die Form A unterhalb t metastabil beizubehalten. Dadurch ist die Bestimmung der Umwandlungstemperatur t auf thermischem Wege bei der Abkühlung unmöglich. Liegt die Temperatur t innerhalb des Bereichs, in dem die Messung elektrischer Spannungsunterschiede in einem Elektrolyt praktisch möglich ist, so läßt sich folgender Weg einschlagen, der zuerst von Cohen und van Eijk ($L_1 21$) zur Ermittlung des Umwandlungspunktes des weißen Zinns in das graue ($t = +20^\circ\text{C}$) angewandt wurde (130). Es wird eine Kette wie in Abb. 161 nach dem Schema

Zinn grau/Pinksalzlösung/Zinn grau

oder allgemein

$A'/\text{Lösung}/A'$

hergestellt. Der Spannungsunterschied e ist gleich Null, da $e_1 = e_2$. Wird nun der eine Schenkel I der Kette in warmes Wasser von höherer Temperatur als t getaucht, so wandelt sich in diesem Schenkel der Stoff A in die oberhalb t beständige Form A (im vorliegenden besonderen Fall in weißes Zinn) um. Der Schenkel II wird bei Temperaturen unterhalb t erhalten, so daß in ihm die Form A' des Metalles (graues Zinn) bestehen bleibt. Bei der Abkühlung des ganzen Gefäßes auf Wärmegrade unterhalb t wird die Form A in dem Schenkel I erhalten bleiben, da ja laut Voraussetzung der Übergang $A \rightarrow A'$ starke Verzögerung erfährt. Erhitzt man nun beide Schenkel gleichmäßig auf verschiedene steigende Temperaturen $t_1, t_2 \dots$, so wird ein bestimmter Wert e zu messen sein, solange noch die Kette besteht:

$A/\text{Lösung}/A'$.

Bei einer bestimmten Temperatur t aber wird $e = 0$. Bei dieser Temperatur muß die Kette übergegangen sein in

$A/\text{Lösung}/A$,

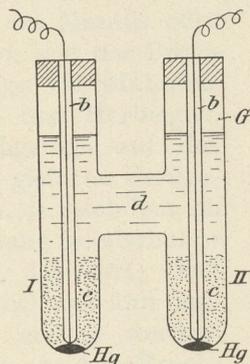


Abb. 161.

G: H-förmiges Glasgefäß.

b: Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht, der unten in Quecksilber taucht.

c: Pulver von grauem Zinn.

d: Zinnammoniumchlorid-Lösung (10-prozentig).

d. h. auch im zweiten Schenkel II ist das Metall aus dem Zustand *A'* in den Zustand *A* übergegangen. Diese Temperatur ist die gesuchte Umwandlungs-temperatur *t*.

4. Elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, Magnetismus.

225. Die Schaulinien, die die Beziehung zwischen den in der Überschrift angegebenen Eigenschaften und der Zusammensetzung *c* der Legierung angeben, können auch Unstetigkeiten aufweisen. Die Gesetze, die diese Beziehungen beherrschen, sind aber noch nicht so klar erkannt, daß man ganz allgemein aus diesen Schaulinien zwingende Rückschlüsse auf die Natur der Legierungen und auf das *c,t*-Bild ziehen könnte. Wohl aber kann man daraus Fingerzeige ableiten, die unter Umständen von hohem Wert sein können. Hierfür bietet besonders die Reihe der Eisenkohlenstoff-Legierungen ein lehrreiches Beispiel (II B, 8—61).

Wir werden auf die Beziehung zwischen innerem Aufbau der Legierung und den in der Überschrift genannten Eigenschaften in 383—404 zurückkommen.

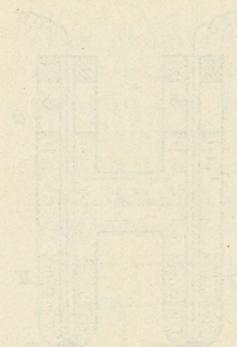


Fig. 124. Ein Thermoelement zur Messung der Temperaturänderung bei der Umwandlung.

Die Schaulinien, die die Beziehung zwischen den in der Überschrift angegebenen Eigenschaften und der Zusammensetzung *c* der Legierung angeben, können auch Unstetigkeiten aufweisen. Die Gesetze, die diese Beziehungen beherrschen, sind aber noch nicht so klar erkannt, daß man ganz allgemein aus diesen Schaulinien zwingende Rückschlüsse auf die Natur der Legierungen und auf das *c,t*-Bild ziehen könnte. Wohl aber kann man daraus Fingerzeige ableiten, die unter Umständen von hohem Wert sein können. Hierfür bietet besonders die Reihe der Eisenkohlenstoff-Legierungen ein lehrreiches Beispiel (II B, 8—61). Wir werden auf die Beziehung zwischen innerem Aufbau der Legierung und den in der Überschrift genannten Eigenschaften in 383—404 zurückkommen.