

Grundlagen der  
**Metallkunde**

von

**Georg Masing**

**Zweite Auflage**

Grundlagen der  
**Metallkunde**  
in anschaulicher Darstellung

von

**Georg Masing**

o. Professor der allgemeinen Metallkunde  
an der Universität Göttingen

Zweite, ergänzte Auflage

Mit 131 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1941

ISBN 978-3-662-36116-0      ISBN 978-3-662-36946-3 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-36946-3

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

**Copyright 1940 and 1941 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
Ursprünglich erschienen bei Springer -Verlag OHG. in Berlin 1941  
Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1941**

## Vorwort zur ersten Auflage.

Die vorliegende Darstellung der Grundlagen der Metallkunde, die aus Vorlesungen entstanden ist, unterscheidet sich von anderen Lehrbüchern auf diesem Gebiete neben ihrer Kürze durch ihre bewußte Beschränkung auf das Grundsätzliche. Ihr Ziel ist nicht, ins Einzelne gehende Kenntnisse, sondern das Verständnis der wichtigsten Grundtatsachen zu vermitteln, und zwar so anschaulich wie nur irgend möglich. Trotzdem wurde vielfach auf Beziehungen zu technischen Problemen hingewiesen.

Damit wenden sich die „Grundlagen der Metallkunde“ vor allem an den Anfänger und an die großen technisch oder naturwissenschaftlich interessierten Kreise, an die Metallprobleme so oder anders herantreten. Wir leben in einem Zeitalter, in dem der Werkstoff und damit unter anderem das Metall die Gestaltung des technischen Lebens mehr bestimmt als jemals früher. Daher ist es aber auch notwendig, daß heutzutage jeder technisch oder naturwissenschaftlich interessierte Mensch sich mit der Lehre von den Metallen etwas vertraut macht.

Für zahlreiche nützliche Ratschläge und für die Hilfe beim Lesen der Korrekturen bin ich Fr. K. MIETHING zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Oktober 1940.

G. MASING.

## Vorwort zur zweiten Auflage.

Der Umstand, daß die erste Auflage etwa nach einem Dreivierteljahr vergriffen ist, beweist, daß die „Grundlagen der Metallkunde“ in der vorliegenden Form einem vorhandenen Bedürfnis entsprochen haben. Deshalb konnte der Text bei der zweiten Auflage beinahe unverändert gelassen werden. Verschiedenen Fachgenossen bin ich für wertvolle Ratschläge dankbar. Auf Anregung von Herrn Prof. W. KÖSTER ist das jetzige Kapitel VI über Wärmebehandlung aufgenommen worden, was durch die Wichtigkeit des Gegenstandes zweifellos gerechtfertigt ist und womit die Darstellung den Bedürfnissen des Praktikers noch etwas mehr entgegenkommt.

Fr. K. MIETHING bin ich für eine erneute sorgfältige Durchsicht des Textes und für viele gute Verbesserungsvorschläge wieder zu besonderem Dank verpflichtet.

Göttingen, August 1941.

G. MASING.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Überblick über das Gebiet der Metallkunde . . . . .	1
Vorbemerkung S. 1. — Probleme der chemischen Verwandtschaft S. 2. — Aufbaulehre der Metalle S. 3. — Kristallgefüge im Ätzbild S. 4. — Eigenspannungen S. 6. — Zugversuch S. 7. — Rekristallisation S. 9. — Physikalische Probleme der Metallkunde S. 10. — Beziehung der Metallkunde zur physikalischen Chemie S. 11.	
II. Aufbaulehre der Legierungen. Systeme ohne Mischkristall- und Verbindungsbildung . . . . .	12
Aufnahme einer Abkühlungskurve S. 12. — Abkühlungskurve einer Zn-Cd-Legierung S. 14. — Ablauf der Erstarrung in Zn-Cd-Legierungen S. 15. — Strukturen der Zn-Cd-Legierungen S. 18. — Eutektische Haltezeiten S. 20. — Verschiedene eutektische Systeme S. 22.	
III. Aufbaulehre der Legierungen. Verbindungsbildung. . . . .	25
Maximum bei der Zusammensetzung einer Verbindung S. 25. — Zustandsdiagramm bei offenem Maximum S. 26. — Kontrolle S. 27. — Hebelbeziehung S. 28. — Beispiele S. 30. — Phasenregel S. 31. — Eine Verbindung schmilzt unter Zersetzung (mit verdecktem Maximum) S. 36. — Abkühlungskurven im System mit verdecktem Maximum S. 38. — Ni-Bi-Legierungen S. 39. — Umhüllungen S. 39. — Beispiele typischer Verbindungen S. 41.	
IV. Aufbaulehre der Legierungen. Mischkristallbildung. Beschränkte Mischbarkeit in der Schmelze . . . . .	41
Änderung der Schmelztemperatur durch Zusätze bei Mischkristallbildung S. 41. — Erstarrungsverlauf bei Mischkristallbildung S. 44. — Diffusion S. 45. — Abkühlungskurve eines Mischkristalles S. 46. — Maxima und Minima S. 47. — Verzeichnis ununterbrochener Mischkristallreihen S. 48. — Begrenzte Mischkristallbildung mit Eutektikum S. 49. — Mischkristallgebiete und Mischungslücken S. 50. — Mischkristallbildung mit Peritektikum S. 51. — Umhüllungen S. 52. — Temperaturabhängigkeit der Mischkristallgrenzen S. 53. — Mischungslücke im flüssigen Zustand S. 53. — Kristallisationsablauf S. 54. — Emulsionen S. 55. — Automatenlegierungen S. 55. — Kurzer und langer Span S. 56.	
V. Vorgänge im festen Zustande. Aufbau der Eisen-Kohlenstoff-, der Zink-Kupfer-Legierungen und der Zink-Aluminium-Legierungen als Beispiele . . . . .	57
$\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung des Fe S. 57. — Zinnpest S. 58. — Raumgitter des $\alpha$ - und des $\gamma$ -Eisens S. 58. — Diagramme mit Umwandlungen S. 59. — Eutektoid S. 59. — Kristallisation der Fe-C-Legierungen S. 60. — Umwandlungen in Fe-C-Legierungen S. 62. — Stahlhärtung S. 65. — Weitere Zusätze in technischem Stahl S. 65. — Doppeldiagramm der	

Fe-C-Legierungen S. 66. — Graphitsystem S. 66. — Gußeisen S. 67. — Cu-Zn-Legierungen S. 67. — $\alpha$ - und $\alpha + \beta$ -Messinge S. 70. — Al-Zn- Legierungen S. 71.	
VI. Thermische Behandlung . . . . .	72
Überschreitung der Perlitlinie S. 72. — Abschreckbehandlung des Stahls S. 74. — Anlassen des abgeschreckten Stahls S. 76. — Sonderstähle S. 78 — Aushärtung S. 79. — Beseitigung der Übersättigung S. 81.	
VII. Plastische Verformung . . . . .	82
Zerreißversuch S. 82. — Festigkeitswerte S. 84. — Schmelzen des Glases und des Zinns S. 85. — Röntgenversuch S. 86. — Braggische Beziehung S. 87. — Debye-Scherrer-Aufnahme S. 87. — Atomistik der Verformung beim amorphen und beim kristallinen Körper S. 88. — Gleitung, Translation S. 90. — Quantitative Behandlung der Translation S. 93. — Mechanische Zwillingsbildung S. 95. — Elastische Verbiegung bei der plastischen Verformung S. 97. — Verfestigung S. 99.	
VIII. Eigenspannungen . . . . .	101
Elastische Biegung S. 101. — Plastische Biegung S. 104. — Eigen- spannungen durch plastische Biegung S. 105. — Aufreißen von Messing S. 106. — Messung und Beseitigung von Eigenspannungen S. 108.	
IX. Rekristallisation . . . . .	108
Unbeständigkeit des kaltgereckten Metalles S. 108. — Festigkeits- änderungen bei der Rekristallisation S. 111. — Spuren bevorzugter Gleitung in hartem Metall S. 112. — Rekristallisation einer Legierung mit 80% Cu, 20% Ni als Beispiel S. 115. — Keimbildung S. 115. — Kornwachstum S. 116. — Rekristallisationszwillinge S. 117. — Re- kristallisationsdiagramm S. 118. — Technische Folgen der Grobkorn- bildung S. 119. — Rekristallisationsschwelle S. 119.	
X. Chemisches Verhalten der Metalle nichtmetallischen An- griffsmitteln gegenüber . . . . .	121
Elektrochemisches Element S. 122. — Wasserstoffelektrode S. 125. — Spannungsreihe S. 125. — Sauerstoffelektrode S. 127. — Elektro- chemischer Ablauf der Korrosion S. 127. — Lochfraß S. 128. — Pas- sivität S. 128. — Entzinkung des Messings S. 129. — Schutzmittel gegen Korrosion S. 129. — Angriff der Metalle in Gasen S. 131.	
Anhang.	
Bemerkung über die Legierungen mit drei und mehr Bestandteilen .	133
Sachverzeichnis . . . . .	135

## I. Überblick über das Gebiet der Metallkunde.

### 1.

Metallkunde ist die Lehre von den Metallen. Die Metalle stellen eine wichtige Gruppe der chemischen Elemente dar. So könnte man meinen, daß die Metallkunde lediglich ein Kapitel der anorganischen Chemie ist, und man mag fragen: Was für eine Veranlassung hat man denn, daraus eine selbständige Disziplin zu machen?

Zwischen der Metallkunde und der Chemie besteht jedoch ein sehr wesentlicher Unterschied. Die Chemie ist die Lehre von den chemischen Elementen und ihren Verbindungen miteinander. Die Chemie operiert mit dem *Atom* des Elementes; was sie interessiert, ist das *Molekül* einer Verbindung, ihr Gebiet ist die *Reaktion* zwischen Molekülen, wie sie uns in der Reaktionsgleichung begegnet. Die Lehre von *Metallatomen* ist dahingegen nicht Gegenstand der Metallkunde; die Metallkunde ist die Lehre von den *Atom-Aggregationen*, wie sie im festen, weniger im flüssigen Metall vorliegen. In technischer Formulierung kann man sagen, daß die Metallkunde die Lehre vom metallischen Werkstoff ist, während das Metallatom als solches sie weniger interessiert. Das Problem, was ein Atom zu einem *Metallatom* macht, ist nicht metallographischen, sondern physikalischen oder chemischen Charakters. In dieser Beziehung hat die Metallkunde Ähnlichkeit mit der Kristallographie, die ebenfalls eine Lehre nicht von den Atomen oder Molekülen, sondern von ihren Aggregationen ist, wie sie im Kristall vorliegen. Aus der angegebenen Eigenart der Metallkunde ergeben sich viele Probleme, die gänzlich außerhalb des Rahmens der Chemie liegen. Unsere erste Aufgabe wird sein, die Mannigfaltigkeit der metallischen Probleme und ihre enge Verbindung mit einer Reihe von anderen Wissensgebieten, und damit die Vielseitigkeit ihres Inhalts zu zeigen.

### 2.

In einem wichtigen Fragenkomplex kann die Metallkunde allerdings durchaus als Teilgebiet der anorganischen oder besser physikalischen Chemie bezeichnet werden. Dieses Gebiet umfaßt die Verwandtschaftslehre der Metalle, die Lehre von ihren chemischen Beziehungen untereinander. Sie umfaßt also das Problem der *Legierung*, die Frage, welche

Verbindungen etwa die Metalle untereinander bilden und wie der atomare oder molekulare Zustand der metallischen Bestandteile in der Legierung ist. Wie groß die chemische Verwandtschaft zwischen 2 Metallen sein kann, wollen wir an einem Experiment zeigen, indem wir Quecksilber mit Natrium reagieren lassen.

In eine Glasflasche, die mit Quecksilber gefüllt ist, werfen wir ein frisch abgeschnittenes Stückchen metallisches Natrium hinein und schütteln die Flasche um. Man sieht, daß nach kurzer Zeit eine Reaktion zwischen den beiden Metallen unter Feuererscheinung eintritt. Es hat sich eine Natrium-Quecksilberverbindung gebildet. Die anfängliche Verzögerung der Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß das Natrium unvermeidlich mit einer Oxydhaut bedeckt war und deshalb nicht sofort eine molekulare Berührung zwischen Quecksilber und Natrium zustande kommen konnte, die natürlich eine Voraussetzung für die Reaktion ist. Man sieht, in ihrer Heftigkeit steht diese Reaktion nicht zurück etwa hinter der Bildung von Eisensulfid beim Erhitzen von Eisen und Schwefel, die in der chemischen Vorlesung gezeigt wird. Bringt man auf einmal zu viel Natrium auf das Quecksilber, so kann die Flasche gesprengt werden.

In diesem Versuch hat es sich um die Reaktion eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit gehandelt. Sehr häufig — und das sind die sowohl theoretisch als auch technisch wichtigsten Fälle — reagieren die Metalle auch im festen Zustande untereinander. Auch diese Reaktionen können mit erheblichen Wärmetönungen verbunden sein. Das kann an einer Legierung von Zink mit Aluminium als Beispiel experimentell gezeigt werden.

In einem Ofen werden einige Stücke der Legierung mit etwa 67 At.-% Zn und 33 At.-% Aluminium auf  $350^{\circ}$  erhitzt. Wir lassen diese Legierung aus dem Ofen in Eiswasser fallen und holen die Stücke nach Abkühlung wieder heraus. Wenn man sie in der Hand hält, überzeugt man sich sehr bald, daß die Legierung nicht nur durch Wärmeleitung Handwärme annimmt, sondern auch weiterhin selbst Wärme entwickelt, und dabei so heiß wird, daß sie nicht mehr in der Hand gehalten werden kann. In dieser Legierung spielt sich eine *chemische Reaktion* ab. Durch Abschrecken in Eiswasser haben wir zunächst ihren Eintritt verhindert; sie setzt jetzt bei Zimmertemperatur ein.

Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß das Maximum der Wärmeentwicklung etwa in der Nähe der Zusammensetzung der Formel  $Zn_2Al$  liegt. Es lag deshalb nahe, sie mit der Bildung oder dem Zerfall einer solchen Verbindung zu erklären, und in der Tat hat die Metallkunde jahrzehntelang geglaubt, daß diese Wärmeentwicklung auf den Zerfall dieser nur bei höherer Temperatur beständigen endothermen Verbindung zurückzuführen sei. Wie wir heute aus dem Zustandsdiagramm der Zink-Aluminium-Legierungen wissen — mit den Zustands-

diagrammen und mit dieser Frage werden wir uns in den nächsten Vorlesungen befassen, vgl. insbesondere S. 71 — liegen die Verhältnisse in Wirklichkeit ganz anders. Das ist ein lehrreiches Beispiel für die Unzulässigkeit der einfachen Übertragung von Gedankenansätzen, wie sie in der anorganischen Chemie üblich sind, auf die Metalle.

In den Metallen und Legierungen, oder, wie wir uns auszudrücken pflegen, in metallischen Systemen finden also des öfteren chemische Reaktionen sowohl im flüssigen, als auch im festen Zustande statt. Die erste Aufgabe der Metallkunde ist deshalb, den Aufbau der Metalle und Legierungen zu erforschen in ähnlicher Weise, wie es sonst die anorganische Chemie tut. Ganz unabhängig davon, was ein Fachmann nachher mit den Metallen anstellen will oder in welcher Richtung er sie untersuchen will, ist es zunächst seine Pflicht, sich über ihre chemische Natur zu unterrichten.

Diese Aufgabe zerfällt sofort in zwei andere. Die festen Metalle und Legierungen sind alle *kristallinisch*, wie am schlagendsten der Röntgenversuch lehrt. In der anorganischen Chemie pflegen wir eine *Verbindung* festzustellen, indem wir sie etwa aus einer Lösung ausfällen. Wenn wir eine Lösung von Bariumchlorid mit einer solchen von Glaubersalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vermischen, so fällt das unlösliche Bariumsulfat aus. Der Umstand, daß das Bariumsulfat eine bestimmte Zusammensetzung  $\text{BaSO}_4$  mit einfachen Proportionen und eine typische Kristallform hat, wird zunächst als ein ausreichender Beweis dafür betrachtet, daß das Bariumsulfat eine chemische Verbindung ist. Ähnlich finden wir in Legierungen besondere Arten von Kristallen, die beide Bestandteile enthalten und deren Zusammensetzung wir nach Verfahren, die wir später besprechen wollen, bestimmen können. Mit dem Nachweis dieser *Kristallarten* und der Bestimmung ihrer Zusammensetzungen ist auch der Überblick über eine Verbindungsbildung oder, vorsichtiger formuliert, über eine Affinitätsbetätigung zwischen den Metallen erreicht. Damit ist die erste Aufgabe erfüllt.

Andererseits entsteht jedoch die tiefere Frage nach dem molekularen Aufbau der in den Legierungen auftretenden Kristallarten, also eine Frage, die für das Kochsalz einen Aufbau aus positiven Na-Ionen und negativen Cl-Ionen ergibt. Auf diese Frage werden wir im Rahmen dieser Vorlesung nur durch gelegentliche Hinweise ganz kurz eingehen können.

Der Aufbau der Legierungen im Sinne der ersten Aufgabe aus bestimmten Kristallarten, die Fragen ihrer Zusammensetzungen, der Temperatur und Konzentrationsgebiete, in denen sie auftreten, ist Gegenstand der Konstitutionslehre. Mit der Beantwortung dieser bescheideneren Frage nach den *Existenzgrenzen* einer Kristallart endigt die Konstitutionslehre. Die Frage nach dem molekularen Aufbau der

einzelnen Kristallarten wird in der Konstitutionslehre noch gar nicht gestellt. Mit der Konstitution werden wir uns in den nächsten 4 Vorlesungen beschäftigen müssen.

## 3.

Wenn wir aber schon die Frage nach den Kristallarten stellen, zeigen wir damit die enge Verbindung der Metallkunde mit der Kristallographie. In der Tat kann die kristalline Struktur eines Metalles sehr leicht durch Ätzen aufgedeckt werden.

Wir nehmen ein flachgeschossenes Stück Zinn. Unter dem Mikroskop sieht man, daß es eine glatte Oberfläche hat, von einer Kristallstruktur ist nichts zu sehen. Wir bringen es jetzt in Salzsäure, der etwas Kaliumchlorat zugesetzt worden ist. Durch Reaktion zwischen Salzsäure und Kaliumchlorat entwickelt sich Chlor, und dieses greift das Zinn an, es wird *geätzt*. Wir warten, bis das Metallstück einen lebhaften Schimmer angenommen hat, spülen es mit Wasser ab, trocknen es mit Alkohol und Äther und bringen es unter das Mikroskop. Man sieht, das Bild hat sich völlig geändert. Die Oberfläche des Zinns besteht aus einer



Abb. 1. Mikroskopisches Bild des Gefüges von gegossenem Zinn. Vergr.  $6\times$ . (Aus J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

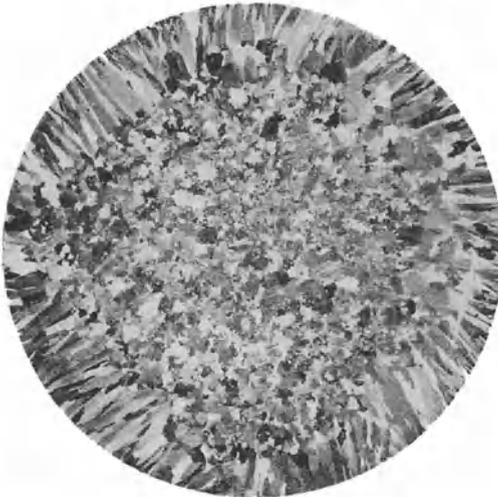


Abb. 2. Mikrostruktur eines Gußbarrens aus Aluminium-bronze. Vergr.  $0,75\times$ . (Aus J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

Reihe von unregelmäßigen Flächenstücken verschiedener Helligkeit (Abb. 1). Wenn wir das Präparat drehen, ändert sich die Helligkeit der Flächenstücke. Abb. 2 zeigt ähnlich die Struktur einer gegossenen

polierten und geätzten Aluminiumbronze (90—93% Cu und 7—10% Al). Die verschiedenen geätzten Flächenstücke sind einzelne Kristalle, die sich beim Wachstum gegenseitig behindern und deshalb unregelmäßige Formen haben. Wir nennen sie *Kristallite*. Eine solche Ätzung

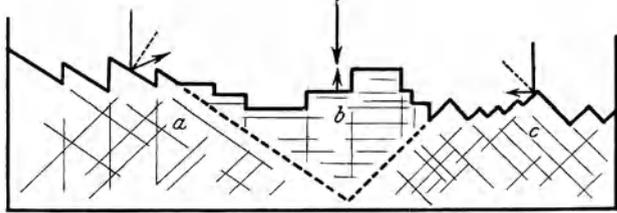


Abb. 3. Schema der geätzten Oberfläche. Schnitt senkrecht zur Schliifffläche. (Aus J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

nennt man *Kornfelderätzung* im Gegensatz zur auch vielfach benutzten *Korngrenzenätzung*, bei der die Fläche der Kristallite beinahe ungeätzt bleibt und das Ätzmittel nur an den Begrenzungen der Kristallite angreift (vgl. Abb. 56, S. 64).

Der Ätzeffekt beruht auf der kristallinen Natur des Metalles und zwar auf der Tatsache, daß beim Ätzen auf den Kristallflächen treppenartige Gebilde bestimmter Orientierungen entstehen, wie man schematisch auf Abb. 3 sieht. Die Orientierung der durch das Ätzen freigelegten Flächen hängt von der Orientierung der einzelnen Kristallite ab, und mit ihr ändert sich die Reflexion. Das sieht man z. B. deutlich an einem Ätzbild von Kupfer, das quadratische Ätzfiguren zeigt (Abb. 4), ein Beweis dafür, daß es erstens kubisch kristallisiert und daß zweitens die Würfel­fläche des betrachteten Kristalles in der Ebene der Metalloberfläche liegt.

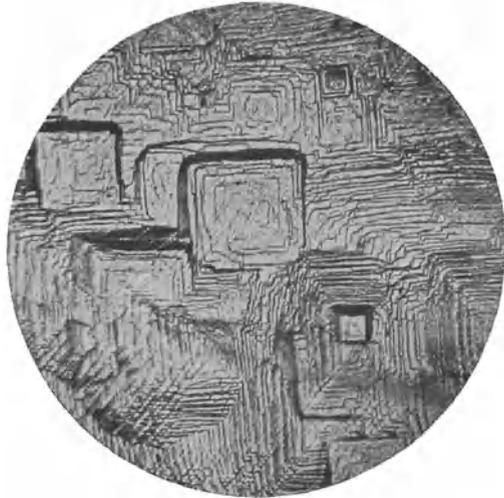


Abb. 4. Ätzfiguren auf Kupfer. Vergr. 180×. (Aus J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

Die soeben betrachteten Metalle Zinn und Kupfer bestehen natürlich nur aus *einer* Kristallart, da es reine Metalle sind. Viele Legierungen enthalten jedoch mehrere Kristallarten gleichzeitig. Abb. 5 zeigt z. B. die Struktur einer Messingart, also einer Legierung aus Kupfer und Zink mit etwa 58% Kupfer im gegossenen Zustande. Man sieht nach dem Ätzen 2 Arten von Kristalliten, helle, die je nach der Behandlung etwa 65—70% Kupfer ( $\alpha$ -Kristallart) und dunklere,

die etwa 52% Kupfer enthalten ( $\beta$ -Kristallart). Diese Legierung ist also *heterogen*, sie ist ein sog.  $\alpha + \beta$ -Messing. Messingsorten, die etwa

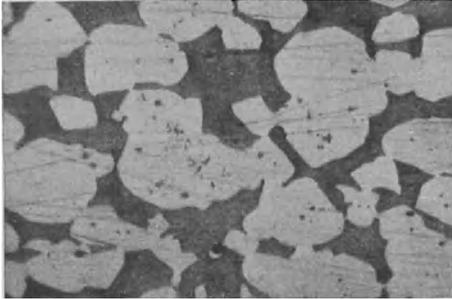


Abb. 5. Gefüge des Messings mit 58% Cu, 42% Zn ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristalle). Vergr. 210 $\times$ . (Aus J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

70% Kupfer enthalten, bestehen nur aus  $\alpha$ -Kristallen, sie sind *homogen* und heißen  $\alpha$ -Messinge. Sie haben im Guß ähnliche Strukturen wie die reinen Metalle. Zu diesen Legierungen gehört die in Abb. 2 dargestellte Aluminiumbronze.

In den Problemen der Kristallarten, ihrer Orientierung und ihres Raumbaus steht die Metallkunde, wie wir sehen, in engster

Beziehung zur Kristallographie, während chemische Gesichtspunkte in diesem Zusammenhange zurücktreten.

#### 4.

Eine ganz andere Gruppe von Problemen tritt bei Metallen im Zusammenhang mit dem Hauptzweck ihrer Verwendung als Werkstoffe hoher Festigkeit auf. Es handelt sich hier um die mechanischen Eigenschaften der Metalle, um Fragen ihrer Formbeständigkeit und der Grenzen der zulässigen Anspannungen, denen sie ausgesetzt werden dürfen, ohne zu Bruch zu gehen, oder ihre Form in unzulässiger Weise zu verändern. Mit wie eigenartigen Erscheinungen man hierbei zuweilen zu tun hat, zeigt folgender Versuch.

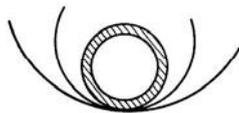


Abb. 6. Formänderungen eines gebogenen Zinkbandes nach der Entspannung.

Ein Streifen aus einer Zinklegierung mit einer Dicke von etwa 0,2 mm wird auf einen Messingring von etwa 50 mm Durchmesser aufgespannt. Hierbei erleidet er eine Verbiegung. Wenn wir

den Ring wieder lösen, *federt* der Streifen *teilweise zurück*, und wir können den Durchmesser, den er hierbei erreicht, auf einem Kreiskoordinatenpapier bequem messen. Er betrage z. B. 100 mm (Abb. 6). Dieser Durchmesser kann als grobes Maß für die Federungseigenschaften des Bandes betrachtet werden. Der Umstand, daß das Band nach dem Entspannen nicht wieder gerade geworden ist, wie es vorher war, zeigt, daß seine Federungseigenschaften nicht vollkommen sind: Beim Aufspannen auf den Ring, also bei der Biegungsbeanspruchung hat es neben einer elastischen Beanspruchung, die nach der Entlastung auf Null zurückgeht, auch eine *bleibende Formänderung* erlitten.

Wir lassen nun das gebogene und entspannte Band liegen; wir nehmen wahr, daß der Krümmungsdurchmesser sich fortwährend ändert und zwar größer wird.

Nach einiger Zeit bringen wir das Zinkband wieder auf das Kreiskoordinatenpapier und stellen fest, daß der Durchmesser sich auf etwa 200 mm vergrößert hat, wie das ebenfalls auf Abb. 6 angedeutet ist: das Band hat sich beim Liegen ausgerichtet. Das ist die Folge von inneren Spannungen, die beim Biegen in dem Band entstanden sind. Wir werden später ausführlicher auf diese Probleme eingehen (Kap. VIII). Wir sehen aber schon jetzt, daß ein Metall nicht ein starrer, toter Körper ist, als welchen man es gewöhnlich ansieht, sondern daß es von eigenartigem Leben erfüllt ist und daß in ihm mannigfaltige Vorgänge stattfinden. Auch sehen wir, daß die Metallkunde eine Gruppe von Problemen mit der technischen Mechanik und insbesondere mit der Elastizitätslehre gemeinsam hat.

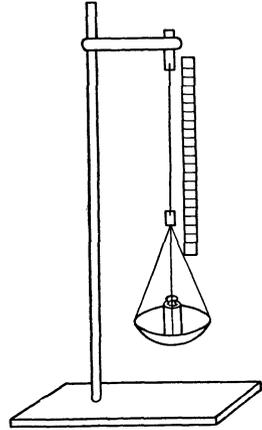


Abb. 7. Zerreißversuch in primitiver Ausführung.

Wir führen nun einen Versuch über das mechanische Verhalten eines Metalles aus, und zwar den die Grundlage der gesamten mechanischen Werkstoffprüfung bildenden *Zugversuch*. Als Versuchsmaterial wählen wir einen weichen Kupferdraht

mit einem Durchmesser von 0,4 mm. Wir hängen den Draht an einer Haltevorrichtung auf und befestigen an seinem unteren Ende eine Gewichtschale, in die wir nach und nach steigende Gewichte hineinlegen. Gleichzeitig messen wir die Länge des Drahtes (Abb. 7). In der Tab. 1 sind in der ersten Spalte die Gewichte und in der zweiten die Längen aufgetragen. Wir sehen, daß der Draht bei geringeren Belastungen zunächst nur geringe Lngenzunahmen aufweist, die sich bei den rohen Hilfsmitteln des durchgeführten Versuches der Feststellung entziehen, und daß sie dann größer werden. Wenn wir jetzt den Draht wieder entlasten, indem wir das Gewicht wegnehmen, behält er die erhöhte Länge beinahe völlig bei: er hat eine *bleibende*

Tabelle 1. Durchmesser des Drahtes 0,4 mm; Querschnitt = etwa 0,125 mm<sup>2</sup>  
 $\sigma_B = 30,4 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\lambda_B = \text{etwa } 30\%$ .

Gewicht	Länge des Drahtes	Spannung $\sigma_0$	Dehnung $100 \cdot \frac{l - l_0}{l_0} = \lambda$
kg	cm	kg/mm <sup>2</sup>	in Proz.
0	17,3	0	0
2	17,4	16	0,6
3	18,0	24	4,0
3,2	18,5	25,6	7,0
3,4	19,0	27,2	10,0
3,5	19,5	28,0	12,7
3,7	20,5	29,6	18,5
3,8	22,0	30,4	27,2 gerissen

(plastische) Verformung erlitten, ähnlich, wie das gebogene Zinkband des vorhergehenden Versuches. Sehr bemerkenswert ist jedoch der Umstand, daß der Draht jetzt eine höhere Last zu tragen vermag, als anfangs. Er konnte z. B. die Last von 3,5 kg nicht tragen, ohne eine erhebliche Längenzunahme zu erleiden. Jetzt trägt er sie aber, wie wir uns durch erneutes Auflegen des Gewichts überzeugen, ohne eine zusätzliche plastische Verformung. Durch die plastische Verformung hat der Draht also eine *Verfestigung* erfahren. Das ist eine ebenso wichtige wie auf den ersten Blick rätselhafte Tatsache. Um sie verstehen zu können, werden wir in Kap. VII, S. 88 ff. tiefer in die Natur des Metalles eindringen müssen.



Abb. 8. Grobe Rekristallisation eines Zinkbleches, verursacht durch einen Scherenschnitt und eine nachträgliche Erhitzung. Vergr. 4 ×.

Wir steigern die Belastung weiter und stellen fest, daß die jeder Belastungsstufe entsprechende Längenzunahme immer größer wird. Endlich kommt nach einer Erhöhung der Last das Fließen des Drahtes überhaupt nicht mehr zum Stillstand, er zerreißt bei einem Gewicht von 3,8 kg und nach Erreichung einer Länge von 22 cm.

Was wir jedoch aus einem Zerreiβversuch zu erfahren wünschen, sind nicht die Längenzunahme und die zugehörigen Zugbelastungen für diesen speziellen Draht allein, sondern wir müssen das Ergebnis verallgemeinern, wir müssen das Verhalten des Kupfers der angegebenen Beschaffenheit allgemein angeben können.

Das tun wir, indem wir zunächst die Gewichte durch den Querschnitt des Drahtes ( $\pi r^2 = 3,14 \cdot 0,04 \text{ mm}^2 = \text{etwa } 0,125 \text{ mm}^2 = \frac{1}{8} \text{ mm}^2$ ) dividieren. Die auf die Einheit des Querschnitts bezogene Kraft heißt mechanische *Spannung* und wird in der Regel mit dem griechischen Buchstaben  $\sigma$  bezeichnet. In der dritten Spalte der Tab. 1 sind die den einzelnen Gewichten entsprechenden Spannungen eingetragen. Ebenso müssen wir uns von der zufälligen Länge des Versuchsdrahtes unabhängig machen; das erreichen wir, wenn wir die Längenzunahme (gegenwärtige Länge  $l$  minus ursprüngliche Länge  $l_0$ ) durch die ursprüngliche Länge  $l_0$  dividieren. Wir beziehen die Verlängerung damit auf die *Einheit* der Länge. Der Ausdruck

$$\frac{l - l_0}{l_0} = \lambda$$

wird *Dehnung* genannt und mit  $\lambda$  bezeichnet. Er ist in der Spalte 4 der Tab. 1 in Proz., also auf die Länge 100 bezogen, eingetragen.

Wir können also jetzt aus der Tabelle z. B. ablesen, daß der Draht bei einer Spannung von  $30,4 \text{ kg/mm}^2$  gerissen ist. Diese Spannung nennt man die *Zerreißfestigkeit*  $\sigma_B$  des Drahtes. Die *Bruchdehnung*  $\lambda_B$  hat hierbei rund 30% betragen.

Die *Zerreißfestigkeit* und die *Bruchdehnung* sind die wichtigsten mechanischen Merkmale eines technischen Metalles, auf Grund deren es bei Anwendung in Konstruktionen in erster Linie beurteilt wird.

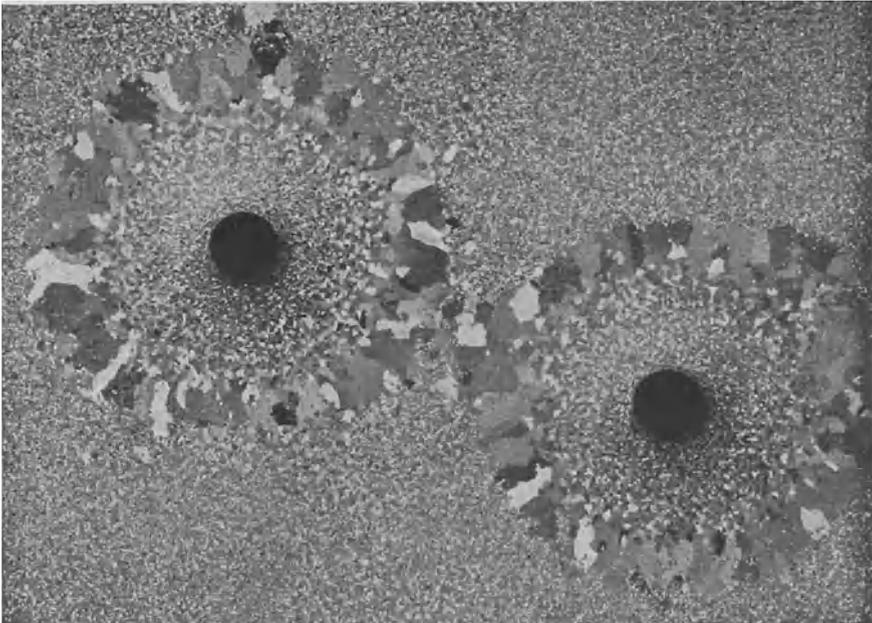


Abb. 9. Grobe Rekristallisation in der Nähe einer lokalen Deformation nach nachträglicher Erhitzung auf  $200^\circ$  bei Zinn. Vergr.  $1,8\times$ . (Aus J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

Im Anschluß an diesen Versuch wollen wir zeigen, wie empfindlich die Metalle, die wir als fest und dauerhaft zu betrachten gewohnt sind, auch gegen kleine Eingriffe sein können. In ein Stück Zinkblech machen wir einen Einschnitt mit der Schere und erhitzen es für einige Minuten auf  $240^\circ$ . Wenn wir es nachträglich wieder geätzt haben, sieht man im Mikroskop, daß am Rande des Schnittes neue säulenförmige Kristallite entstanden sind (Abb. 8). Die den Schnitt mit der Schere begleitende plastische Biegedeformation zusammen mit der nachfolgenden Erhitzung auf  $240^\circ$  hat genügt, um das Gefüge gänzlich zu verändern: Es ist im Metall *Rekristallisation* eingetreten, eine technisch und wissenschaftlich gleich bedeutsame Erscheinung. Abb. 9 zeigt die grobe Rekristallisation eines Zinnplttchens, nachdem es mit einer

Revolverkugel durchschossen und auf  $200^\circ$  erhitzt worden ist. In der Nähe der durch den Schuß hervorgerufenen geringen Biegedeformation ist ein Kranz von großen säulenförmigen Kristalliten entstanden.

Die Rekristallisation stellt ebenfalls eine wichtige Eigenschaft der Metalle dar, mit der wir uns zu befassen haben werden. Die Technik bevorzugt übrigens keineswegs so schöne Kristallbildungen, wie sie in Abb. 8 und 9 dargestellt sind. Im Gegenteil, sie hat Angst vor ihnen und sucht sie zu vermeiden, was nicht immer einfach ist.

## 5.

Nicht minder wichtig sind die physikalischen Probleme der Metallkunde. Bekanntlich sind die Metalle durch charakteristische physikalische Eigenschaften gekennzeichnet: sie haben einen metallischen Glanz, sie leiten gut die Wärme, sie sind Elektronenleiter, d. h., sie leiten die Elektrizität ohne gleichzeitige Bewegung der Materie im Gegensatz zu den Elektrolyten, in denen hierbei eine Bewegung der Ionen stattfindet, sie sind zum Teil magnetisch usw. Die meisten genannten Eigenschaften sind wiederum nicht für das metallische Atom, sondern für die Aggregationen, für das feste Metall charakteristisch. Deshalb gehören die Probleme der Leitfähigkeit oder des Ferromagnetismus durchaus zum Grenzgebiet zwischen der Metallkunde und der Physik.

Es soll hier nur eine Erscheinung dieser Gruppe vor Augen geführt werden, nämlich die Temperaturabhängigkeit des Ferromagnetismus. Bekanntlich sind die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt bei gewöhnlicher

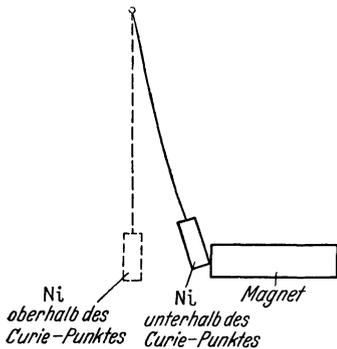


Abb. 10. Ferromagnetismus des Nickels und sein Verschwinden beim Curie-Punkt.

Temperatur ferromagnetisch, d. h., sie werden von einem Magneten stark angezogen. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht temperaturunabhängig. Bei Erhitzung oberhalb einer bestimmten Temperatur, des sog. *Curie-Punktes*, werden sie vom Magneten nicht mehr angezogen, sie haben aufgehört, ferromagnetisch zu sein. Abb. 10 veranschaulicht schematisch diesen Vorgang. Das an einem Draht hängende Stück Nickel wird vom Magneten angezogen. Es ist also ferromagnetisch. Erhitzen wir es in einer Flamme, so hört die Anziehung zwischen dem Magneten

und dem Nickel bei  $345^\circ$  auf. Bei der Abkühlung setzt die Anziehung bei der Unterschreitung derselben Temperatur wieder ein, das Nickel legt sich an den Magnet an.

Sowohl die magnetischen Eigenschaften in ihren Einzelheiten, als auch etwa die Temperatur des Curie-Punktes hängen in stärkstem Maße

von der Konstitution einer Legierung, d. h. von den Kristallarten, aus denen sie aufgebaut ist, ab, fernerhin werden die magnetischen Eigenschaften z. B. durch die Verarbeitung bei gewöhnlicher Temperatur, etwa durch Hämmern, Drahtziehen, Walzen usw., was wir alles mit dem Sammelnamen *Kaltreckung* bezeichnen, wesentlich beeinflusst. Man sieht, daß für den Ferromagnetismus zwei Betrachtungsweisen durchaus gleichberechtigt sind, nämlich die eine *physikalische*: wie entsteht der Ferromagnetismus, wie hängt er mit dem Feinbau eines Atoms zusammen, was ist er überhaupt im Sinne der heutigen physikalischen Theorie? und die zweite *metallographische*: wie hängen seine Ausbildungsformen mit den metallkundlichen Eigenschaften des Werkstoffes zusammen?

## 6.

Wir haben in dieser ersten Vorlesung gezeigt, wie mannigfaltig die von der Metallkunde behandelten Erscheinungen und Probleme sind. Wir haben gesehen, daß sie in engsten Beziehungen nicht nur zur Chemie, sondern auch zur Physik, zur Kristallographie, zur technischen Mechanik steht. Wir haben bisher die physikalische Chemie nicht erwähnt. Während die Chemie in der Hauptsache die Stoffe und ihre Reaktionen *beschreibt*, hat die physikalische Chemie in der Hauptsache zur Aufgabe, die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten dieser Reaktionen *abzuleiten*; sie ist in gewissem Sinne ein Bindeglied zwischen der Physik und der Chemie. Schon daraus ergibt sich, daß ihre Beziehungen zur Metallkunde sehr eng sind, vielleicht enger, als zu irgendeiner der bisher genannten Wissenschaften. Um das einzusehen, braucht man nur an ein typisches Problem der physikalischen Chemie, an dasjenige der Reaktionsgeschwindigkeit zu erinnern. Sobald man eine Legierung als ein chemisches System betrachtet, tritt auch dort dieses Problem sofort in seinem ganzen Umfang auf.

Die Metallkunde fußt also auf einer ganzen Reihe von eng mit ihr verwandten Wissensgebieten; man hat in ihr chemische Probleme, Probleme der Festigkeit, physikalische Probleme usw. zu behandeln. Es wäre falsch, sie lediglich als Kapitel der einen von den genannten Wissenschaften zu betrachten. Darin liegt auch die Begründung für ihre Daseinsberechtigung. Die natürliche Gruppe der metallischen Elemente hat zahlreiche hervorragende Eigenschaften verschiedenen Charakters, und es hat sich als zweckmäßig erwiesen, diese physikalischen, chemischen, mechanischen und kristallographischen Eigenschaften nicht nur für sich in den betreffenden Wissenschaften zu behandeln, sondern auch im Zusammenhang unter Berücksichtigung aller Eigenarten der stofflichen Basis, nämlich des *Metalles*: Das ist aber die Aufgabe der Metallkunde.

In den nachfolgenden Vorlesungen werden wir nun die einzelnen Probleme der Metallkunde behandeln.

## II. Aufbaulehre der Legierungen. Systeme ohne Mischkristall- und Verbindungsbildung.

### 1.

In der vorigen Vorlesung haben wir als erste Aufgabe der Metallkunde erkannt, den Aufbau der Legierungen zu erforschen. Heute wollen wir uns mit dieser Aufgabe eingehender beschäftigen. Wir haben also festzustellen, aus welchen Kristallarten eine Legierung besteht.

In der Chemie pflegt man zur Feststellung der Zusammensetzung einer Kristallart sie zu isolieren und dann zu analysieren, wie in I, S. 3 erwähnt. Diese Methode versagt in der Metallkunde in der Regel, da die chemischen Angriffsmittel, etwa eine Säure, die Legierungen meistens in einer unübersichtlichen Weise angreifen, so daß man keine Sicherheit dafür hat, daß der ungelöste Rückstand wirklich aus *einer* Kristallart besteht. Es hat dann gar keinen Zweck, den Rückstand zu analysieren. In der Tat ist man durch diese Methode der *Rückstandsanalyse* schon schweren Irrtümern verfallen, so daß sie beinahe völlig verlassen ist.

Wir müssen bei Legierungen vielmehr ganz andere Wege beschreiten. Die erste Arbeit über dieses Gebiet von G. TAMMANN vor nunmehr 37 Jahren hieß daher auch: „Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse“<sup>1)</sup>. Der Grundgedanke besteht darin, daß man die *Entstehungsbedingungen* einer Legierung erforscht. Man schmilzt also Legierungen verschiedener Zusammensetzungen ein und untersucht sie mit Hilfe der sog. *thermischen Analyse*. Aus den *Erstarrungsbedingungen* kann man dann Rückschlüsse auf die Struktur der Legierungen ziehen.

Wir wollen dieses Verfahren an dem sehr einfachen Beispiel des Zinks und der Zink-Kadmium-Legierungen zeigen. Hier vor uns steht ein Ofen, in dem in einem zylindrischen Glastiegel sich etwa 40 g flüssiges Zink befinden. Zur Vermeidung der Oxydation leiten wir über das Zink einen Wasserstoffstrom. In das flüssige Zink ist, von einem Glasschutzrohr umgeben, ein Thermoelement aus Platin und Platin-Rhodium eingeführt, mit dessen Hilfe wir die Temperatur des Zinks messen können.

Die Temperaturmessung mit Hilfe von Thermoelementen beruht bekanntlich auf der Existenz der sog. Thermokraft. Wenn wir 2 Drähte aus verschiedenen Metallen an einer Stelle miteinander verbinden, z. B. verschweißen und die Schweißstelle auf eine höhere Temperatur bringen, so entsteht zwischen den kalten Enden der beiden Drähte eine elektrische Spannung, die man Thermokraft nennt, und die mit steigender Temperaturdifferenz zwischen den heißen und kalten Enden der Drähte zu-

---

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. **37**, 303 (1903).

nimmt. Wir können die Thermokraft messen, wenn wir zwischen die beiden kalten Enden der Metalldrähte ein Millivoltmeter mit hohem Eigenwiderstand einschalten. Es ergibt sich so eine Schaltung, die in Abb. 11 wiedergegeben ist. Da die Thermokraft durch die *Temperaturdifferenz* beider Enden der Drähte bestimmt ist, empfiehlt es sich, die kalten Enden in einem Thermostaten bei einer konstanten Temperatur zu halten, etwa in einer Thermosflasche in einem Gemenge von Eis und Wasser oder auch nur in Wasser zu tauchen, dessen Temperatur man bei jeder Messung bestimmt.

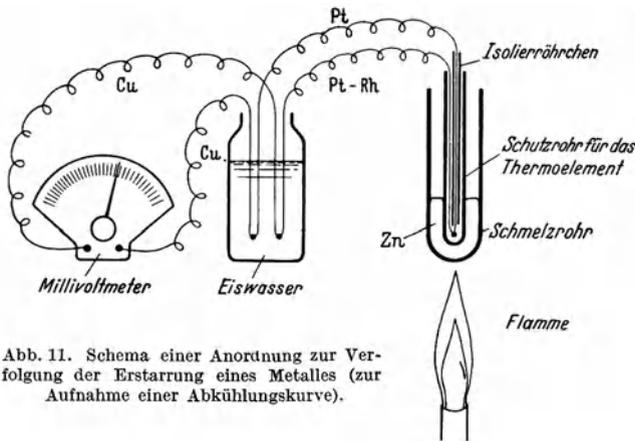


Abb. 11. Schema einer Anordnung zur Verfolgung der Erstarrung eines Metalles (zur Aufnahme einer Abkühlungskurve).

Im allgemeinen hat unser Meßinstrument eine andere Temperatur, als die kalten Enden des Thermolementes (Nullklemmen) in der Thermosflasche. Würden die beiden Zuleitungsdrähte zwischen dem Instrument und der letzteren aus verschiedenen Metallen bestehen, so würde zwischen dem Instrument und der Thermosflasche eine zusätzliche Thermokraft entstehen, die unsere Messungen fälschen würde, da wir ja nur die Thermokraft zwischen unserem Schmelzgefäß und den Nullklemmen feststellen wollen. Deshalb müssen die beiden Zuleitungsdrähte zum Millivoltmeter aus einem und demselben Metall, etwa Kupfer, bestehen, wie das auch in Abb. 11 angegeben ist.

Tabelle 2. Temperaturen des Zinks nach je 10 Sekunden.

450°	419°	419°	380°
440°	419°	419°	365°
430°	419°	419°	355°
420°	419°	415°	349°
418°	419°	400°	343°
419°			

Wir nehmen nun die Flamme unter dem Zink fort und überlassen es der Abkühlung, wobei wir in regelmäßigen Zwischenräumen, etwa alle 10 Sekunden, die Spannung und damit die Temperatur des Zinks an dem Millivoltmeter ablesen. Wir nehmen also eine *Abkühlungskurve* auf. Hierbei erhalten wir die Reihe der in Tab. 2 angeführten Werte.

Wir sehen, daß die Temperatur zunächst verhältnismäßig schnell abfällt und dann längere Zeit konstant bleibt. Das kommt daher, daß bei

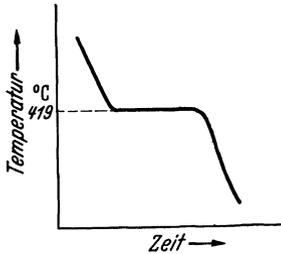


Abb. 12. Abkühlungskurve eines reinen Metalles.

Wir haben auf diese Weise eine Abkühlungskurve des Zinks erhalten. Sie zeichnet sich, wie jede solche für andere reine Metalle, dadurch

Tabelle 3.

400°	342°	290°	266°
390°	338°	280°	266°
380°	332°	270°	262°
370°	325°	266°	245°
360°	317°	266°	238°
350°	309°	266°	233°
345°	300°	266°	228°

419° das Zink erstarrt, wobei die *Kristallisationswärme* abgegeben wird. Nachdem das ganze Zink erstarrt ist, sinkt die Temperatur wieder. Den Erstarrungsvorgang können wir unmittelbar verfolgen, indem wir das Zink während der Abkühlung mit einem Stab rühren; wir stellen dann fest, daß es anfangs flüssig ist, bei 419°, dem Erstarrungspunkt, zuerst breiig und dann fest wird.

Wir können unsere Ergebnisse graphisch auftragen, indem wir auf der Abszissenachse die Zeit und auf der Ordinatenachse die Temperatur auftragen, s. Abb. 12. Sie zeichnet sich, wie jede solche für andere reine Metalle, dadurch aus, daß sie beim Schmelzpunkt des Metalles eine Strecke konstanter Temperatur, einen *Haltepunkt* aufweist, sonst aber keine Unregelmäßigkeiten zeigt, die auf eine weitere Wärmeentwicklung bei der Abkühlung hinweisen würden.

Dieses Ergebnis ist so einleuchtend, daß es keiner weiteren Erörterung bedarf. Es ist selbstverständlich, daß ein Metall,

wie jeder chemisch reine Stoff, der ohne Zersetzung schmilzt, einen bestimmten Schmelzpunkt hat, bei dem während des Schmelzens Wärme aufgenommen und bei der Erstarrung Wärme abgegeben wird. Damit

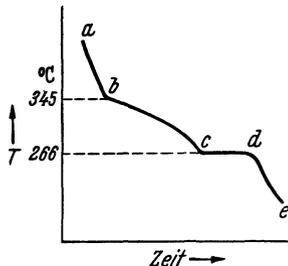


Abb. 13. Abkühlungskurve einer Legierung mit 60% Zn und 40% Cd.

muß aber auf der Abkühlungskurve ein Haltepunkt entstehen, wie wir ihn erhalten haben. Einen entsprechenden Haltepunkt erhalten wir übrigens auch auf der Erhitzungskurve, wenn wir die Probe wieder aufheizen, der dadurch bedingt ist, daß das Metall beim Schmelzen die latente *Schmelzwärme* aufnimmt.

Nun setzen wir in den Ofen an Stelle des reinen Zinks ein Gemenge von 60% Zink und von 40% Kadmium ein. Wir arbeiten genau, wie das vorige Mal und bringen das Gemenge unter Wasserstoff zum Schmelzen. Wir nehmen wieder eine Abkühlungskurve auf und erhalten hierbei folgendes Ergebnis (Tab. 3 und Abb. 13).

Wie wir sehen, ist das Bild jetzt ein wesentlich anderes. Bei  $345^\circ$  tritt eine Verzögerung der Abkühlung auf, ein Beweis dafür, daß hierbei in der Schmelze Wärme frei wird. Das ist auf den Beginn der Erstarrung zurückzuführen. Die Temperatur bleibt nun aber nicht etwa konstant, wie beim reinen Metall, sondern sie sinkt, wenn auch verlangsamt, weiter: Die Legierung erstarrt nicht bei konstanter Temperatur, sondern in einem *Temperaturintervall bc*. Dieses Intervall findet seinen Abschluß durch einen Haltepunkt *cd*, in dem die Erstarrung der Legierung zu Ende geht.

2.

In Abb. 14 a sind die Abkühlungskurven von Zink-Kadmium-Legierungen verschiedener Konzentrationen aufgetragen worden. Tragen wir die Temperaturen der auf ihnen auftretenden Knick- und Halte-

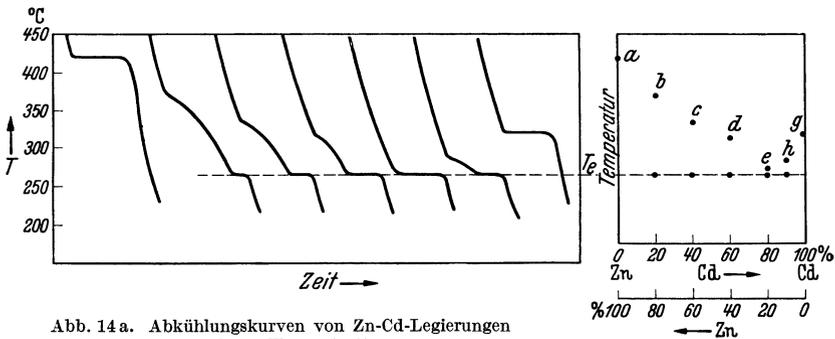


Abb. 14 a. Abkühlungskurven von Zn-Cd-Legierungen verschiedener Konzentrationen.

Abb. 14 b. Konstruktion eines Zustandsdiagrammes auf Grund der Abb. 14 a.

punkte in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so erhalten wir ein Diagramm wie Abb. 14 b.

Als Abszisse tragen wir Gehalte einer Legierung an Cd, z. B. in % auf. Links beim Punkt Zn enthält die Legierung noch gar kein Kadmium, rechts bei Cd besteht sie nur aus reinem Kadmium. Da der Zinkgehalt die Differenz bis 100 ausmacht, sind in demselben Diagramm die Zinkgehalte in % von *rechts nach links* aufgetragen; sie sind durch die untere Zahlenreihe angegeben.

In einem solchen Diagramm können wir also sehr bequem die Legierungen aller Zusammensetzungen unterbringen und für jeden Punkt der Abszissenachse sofort die Zusammensetzung der Legierung angeben. Als Ordinaten tragen wir die Temperaturen auf, und verzeichnen diejenigen, bei denen auf einer Abkühlungskurve Knick- und Haltepunkte auftreten, welche also eine Wärmeentwicklung anzeigen. Für das reine Zink erhalten wir so nur einen *Erstarrungspunkt a* bei  $419^\circ$ . Die Ergebnisse der Abkühlungskurven Abb. 14 a sind in diesem Diagramm durch Punkte eingetragen worden. Für die meisten Legierungen sind es 2 Punkte, der erste

entsprechend der Verzögerung wie  $b$  und der zweite entsprechend dem Haltepunkt wie  $cd$  in Abb. 13.

Wie sind diese Erscheinungen zu deuten? Zur Beantwortung dieser Frage überlegen wir uns, wie der Erstarrungsverlauf in den Legierungen sein muß, die im festen Zustande aus einem Gemenge der Kristalle beider reinen Metalle bestehen, wie das bei Zink und Kadmium tatsächlich annähernd der Fall ist. Die Verhältnisse sind hier durchaus ähnlich denjenigen in einer Lösung von Kochsalz in Wasser.

Wir wissen, daß durch Zusatz von Kochsalz zum reinen Wasser der Schmelzpunkt des Eises erniedrigt wird. Sonst würde man ja bei Frost nicht Salz in die Weichen streuen. Wenn die Gehalte an Kochsalz nicht zu hoch sind, kristallisiert aus der Lösung bei der Abkühlung das reine Eis aus.

Durch Zusatz von Kadmium wird nun die Erstarrungstemperatur des Zinks herabgesetzt, genau wie die Erstarrungstemperatur des Wassers durch Zusatz von Kochsalz erniedrigt wird, und zwar mit zunehmendem Gehalt an Kadmium in zunehmendem Maße.

Dieses Ergebnis ist durchaus verständlich. Der Schmelzpunkt ist als diejenige Temperatur definiert, bei der die Kristalle eines Stoffes im Gleichgewicht mit seiner Schmelze sind. Ihre Mengen nehmen im Gleichgewichtszustande weder zu, noch ab. Das heißt, daß an einer Kristalloberfläche pro Zeiteinheit genau ebenso viele Atome vom Kristall „abschmelzen“, wie umgekehrt durch Aufprallen aus der Schmelze in den Kristall eingebaut werden. Enthält nun die Schmelze außer dem reinen Stoff einen Zusatz, der an der Kristallisation nicht teilnimmt, so muß die Zahl der auf den Kristall aus der Schmelze aufprallenden Atome des Hauptbestandteils geringer werden, während die Zahl der „schmelzenden“ Atome dieselbe bleibt. Das Gleichgewicht ist also gestört, und kann nur wieder hergestellt werden, wenn die Temperatur, also auch die Zahl der pro Zeiteinheit „schmelzenden“ Atome erniedrigt wird. Diese Überlegung muß ohne jede Einschränkung gelten, und es besteht deshalb ausnahmslos die allgemeine Regel:

Wenn aus einer Schmelze der reine Bestandteil auskristallisiert, wird der Beginn seiner Erstarrung durch Zusatz eines zweiten Stoffes, der sich in der Schmelze löst, erniedrigt. In verdünnten Schmelzen, die den verdünnten Lösungen durchaus analog sind, ist die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur (analog der Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen) proportional dem Gehalt der Schmelze an dem zweiten Bestandteil (analog der Konzentration der Lösung).

Auf Grund dieser Betrachtungen sind wir berechtigt, die experimentell gefundenen Punkte der Abb. 14 b miteinander durch kontinuierliche Kurven zu verbinden und erhalten so das Diagramm Abb. 15.  $a f$  ist die Kurve des Beginnes der Kristallisation des Zinks,  $g f$  diejenige des Beginns der Kristallisation des Kadmiums.

Wie wird nun die Erstarrung in solchen Legierungen fortschreiten? Indem sich etwa aus der Legierung mit 20% Cd entsprechend dem Punkte *b* das Zink auszuschleiden beginnt, reichert sich die flüssige Legierung an Kadmium an. Dadurch wird aber die Ausscheidungstemperatur des Zinks erniedrigt. Die Erstarrung einer Legierung, aus der sich zuerst Zink ausscheidet, wird also so verlaufen, daß die Kristallisationstemperatur ständig sinkt, während zugleich die Zusammensetzung der flüssigen Restschmelze immer mehr an Zink verarmt und sich an Kadmium anreichert. Dieser Vorgang entspricht dem Teil *b c* der Abkühlungskurve Abb. 13.

Wenn die Schmelze sich aber immer mehr an Kadmium anreichert, wird zuletzt eine Konzentration erreicht werden, bei der sie nicht nur an Zink, sondern auch an Kadmium gesättigt ist. Bei weiterer Wärmeentziehung müssen nun beide Metalle gleichzeitig kristallisieren. Es ist sehr leicht einzusehen, daß diese doppelte Kristallisation bei konstanter Temperatur erfolgen muß. Genau so, wie für die Kristallisation des Zinks aus zinkreichen Schmelzen die Kurve *af*, erhalten wir für die Kristallisation des Kadmiums aus kadmiumreichen Schmelzen nämlich die Kurve *gf*. Die an beiden Metallen zugleich gesättigte Schmelze muß zugleich auf beiden Kurven liegen; ihr entspricht also der Schnittpunkt der Sättigungskurven des Zinks *abcdef* und des Kadmiums *fg* (Abb. 15). Man sieht, daß eine Legierung nur in einem einzigen Punkt *f*, also auch nur bei einer *einzigsten Temperatur* an beiden Metallen zugleich gesättigt sein kann.

Die Kristallisation geht also in der Weise zu Ende, daß aus der Schmelze *f* gleichzeitig Zink und Kadmium kristallisieren, während die Zusammensetzung der Schmelze konstant bleibt. Das ist möglich, da ihre Zusammensetzung ja zwischen den Zusammensetzungen der beiden sich ausscheidenden Kristalle liegt, und diese sich in den entsprechenden Mengen ausscheiden.

Diesem Vorgang entspricht der *Haltepunkt cd* auf der Abkühlungskurve Abb. 13, der somit das Ende der Kristallisation angibt.

Die betrachtete Legierung erstarrt also in einem Temperaturintervall, und es hat, streng genommen, keinen Sinn, von ihrer Erstarrungstemperatur schlechthin zu sprechen, man muß vielmehr die Temperaturen des *Beginnes* und des *Endes* der Kristallisation unterscheiden, wie das im weiteren immer geschehen soll.

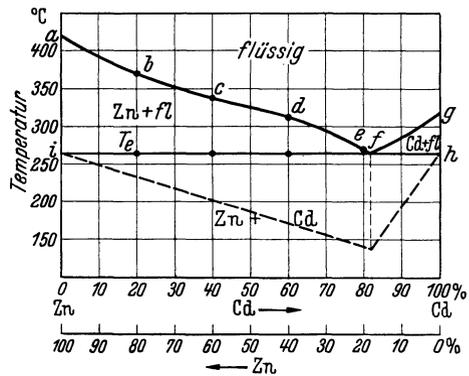


Abb. 15.  
Zustandsdiagramm der Zn-Cd-Legierungen.

Wir sehen, daß die Restschmelze *aller* Legierungen zuletzt dieselbe Zusammensetzung *f* haben muß, da das die einzige Schmelze ist, die zugleich mit den beiden Kristallarten im Gleichgewicht ist. Wir sehen daraus aber auch, daß der Haltepunkt beim Ende der Kristallisation bei Legierungen aller Zusammensetzungen bei einer und derselben Temperatur liegen muß. Für die Temperatur des Endes der Kristallisation, bei der also die Abscheidung des zweiten Metalles beginnt, erhalten wir im Zustandsdiagramm die zur Abszisse parallele Gerade *ifh*. Unterhalb dieser Geraden sind die Legierungen völlig erstarrt, es sind also keine mit der Erstarrung verbundenen thermischen Effekte mehr zu erwarten.

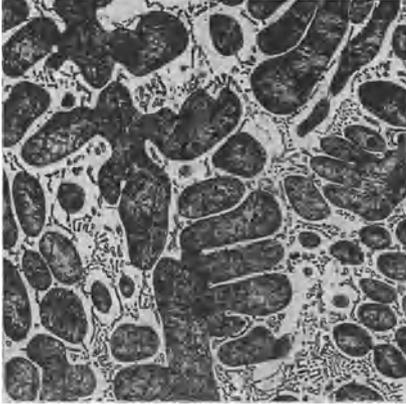


Abb. 16. Struktur einer Legierung mit 60% Zn, 40% Cd. Zink primär. Vergr. 250×.

Wir können nunmehr die Zustände angeben, in dem sich die Zink-Kadmium-Legierungen innerhalb der einzelnen Gebiete des Zustandsdiagrammes befinden. Oberhalb der Kurve *afg* sind sie flüssig, im Gebiet *afi* bestehen sie aus einem Gemenge von Zinkkristallen und Restschmelze

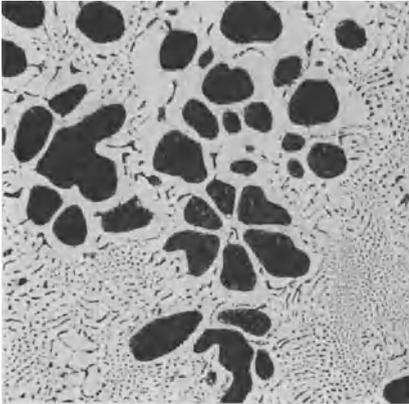


Abb. 17 a. 40% Zn, 60% Cd. Zink primär. Vergr. 250×.

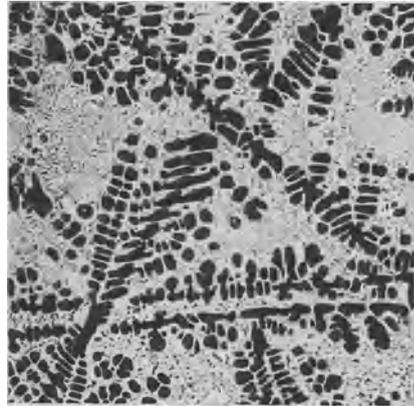


Abb. 17 b. 40% Zn, 60% Cd. Zink primär. Vergr. 55×.

(beide in wechselnden Mengen, letztere auch in wechselnden Zusammensetzungen), im Gebiet *gfh* aus Kadmiumkristallen und Restschmelze, und unterhalb der Geraden *ifh* nur aus Kristallen von Zink und von

Kadmium. Die einzelnen Felder in Abb. 15 sind, wie das allgemein üblich ist, entsprechend bezeichnet.

Wir haben damit das *Zustandsdiagramm* der Zink-Kadmium-Legierungen aufgestellt. Es gibt für jede Konzentration und für jede Temperatur an, aus welchen Kristallarten sie bestehen. Die Kurven des Zustandsdiagrammes sind die Grenzen, längs derer neue Kristallarten auftreten oder verschwinden. Aus dem Befund, daß die Erstarrung aller Legierungen bei der Temperatur  $T_e$  ihren Abschluß findet, wie man das an den Abkühlungskurven verschiedener Konzentrationen in Abb. 14 a sieht, schließen wir, daß die Legierungen im festen Zustande in der Tat Gemenge von Zink- und von Kadmium-Kristallen darstellen.

### 3.

Wir können diese Schlußfolgerung auf zwei Wegen prüfen. Erstens geschieht das durch mikroskopische Untersuchung der Legierungen im Schliffbild. Um die Metalle optisch prüfen zu können, muß man in der Regel zunächst eine einwandfrei glatte, spiegelnde Oberfläche herstellen. Das geschieht durch Schleifen und durch Polieren. Der so hergestellte Schliff wird, wie schon auf S. 4 geschildert, geätzt. Einige Schliffe von Zink-Kadmium-Legierungen sind in den Abb. 16—19 wiedergegeben. Wir sehen, daß in den Legierungen, in denen sich auf Grund des Zustandsdiagrammes entsprechend ihren Konzentrationen Zink primär ausscheiden muß, sich größere Kristallite vorfinden, und zwar mit steigendem Kadmium-Gehalt in sinkender Menge. Sie sind durch das Ätzmittel (1proz. alk.  $\text{HNO}_3$ ) dunkel gefärbt. Es handelt sich hier um Zink-Kristalle, die sich aus der Schmelze als erste, also wie wir es nennen *primär* ausgeschieden haben. Dazwischen findet man eine zweite Struktur, die sich bei stärkerer Vergrößerung deutlicher als

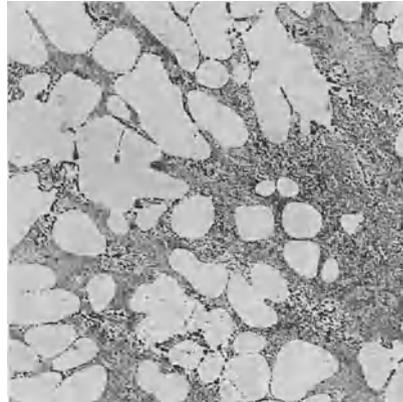


Abb. 18. 10% Zn, 90% Cd. Kadmium primär. Vergr. 250 $\times$ .

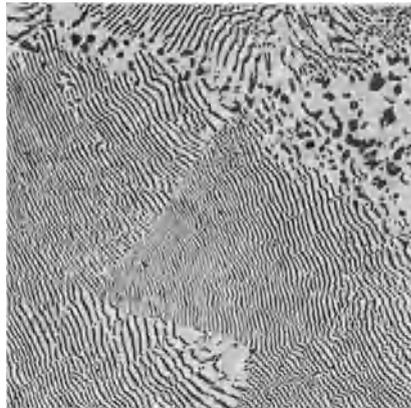


Abb. 19. 18% Zn, 82% Cd. Eutektische Struktur. Vergr. 420 $\times$ .

ein feines lamellares Gemenge zweier Kristallarten herausstellt (Abb. 19). Es ist verständlich, daß, solange die Schmelze nur an einem Stoff gesättigt ist, dieser Stoff mit sinkender Temperatur sich verhältnismäßig ungestört in größeren primären Kristallen ausscheiden kann. Sobald dahingegen sich 2 Kristallarten gleichzeitig ausscheiden, stören sie sich gegenseitig in ihrer Ausbildung, und es entsteht ein Gefüge der Art der Abb. 19. Es ist charakteristisch für alle Fälle, in denen sich aus der Schmelze zugleich 2 Kristallarten bei konstanter Temperatur ausscheiden und wird *eutektisches Gefüge* oder *Eutektikum* genannt. Dementsprechend heißt Punkt  $f$  des Zustandsdiagrammes, Abb. 15, der eutektische Punkt.  $ih$  ist die *eutektische Horizontale*.

Bei höheren Cd-Gehalten rechts von  $f$  besteht das Gefüge aus primären Cd-Kristallen, umgeben vom Eutektikum, vgl. Abb. 18.

Wir wollen hier nicht darauf eingehen, daß man heute in der Lage ist, eine noch feinere Prüfung der Konstitution einer Legierung mit Hilfe der Röntgenstrahlen durchzuführen (vgl. S. 86—87). Auf Grund des Zustandsdiagrammes muß man in allen Legierungen nämlich die Raumgitter des Kadmiums und des Zinks finden und keine anderen.

Die genauere Analyse der Abkühlungskurven ergibt indessen zweitens noch eine andere Prüfung des Zustandsdiagrammes. Hierzu überlegen wir uns, wie groß die Mengen des Eutektikums bei verschiedenen Konzentrationen sein werden. Im Punkte  $f$  (Abb. 15) wird die ganze Legierung aus dem Eutektikum bestehen, bei den reinen Metallen wird seine Menge Null sein. Dazwischen nimmt seine Menge linear zu. Um das zu zeigen, betrachten wir die Legierung mit  $C\%$  Cd. Das Eutektikum enthält  $F\%$  Cd. Wenn wir den Anteil des Eutektikums in der Legierung mit  $X$  bezeichnen, erhalten wir deshalb die Gleichung

$$C = XF; \quad X = \frac{C}{F},$$

da ja das ganze Kadmium sich im Eutektikum befindet. Da die Zusammensetzung des Eutektikums  $F$  konstant ist, sehen wir, daß die Menge des Eutektikums  $X$  proportional dem Kadmiumgehalt  $C$  wächst, solange die primären Kristalle aus Zink bestehen.

Bei  $F$  kristallisiert die ganze Legierung eutektisch; der Anteil des Eutektikums nimmt dann weiter bis zum reinen Kadmium linear bis auf Null ab.

Die bei der Kristallisation einer Kristallart entwickelte Wärmemenge ist ihrer Menge proportional; dasselbe gilt für die Länge der horizontalen Strecke des Haltepunktes auf einer Abkühlungskurve. Deshalb müssen die *eutektischen Haltezeiten* vom reinen Zink bis zur eutektischen Konzentration linear bis zu einem Maximum zunehmen, um dann wieder linear bis zum reinen Kadmium auf Null zu sinken. Wir tragen sie

von der eutektischen Horizontalen in Abb. 15 nach unten auf. Infolge verschiedener Störungen sind sie nicht genau proportional den Mengen des kristallisierenden Eutektikums, nehmen mit seiner Menge aber gleichmäßig zu. Dieser Verlauf der eutektischen Haltezeiten ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des von uns aufgestellten Zustandsdiagramms, während ein unregelmäßiger Verlauf der Haltezeiten auf Komplikationen hinweisen würde, auf die wir später bei der Besprechung anderer Zustandsdiagramme noch zurückkommen werden. Es könnte in einem solchen Falle z. B. sein, daß wir die primären Kristalle irrtümlich für Zink gehalten haben, und daß es sich in Wirklichkeit um eine andere Kristallart einer Verbindung zwischen Kadmium und Zink handelt.

Bei schwierigeren Konstitutionsuntersuchungen ist eine gegenseitige Kontrolle der Befunde nach verschiedenen Methoden unbedingt erforderlich und bewahrt auch noch nicht immer mit Sicherheit vor Irrtümern. Ja, es gibt Zustandsdiagramme von binären Legierungen, die sich in einer ständigen „Gärung“ befinden, indem sie immer wieder Gegenstand der Untersuchung sind und die Befunde sich dabei immer wieder ergänzen und ändern, ohne daß bisher eine eindeutige und sichere Klärung des Zustandsdiagrammes möglich gewesen wäre.

Wir haben unsere Erörterungen mit einer Erwähnung der wässerigen Kochsalzlösungen begonnen. Es ist selbstverständlich, daß sie sich nicht nur auf metallische Systeme beziehen, sondern für alle Systeme aus 2 Bestandteilen gelten, die zur Kristallisation gelangen, seien es wässrige Lösungen, Mischungen von Salzen oder etwa von organischen Stoffen. Die Kristallisation aller dieser binären Mischungen muß an Hand eines Konstitutionsdiagramms auf der Basis der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten erörtert werden. Diese Lehre hat deshalb grundlegende Bedeutung auf verschiedenen Gebieten der Chemie, von denen wir nur das Problem der ozeanischen Salzablagerungen, das von VAN'T HOFF systematisch studiert worden ist, und das damit zusammenhängende technische Problem der Gewinnung von Salzen aus gemischten Lösungen, die in den Kalifabriken erfolgt, erwähnen.

#### 4.

Wir wollen nun an einigen Beispielen zeigen, daß es sich bei dem betrachteten einfachsten Konstitutionsfall einer Legierung, die im festen Zustand aus einem mechanischen Gemenge der beiden Bestandteile aufgebaut ist und, wie man sagt, ein einfaches *eutektisches System* bildet, nicht um einen wirklichkeitsfremden theoretischen Fall handelt, sondern daß viele und zum Teil auch wichtige binäre Legierungen so aufgebaut sind. In Tab. 4 sind die Metallpaare einer solchen Konstitution aufgeführt, wobei neben den Schmelzpunkten der Metalle und der Tempe-

Tabelle 4. Verzeichnis der binären eutektischen Systeme.

System	Schmelzpunkt der Komponenten		Zusammensetzung und Schmelzpunkt des Eutektikums	
Ag-Bi	Ag: 960°	Bi: 271°	97,5% Bi	262°
Ag-Cu	Ag: 960°	Cu: 1083°	28,5% Cu	779°
Ag-Ge	Ag: 960°	Ge: 958°	19,0% Ge	650°
Ag-Pb	Ag: 960°	Pb: 327°	97,5% Pb	304°
Al-Be	Al: 660°	Be: 1282°	1,4% Be	644°
Al-Ge	Al: 660°	Ge: 958°	55,0% Ge	423°
Al-Sn	Al: 660°	Sn: 232°	99,5% Sn	229°
Al-Si	Al: 660°	Si: 1414°	12% Si	577°
Au-Si	Au: 1063°	Si: 1414°	6,0% Si	370°
Bi-Cd	Bi: 271°	Cd: 321°	40,0% Cd	144°
Bi-Cu	Bi: 271°	Cu: 1083°	0,2% Cu	270,3°
Bi-Pb	Bi: 271°	Pb: 327°	43,5% Pb	125°
Bi-Sn	Bi: 271°	Sn: 232°	42% Sn	139°
Cd-Pb	Cd: 321°	Pb: 327°	82,5% Pb	248°
Cd-Sn	Cd: 321°	Sn: 232°	67,75% Sn	177°
Cd-Zn	Cd: 321°	Zn: 419,4°	17,4% Zn	266°
Pb-Sb	Pb: 327°	Sb: 630,5°	13,0% Sb	247°
Pb-Sn	Pb: 327°	Sn: 232°	61,9% Sn	183,3°
Sn-Zn	Sn: 232°	Zn: 419,4°	9,0% Zn	199°

ratur des eutektischen Punktes auch seine Zusammensetzung angegeben ist. Damit ist ein solches System in der Hauptsache charakterisiert<sup>1</sup>.

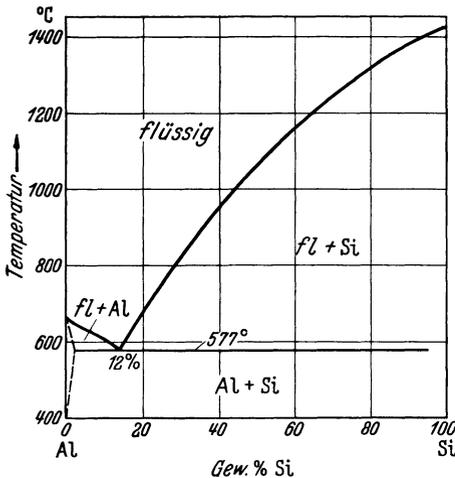


Abb. 20. Zustandsdiagramm der Aluminium-Silizium-Legierungen.

Man sieht, daß tatsächlich zahlreiche Legierungen als mechanische Gemenge der Bestandteile eutektisch kristallisieren. Von diesen wollen wir nur wenige betrachten. Abb. 20 zeigt das Zustandsdiagramm der Aluminium-Silizium-Legierungen; die eutektische Legierung mit etwa 12% Si ist die wichtigste Gußlegierung des Aluminiums: das *Silumin*. Abb. 21 zeigt die Struktur dieses Eutektikums, wenn es ohne Vorsichtsmaßnahmen hergestellt worden ist. Man sieht in einer hellen Masse gezackte, ziemlich grobe Einschlüsse. Die

<sup>1</sup> Die angeführten Systeme kristallisieren nur annähernd in der reinen Form des mechanischen Gemenges, da sich bei der Kristallisation nicht die ganz reinen Komponenten ausscheiden, sondern diese geringe Mengen zweiten Bestandteiles im Mischkristall aufnehmen. Hierdurch verschieben sich die Verhältnisse bei den angeführten Systemen nur unwesentlich. Vgl. Vorl. IV.

helle Masse ist das seiner Menge nach im Eutektikum überwiegende Aluminium, die Einschlüsse Siliziumkristalle. Eine Legierung dieser Struktur hat ungünstige technische Eigenschaften, ihre Festigkeit beträgt kaum  $14 \text{ kg/mm}^2$ , ihre Bruchdehnung nur  $1\text{--}3\%$ <sup>1</sup>. Um ihre Struktur zu verfeinern, muß man einen Kunstgriff anwenden, der darin besteht, daß man zur Schmelze einige Hundertstel Prozent metallisches Natrium zusetzt. Der Erfolg einer solchen Maßnahme ist in Abb. 22 zu sehen. Das eutektische Gefüge ist außerordentlich feinkörnig geworden, hat aber allerdings, wie die Beobachtung bei einer stärkeren Vergrößerung ergibt, sonst seinen Charakter behalten. Man sieht hier ferner primäre Kristalle des Aluminiums (hell) in geringer Menge, durch Zusatz von Natrium scheint sich die Zusammensetzung des Eutektikums etwas geändert zu haben. Die Festigkeit des Silumins beträgt jetzt bis  $20 \text{ kg/mm}^2$ , seine Bruchdehnung  $4\text{--}8\%$ . Die Ursache der Wirkung der Behandlung mit Natrium, die man als *Veredelung des Silumins* bezeichnet, ist nicht mit Sicherheit erkannt. Es scheint, daß das Natrium eine Unterkühlung bei der Kristallisation bewirkt, infolge deren die mit Verspätung einsetzende Kristallisation sehr schnell verläuft und zu einem feinen Gefüge führt.



Abb. 21. Aluminium-Silizium-Eutektikum, nicht veredelt. Vergr.  $70\times$ . (Aus G. SACHS, Praktische Metallkunde.)



Abb. 22. Aluminium-Silizium-Eutektikum, veredelt, mit primären Aluminium-Kristallen. Vergr.  $70\times$ . (Aus G. SACHS, Praktische Metallkunde.)

Als zweites Beispiel betrachten wir die Legierungen einiger leicht schmelzenden Metalle, insbesondere die des Wismuts. Es fällt auf, daß z. B. die Legierungen Wismut-Kadmium, Wismut-Blei und Wismut-Zinn niedrig schmelzende Eutektika bilden. Diese Legierungen stellen demnach auch die Basis für

<sup>1</sup> Hinsichtlich der Definition dieser Größen siehe I, S. 9.

die sog. Woodsche Legierung dar, in der durch weitere Zusätze die Kristallisationstemperatur des Eutektikums noch weiter herabgesetzt ist.

Die Legierungen des Bleis mit Antimon sind die Grundlage des Letternmetalles. Die ziemlich niedrige Schmelztemperatur des Eutektikums bei  $247^\circ$  bewirkt die erforderliche gute Gießbarkeit des Letternmetalles, während der Antimon Gehalt andererseits die Härte wesentlich erhöht.

In den meisten anderen Fällen ist die technische Bedeutung der Legierungen dieser Gruppe allerdings gering, was auch verständlich ist,

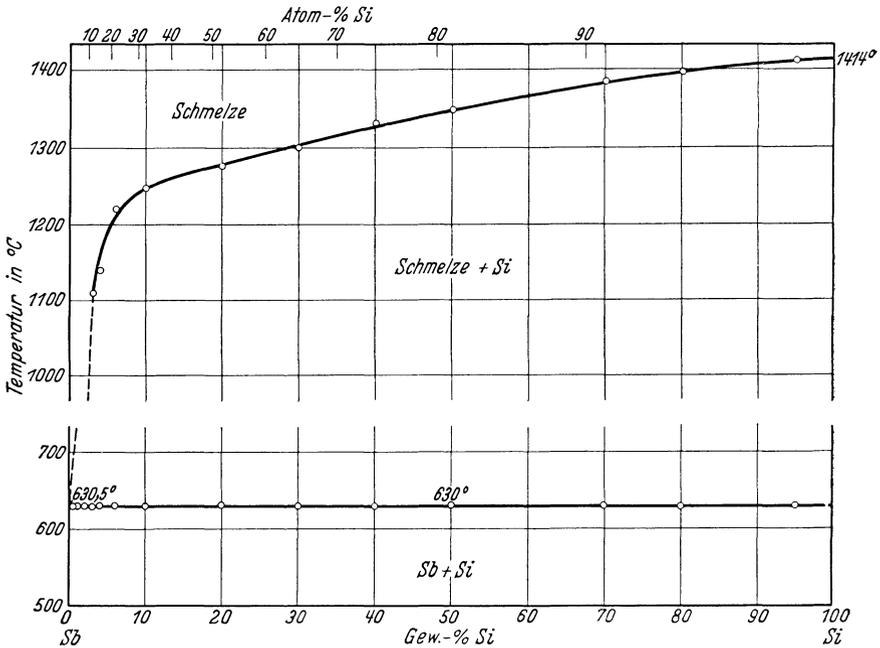


Abb. 23. Zustandsdiagramm der Antimon-Silizium-Legierungen. (Aus M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen.)

wenn man bedenkt, daß die Beeinflussung der Eigenschaften eines Metalles durch ein zweites nur gering sein kann, wenn in der Legierung das erste Metall nach wie vor in reiner Form, nur durchsetzt mit Kristalliten des Zusatzes vorliegt. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang z. B. die Legierungen des Aluminiums mit Beryllium. Als das Beryllium etwa im Jahre 1926 in größeren Mengen hergestellt wurde, hoffte man, in ihm einen besonders nützlichen härtenden Zusatz zu Aluminium gefunden zu haben. Der Nachweis jedoch, daß es mit Aluminium einfach im festen Zustande ein mechanisches Gemenge bildet, hat diese Hoffnungen mit einem Male zerschlagen.

Wie man aus der Tab. 4 sieht, ist die Konzentrationslage des Eutektikums bei den verschiedenen Legierungen außerordentlich verschieden. Ja, es kommt vor, daß es praktisch bei der Konzentration eines reinen Metalles liegt, wie z. B. bei Al-Hg, oder Cu-Li, oder Sb-Si. Das ist ein Grenzfall, der theoretisch nur annähernd realisiert sein kann. Die erste Wirkung des Zusatzes eines zweiten Metalles muß immer in der Erniedrigung des Schmelzpunktes des ersten liegen, und im Falle eines mechanischen Gemenges muß auch zunächst noch das erste Metall aus der Schmelze kristallisieren. In diesem Falle wird jedoch bereits bei sehr geringen Konzentrationen des Zusatzes die Sättigung der Schmelze an ihm erreicht. Man erhält auf diese Weise für das Beispiel der Antimon-Silizium-Legierungen das Zustandsdiagramm Abb. 23.

### III. Aufbaulehre der Legierungen. Verbindungsbildung.

#### 1.

In der vorigen Vorlesung haben wir das Zustandsdiagramm für den einfachsten Fall der Konstitution im Kristallzustand, nämlich für das mechanische Gemenge zweier Bestandteile, abgeleitet. Heute wollen wir uns mit der Bildung von Verbindungen zwischen den Metallen befassen.

Die beiden Metalle  $A$  und  $B$  mögen eine Verbindung  $A_m B_n$ , die wir im folgenden mit  $V$  bezeichnen, miteinander bilden, die ohne Zersetzung schmilzt, wobei also eine Schmelze derselben Zusammensetzung entsteht. Eine solche Verbindung muß bei konstanter Temperatur schmelzen bzw. erstarren. Da die Zusammensetzung der Schmelze nämlich dieselbe ist, wie die der Kristalle der Verbindung, ändert sich die erstere auch nicht während der ganzen Dauer der Erstarrung oder des Schmelzvorganges, und es besteht nicht die geringste Veranlassung dafür, daß die letzten Anteile der Legierung etwa bei höherer Temperatur schmelzen sollten, als die ersten. In dieser Beziehung verhält sich also eine solche Verbindung wie ein reines Metall.

Wir können nun sofort zeigen, daß die Temperatur des Beginnes der Kristallisation der Verbindung durch Zusatz des Überschusses eines der Bestandteile sinken muß. Wir nehmen an, daß sie sich etwa durch Zusatz von  $B$  umgekehrt erhöht, wie das in Abb. 24 angedeutet ist; eine Schmelze  $X$  muß bei Erreichung des Punktes  $a$  anfangen zu kristallisieren, d. h. mit Kristallen von  $V$  bei derselben Temperatur im Punkte  $b$  im Gleichgewicht sein. Das ist aber unmöglich, da  $b$  oberhalb des Schmelzpunktes der Verbindung liegt. Folglich muß die Temperatur des Beginnes der Erstarrung durch Zusatz des Über-

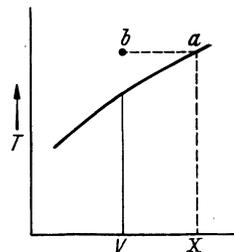


Abb. 24. Zur Beeinflussung der Schmelztemperatur einer Verbindung durch Zusätze.

schusses beider Komponenten sinken; der Verbindung entspricht im Zustandsdiagramm ein Maximum der Schmelzkurve.

Wir bemerken, daß wir mit Hilfe dieser formalen Überlegung auch beweisen können, daß der Schmelzpunkt eines reinen Metalles durch Zusatz eines zweiten erniedrigt wird, falls aus der Schmelze nach wie vor das reine Metall kristallisiert, statt, wie in der vorhergehenden Vorlesung geschehen, hierfür eine anschauliche atomistische Betrachtung anzustellen.

Vom Schmelzpunkt  $m$  der Verbindung ausgehend, liegen links und rechts somit zwei nach unten verlaufende Kurven (Abb. 25), von denen die eine  $ml$  die Temperaturen und Zusammensetzungen der an  $A$

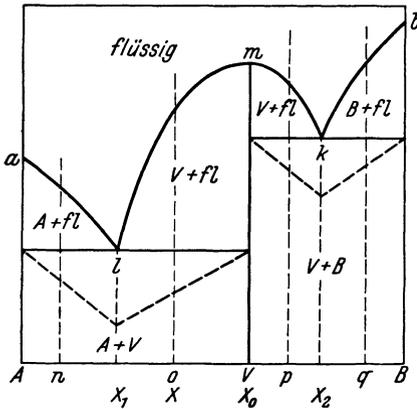


Abb. 25. Schema eines Zustandsdiagrammes mit einer in einem Maximum schmelzenden Verbindung.

reicheren Schmelzen und die andere  $mk$  die Temperaturen und Zusammensetzungen der an  $B$  reicheren Schmelzen angibt, aus denen die Kristallisation von  $V$  erfolgt, die also gerade an dieser Verbindung gesättigt sind.

Die Verhältnisse liegen hier durchaus ähnlich den in der vorhergehenden Vorlesung besprochenen bei der Erstarrung eines Gemenges der beiden Bestandteile. In diesem Falle übernimmt die Kristallart  $V$  die Rolle eines solchen Bestandteiles. Während sie sich aus der Schmelze etwa von der Zusammensetzung  $o$  (Abb. 25) abscheidet, reichert sich diese immer mehr an  $A$  an, bis sie schließlich bei Erreichung des Punktes  $l$  die Sättigungskurve von  $A$  schneidet, d. h. an  $V$  und  $A$  gleichzeitig gesättigt ist. Es muß nunmehr die Kristallisation von  $A$  und von  $V$  gleichzeitig stattfinden, und zwar scheiden sich diese beiden Kristallarten in solchen Mengen ab, daß die Schmelze  $l$  ihre Zusammensetzung behält, bis die Kristallisation zu Ende ist. Es handelt sich hier also, wie in der vorhergehenden Vorlesung, um eine *eutektische Kristallisation* mit dem einzigen Unterschied, daß die Bestandteile des Eutektikums nicht die beiden Metalle, sondern das eine Metall  $A$  und die Verbindung  $V$  sind. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Schmelzen, die mehr an  $B$  enthalten, als die Verbindung  $V$ . Während der Kristallisation von  $V$  längs der Kurve  $mk$  reichert sich die Schmelze immer mehr an  $B$  an, bis sie auch an dieser Komponente gesättigt ist. Im Schnittpunkt  $k$  mit der Kurve des Beginnes der Kristallisation des Bestandteiles  $B$  findet nun eine eutektische Kristallisation statt, bei der  $V$  und  $B$  gleich-

zeitig kristallisieren. Aus den  $A$ -reichsten Schmelzen kristallisiert primär die Komponente  $A$  und aus den  $B$ -reichsten die Komponente  $B$ .

Unser Zustandsdiagramm ist jetzt vollständig, und wir können auch die Felder bezeichnen, wie das in Abb. 25 geschehen ist. Eine nähere Erörterung ist nicht notwendig. Wir sehen, daß das gesamte Zustandsdiagramm durch die Kristallart  $V$  einfach in zwei Teile gespalten wird, in deren jedem die Kristallisation nach dem in der vorigen Vorlesung erörterten Schema stattfindet.

Die diesem Zustandsdiagramm entsprechenden Abkühlungskurven für verschiedene in Abb. 25 angegebene Zusammensetzungen sind in Abb. 26 dargestellt. Auf den geätzten Schliften sieht man im Konzentrationsgebiet  $al$  primäre Kristalle von  $A$ , zwischen  $l$  und  $k$  primäre Kristalle von  $V$  und im Gebiet  $kb$  primäre Kristalle von  $B$ , in allen Fällen von eutektischen Strukturen umgeben.

## 2.

Wie können wir nun die Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  ohne Hilfe der Analyse feststellen?

a) Hierzu können wir erstens aus den Abkühlungskurven die

Konzentrationslage des Maximums  $m$  bestimmen. Diese Bestimmung ist jedoch vielfach sehr unsicher, da das Maximum häufig sehr flach und die Temperaturmessung bei den hohen Temperaturen nicht sehr genau ist.

b) Wir bedienen uns zweitens der eutektischen Haltezeiten, wie sie in der vorigen Vorlesung für ein mechanisches Gemenge abgeleitet worden sind, und wie sie jetzt für beide Teile des Diagrammes  $alm$  und  $mbk$  in Abb. 25 gelten. Die Zeitdauer der eutektischen Haltepunkte ist an den eutektischen Horizontalen nach unten aufgetragen. Die Haltezeiten bei den reinen Eutektika  $l$  und  $k$  brauchen untereinander nicht gleich zu sein, da die Wärmetönung bei der Kristallisation der Verbindung und der beiden Metalle ja verschieden sein kann. Die Verhältnisse unterscheiden sich hier wiederum nicht von denjenigen bei einer mechanischen Mischung beider Bestandteile, und die eutektischen Haltezeiten ändern sich, wie man sieht, mit der Konzentration linear.

Trotzdem diese Beziehung anschaulich beinahe selbstverständlich ist, wollen wir die Gelegenheit benutzen, um eine sehr wichtige Regel allgemein abzuleiten, die bei der Handhabung der Zustandsdiagramme ständig angewendet wird.

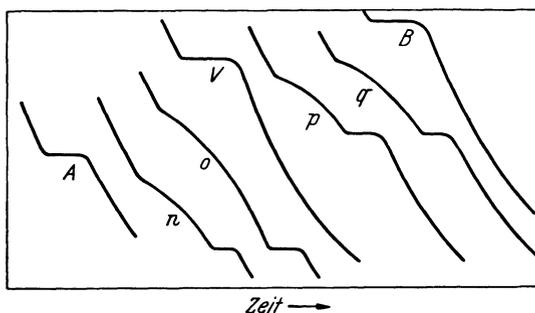


Abb. 26. Abkühlungskurven zum Diagramm Abb. 25.

Stellen wir uns vor, daß wir die Aufgabe haben, die Verbindung  $V$  (etwa Abb. 25) herzustellen, indem wir die beiden eutektischen Mischungen  $k$  und  $l$  zusammenschmelzen. Wir fragen uns, in welchem Mengenverhältnis wir für diesen Zweck die Mischungen zu nehmen haben.

Der Gehalt der Verbindung  $V$  am Bestandteil  $B$  wird unmittelbar durch die Strecke  $AV = X_0$  dargestellt, wobei wir annehmen, daß die gesamte Strecke  $AB$  einer Einheitsmenge entspricht.  $X_0$  ist also der Gewichtsbruchteil an  $B$  in einer Einheitsmenge der Verbindung  $V$ , etwa in einem Gramm. Die Menge des Eutektikums  $k$ , die wir zur Herstellung der Verbindung  $V$  brauchen, sei gleich  $m_2$  und sein Gehalt an der Komponente  $B$  gleich  $X_2$ . Dann sind in der Menge  $m_2$  nur  $X_2 \cdot m_2$  Gewichtseinheiten von  $B$  enthalten. Da die Gesamtmenge der herzustellenden Verbindung die Gewichtseinheit beträgt, ist die Menge des zweiten Eutektikums  $l$ , aus dem wir die Verbindung aufbauen wollen, gleich  $1 - m_2$ . Sein Gehalt an  $B$ , d. h. die Menge von  $B$  in einer Gewichtseinheit des Eutektikums  $l$  ist  $X_1$ , und die Gesamtmenge an  $B$  in diesem Eutektikum  $X_1(1 - m_2)$ . Die Gesamtmenge an  $B$  in den beiden Eutektiken, aus denen die Gewichtseinheit der Verbindung durch Vermischen hergestellt wird, ist offenbar

$$X_1(1 - m_2) + X_2 m_2 = X_0.$$

Hieraus folgt:

$$m_2 = \frac{X_0 - X_1}{X_2 - X_1} = \text{Anteil von } k, \quad (1)$$

$$m_1 = 1 - m_2 = \frac{X_2 - X_0}{X_2 - X_1} = \text{Anteil von } l, \quad (2)$$

$$\frac{m_2}{1 - m_2} = \frac{X_0 - X_1}{X_2 - X_0}. \quad (3)$$

$X_0 - X_1$  ist der Abstand  $X_1 X_0$  auf der Abszissenachse zwischen den Zusammensetzungen des Eutektikums  $X_1$  und der Verbindung, und  $X_2 - X_0$  ist der Abstand  $X_2 X_0$  auf der Abszissenachse zwischen den Zusammensetzungen des Eutektikums  $X_2$  und der Verbindung. Wir erhalten die Beziehung: Die Mengen der Teile, aus denen eine Gesamt Mischung hergestellt wird, verhalten sich umgekehrt wie die Abstände der Zusammensetzungen dieser Teile von der Zusammensetzung der Gesamt Mischung.

Das ist aber die *Hebelbeziehung*: ein im Aufpunkt  $X_0$  gehaltener Hebel ist im Gleichgewicht, wenn die Gewichte in  $X_2$  und in  $X_1$  sich wie die Strecken  $X_1 X_0$  im  $X_0 X_2$  verhalten. Wenn man an Stelle der Gewichte in  $X_1$  und  $X_2$  die *Mengen*  $m_1$  und  $m_2$  der betreffenden Mischungen setzt, erhält man für die Zusammensetzung der Gesamt Mischung die durch die Lage des Aufpunktes  $X_0$  dargestellte Zusammensetzung. Da die Gesamtmenge der Legierung gleich 1 ist, gibt  $m_1$  den Mengenanteil des Teiles mit der Zusammensetzung  $X_1$  an. Wie man aus Gl. (2) und Abb. 25 sieht, ist er gleich der von dem betreffenden Teil abgewandten

Hebellänge  $X_0 X_2$ , dividiert durch die Gesamtlänge  $X_1 X_2$ . Das Entsprechende gilt für  $m_2$ .

Die durchgeführte Betrachtung hat einen reinen geometrischen Charakter und hat lediglich zur Voraussetzung, daß die Zusammensetzung der Legierungen so dargestellt wird, daß die Gehalte an der zweiten Komponente  $B$  mit dem Abstand vom linken Ende des Diagrammes, wo die Komponente  $A$  liegt, proportional sind. Es ist deshalb ganz gleichgültig, um welche Mischungen es sich im einzelnen handelt.

Es könnte sich also z. B. darum handeln, zu entscheiden, wie groß der Anteil der Schmelze  $S$  und der Kristalle von  $A$  in der Legierung  $X$  bei der Temperatur  $T$ , Abb. 27, ist; die Entscheidung gibt die Hebelbeziehung. Oder es kann sich um die schon früher behandelte Frage handeln, wie groß der Anteil des Eutektikums in dieser Legierung nach ihrer vollständigen Erstarrung ist, oder auch darum, daß man aus zwei Mischungen bekannter Zusammensetzungen eine neue Mischung von vorgeschriebener Zusammensetzung herzustellen hat, wie z. B. in der Bijouterie. Hier liegt die Aufgabe vor, auf Grund neuerer gesetzlicher Bestimmung aus einer früher verwendeten Legierung mit 60% Au und 40% Cu durch Auflegierung mit einer zufällig vorhandenen Legierung mit 20% Au und 80% Cu die gesetzlich neue vorgeschriebene Legierung mit 33,3% Au herzustellen. In allen diesen Fällen bedient man sich der Hebelbeziehung. Auch wir werden ihr in der nachfolgenden Erörterung des öfteren begegnen.

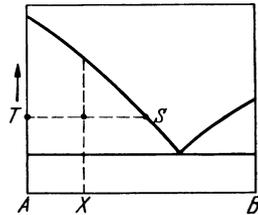


Abb. 27. Zur Hebelbeziehung.

In dem uns im Augenblick interessierenden Falle ergibt sich z. B. sofort für die Legierung  $X$  Abb. 25, daß der Anteil des Eutektikums im Konzentrationsbereich zwischen  $lm$  gleich ist.

$$m = \frac{X_0 - X}{X_0 - X_1}.$$

Da der Nenner und  $X_0$  konstant sind, nimmt die Menge des Eutektikums mit abnehmendem Gehalt an  $B$  linear zu, wie wir bereits gezeigt haben. Ähnliches ergibt sich sofort für die anderen Konzentrationssteile des Diagrammes.

Die eutektischen Haltezeiten müssen bei der Zusammensetzung der Verbindung, ebenso wie bei denjenigen der reinen Komponenten, Null werden. Indem man sie aus den Abkühlungskurven für verschiedene Konzentrationen abgreift und auf Null extrapoliert, erhält man also zwei weitere Bestimmungsstücke für die Konzentration der Verbindung, aus der Haltezeit jedes der beiden Eutektika je eines.

Das ist die klassische von G. TAMMANN begründete thermische Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen oder

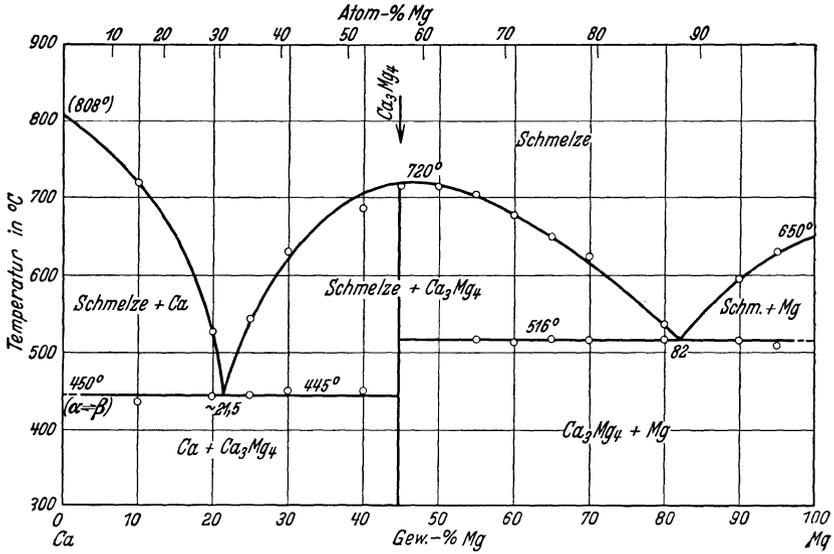


Abb. 28. Zustandsdiagramm der Kalzium-Magnesium-Legierungen.  
(Aus HANSEN, Aufbau der Zweistofflegierungen.)

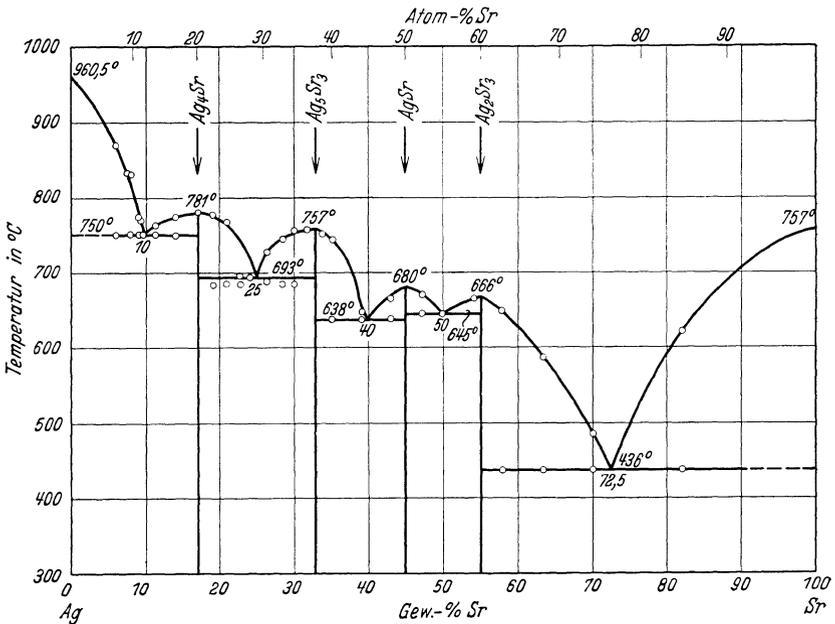


Abb. 29. Zustandsdiagramm der Silber-Strontium-Legierungen.  
(Aus HANSEN, Aufbau der Zweistofflegierungen.)

sogenannten *intermediären Kristallarten*. Ergänzt und bestätigt wurde sie durch die mikroskopische Schliﬀuntersuchung. Bei der Zusammensetzung des Maximums *m* darf man nämlich im Schliﬀ nur eine Kristallart sehen.

Systeme der besprochenen einfachen Art sind bei Metallen ziemlich selten. Abb. 28 zeigt als Beispiel das System Kalzium-Magnesium. Die Legierungen des Magnesiums mit Blei und mit Antimon haben eine ähnliche Konstitution; die Verbindungen haben die Zusammensetzungen  $Mg_2Pb$  und  $Mg_3Sb_2$ . Meistens tritt dieser Bautypus in Kombinationen mit anderen auf. Abb. 29 zeigt als Beispiel den Aufbau der Legierungen des Silbers mit Strontium. Wie wir sehen, werden hier verschiedene intermediäre Kristallarten, nämlich  $Ag_4Sr$ ,  $Ag_5Sr_3$ ,  $AgSr$  und  $Ag_2Sr_3$  gebildet. Die Erörterung des Zustandsdiagrammes ist auch in diesem Falle sehr einfach. Es zerfällt in fünf Zustandsdiagramme einfacher mechanischer Mischungen mit Eutektikum, deren Bestandteile die reinen Metalle und die verschiedenen Verbindungen sind.

### 3.

Für die bequemere Behandlung im weiteren wollen wir hier einige neue Bezeichnungen und eine allgemeine Beziehung einführen. Wir nennen die Gesamtheit der Körper in den verschiedenen Zuständen der Materie, etwa der Aggregatzustände oder der Kristallarten, deren Zustandsänderungen wir verfolgen, ein *körperliches System* oder einfach ein *System*. Ein System nennen wir *homogen*, wenn es in allen Punkten dieselben Eigenschaften besitzt. Das Wasser oder das Eis oder eine ﬂüssige Legierung sind homogene Systeme. Besteht dahingegen das System aus mehreren homogenen Teilen, deren Eigenschaften zwar in sich einheitlich sind, aber sich von einem Teil zum anderen um endliche Beträge ändern, wie z. B. das System von Eis und Wasser oder von Wasser und Dampf, so ist das System *heterogen*. Die homogenen Teile des Systems nennen wir *Phasen*. Ist das ganze System homogen, so besteht es aus einer Phase, es ist *einphasig*; enthält es drei Phasen, etwa eine Schmelze und zwei Kristallarten, so ist es heterogen und zwar *dreiphasig*, usw. Hierbei ist die räumliche Anordnung der Phasen ganz gleichgültig; eine Flüssigkeit bildet in einem System nur *eine* Phase, ganz gleichgültig, ob sie sich in *einem* Gefäß oder in mehreren befindet, oder sich in Tropfen verteilt hat. Die beiden Schichten einer Mischung von Wasser und Äther stellen dahingegen zwei Phasen dar, da ihre Eigenschaften verschieden sind, ganz gleichgültig, ob sie sich zu einer Emulsion verbunden haben oder durch eine ebene Fläche getrennt sind.

Wir wollen nun ein von W. GIBBS abgeleitetes sehr allgemeines Gesetz, die sog. *Phasenregel* besprechen, die bei der Betrachtung schwierigerer Konstitutionsfälle sehr wichtig ist.

Für ein Mol eines idealen reinen Gases besteht nach dem Gasgesetz bekanntlich die Zustandsgleichung

$$pv = RT, \quad (1)$$

wo  $p$  der Druck,  $v$  das vom Mol eingenommene Volumen,  $R$  die Gas-konstante und  $T$  die absolute Temperatur ist. Das ist eine Gleichung mit drei veränderlichen Größen  $p$ ,  $v$  und  $T$ . Dementsprechend können wir beim Gas bekanntlich zwei dieser Größen willkürlich und unabhängig voneinander verändern; die dritte ist dann durch die Gleichung (1) bestimmt. Wir können z. B. das Gas bei einem beliebig gewählten, aber konstant gehaltenen Volumen erwärmen; dann stellt sich bei jeder Temperatur ein ganz bestimmter Druck ein. Während das Volumen und die Temperatur nach Belieben gewählt werden können, ist der Druck auf Grund von (1) eindeutig definiert. Oder wir erwärmen das Gas, indem wir den Druck in einer beliebigen Weise ändern. Dann stellt sich automatisch bei jeder Kombination von Druck und Temperatur ein ganz bestimmtes Volumen ein. Wir sehen, die Wahl der unabhängig veränderlichen Größen ist uns überlassen; wesentlich ist, daß es ihrer nur 2 gibt. Das ist durchaus im Sinne der mathematischen Betrachtung, die besagt, daß auf Grund von (1) zwei unabhängige Veränderliche den Zustand des Gases bestimmen, während die dritte als ihre Funktion zu betrachten ist.

Die Zustandsgleichungen der anderen aus einem Stoff bestehenden Einphasen- (homogenen) Systeme, der realen Gase, der Flüssigkeiten und der Kristalle haben nicht die einfache Form der Gleichung (1); alle diese Zustandsgleichungen haben aber die Eigentümlichkeit, daß sie drei Veränderliche, den Druck, die Temperatur und das Volumen oder eine andere Eigenschaftsgröße miteinander verknüpfen; wir können sie deshalb allgemein in der Form

$$F(p, v, T) = 0 \quad (2)$$

schreiben. Hieraus folgt, daß man jeden einheitlichen homogenen Körper zwei unabhängigen Veränderungen, etwa des Druckes und der Temperatur, unterwerfen kann, womit dann auf Grund von (2) die Veränderung der dritten Größe, etwa des Volumens und damit der gesamte Zustand des Körpers eindeutig definiert ist.

Wir bezeichnen diesen Tatbestand, indem wir sagen, daß das homogene aus einem Stoff bestehende System *zwei Freiheitsgrade* hat. Das gilt z. B. für ein festes Metall oder für seine Schmelze.

Betrachten wir dahingegen ein aus einem Stoff bestehendes Zweiphasensystem, etwa das Eis im Gleichgewicht mit dem Wasser bei seinem Schmelzpunkt, so liegen die Verhältnisse anders. Bei Atmosphärendruck ist der Schmelzpunkt des Eises eindeutig bestimmt. Ändern wir dahingegen den Druck, so ändert sich auch der Schmelz-

punkt, wenn auch wenig. Nachdem der Druck oder die Temperatur des Systems definiert ist, ist auch der gesamte Zustand der beteiligten Phasen auf Grund ihrer Zustandsgleichungen bestimmt.

Bei Anwesenheit von zwei Phasen eines einheitlichen Stoffes können wir also nur über eine Zustandsgröße frei verfügen. Die Zahl der *Freiheitsgrade* ist auf eins gesunken. Wir können uns leicht überlegen, daß diese Gesetzmäßigkeit für beliebige Zweiphasensysteme aus einem Stoff gilt. So ist der Druck des Wasserdampfes über dem flüssigen Wasser durch die Temperatur eindeutig bestimmt. Versuchen wir, den Dampfdruck ohne Temperaturänderung zu erhöhen oder zu erniedrigen, so kondensiert sich der ganze Dampf oder das ganze Wasser verdampft: ein Gleichgewicht mit zwei Phasen kann nicht mehr bestehen bleiben.

Wenn wir die Zahl der Freiheitsgrade mit  $f$  und die Zahl der Phasen mit  $p$  bezeichnen, so können wir die bisher betrachteten beiden Ergebnisse in eine Regel zusammenfassen:

$$f + p = 3. \quad (1)$$

Bei Gegenwart von einer Phase ( $p = 1$ , festes Metall) ist die Zahl der Freiheitsgrade  $f = 2$ , bei  $p = 2$  (z. B. Schmelzpunkt) ist  $f = 1$ . Bei Gegenwart von drei Phasen ( $p = 3$ ) bestehen gar keine Freiheitsgrade, ein solches System ist nur bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Druck existenzfähig (*Tripelpunkt*). Dann hat auch das Volumen einen bestimmten Wert. So ist z. B. das Wasser mit dem Eisen unter dem Druck des Wasserdampfes nur bei einer bestimmten Temperatur existenzfähig.

Wir haben gesehen, daß bei einem System aus zwei Stoffen im allgemeinen an Stelle eines scharfen Schmelzpunktes (bei konstantem Druck) ein Schmelzintervall tritt. Das Auftreten dieses Intervalles im betrachteten Falle ist mit einer Änderung der Zusammensetzung einer der Phasen, nämlich der Schmelze verbunden. Die Schmelze einer Zink-Kadmium-Legierung kann mit Zinkkristallen bei einem willkürlich gewählten Druck bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht stehen, hat aber dann allerdings ganz verschiedene Zusammensetzungen. Trotz der Gegenwart von zwei Phasen, nämlich der Kristalle des einen Bestandteiles und der Schmelze, ist die Zahl der Freiheitsgrade des Systems noch zwei, wir können nämlich sowohl die Temperatur als auch den Druck in bestimmten Grenzen beliebig ändern, wodurch dann die Zusammensetzung der Schmelze bestimmt ist. An Stelle der Gleichung (1) erhalten wir jetzt die Beziehung

$$f + p = 4. \quad (2)$$

Für beide Beziehungen können wir eine gemeinsame Form angeben

$$f + p = n + 2, \quad (3)$$

wenn wir mit  $n$  die Anzahl der Bestandteile des Systems bezeichnen.

Gleichung (3) gilt ganz allgemein für heterogene Systeme mit beliebig vielen Bestandteilen im beweglichen Gleichgewicht. Sie bildet den Inhalt der *Phasenregel* von W. GIBBS. Unsere bisherigen Erörterungen dürfen natürlich nicht als eine Ableitung der Phasenregel gelten. Sie läßt sich thermodynamisch streng durchführen. Diese Ableitung können wir hier nicht geben. Es genügt festzustellen, daß die Phasenregel eine allgemeine Grundlage für die Betrachtung heterogener Gleichgewichte ist, an denen also mehrere Phasen teilnehmen.

Ist der Druck konstant, so sinkt die Zahl der Freiheitsgrade  $f$  um 1, da eine Veränderungsmöglichkeit des Systems damit entfällt. Wir erhalten für die Phasenregel bei konstantem Druck die Formel

$$f + p = n + 1, \quad (4)$$

die wir bei der Betrachtung der Legierungsgleichgewichte anwenden wollen.

Im Zusammenhang mit unseren bisherigen Erörterungen kann die Phasenregel als überflüssige Formalistik erscheinen. Ihren wirklichen Wert erhält sie in komplizierteren Fällen, in denen die unmittelbare Anschauung noch keinen Überblick gibt, in erster Linie in Systemen mit drei und mehr Metallen ( $n = 3, 4$ ); wir werden aber auch in einem binären System sofort einen Fall kennenlernen, wo man sich ihrer mit Nutzen bedienen kann.

In einem Zweistoffsystem besitzen die Gleichgewichte, an denen zwei Phasen teilnehmen, ganz allgemein zwei Freiheitsgrade, oder auf Grund von (4) bei konstantem Druck einen Freiheitsgrad. Beispiele hierfür sind Gleichgewichte zwischen Schmelze und den Kristallen, oder das Gemenge zweier Kristallphasen, etwa festes Zink und festes Kadmium. Auch hier können wir bei konstantem Druck nach Wunsch die Temperatur ändern, ohne daß eine Phase verschwindet oder eine neue hinzutritt.

Eine einzige Phase, z. B. eine Schmelze hat nach Gleichung (4) bei konstantem Druck zwei Freiheitsgrade. Wir können nämlich nicht nur die Temperatur in gewissen Grenzen ändern, sondern auch durchaus kontinuierlich die Zusammensetzung. Wir sehen an diesem Beispiel, daß auch diese die Bedeutung einer veränderlichen Zustandsgröße, eines Freiheitsgrades hat. Besteht das System dahingegen aus drei Phasen, wie eine Legierung im eutektischen Punkt, so besitzt sie bei konstantem Druck keinen Freiheitsgrad mehr und wird *nonvariant* genannt. Ebenso bezeichnet man Systeme mit einem Freiheitsgrad als *univariant*, mit zwei Freiheitsgraden als *bivariant* usw.

Eine wesentliche Rolle spielt in der Phasenregel (3) die Zahl der Bestandteile  $n$ . Wir müssen diesen Begriff genauer definieren. Eine Legierung aus Zink und Kadmium hat zwei Bestandteile und gehorcht,

wie wir gesehen haben, der Phasenregel. Das Wasser besteht auch aus zwei Bestandteilen, besitzt aber einen scharfen Schmelzpunkt; es benimmt sich wie ein Einstoffsystem. Das liegt daran, daß die beiden Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser *nicht* voneinander *unabhängig* sind, daß die Menge Sauerstoff durch die Menge Wasserstoff eindeutig bestimmt ist und umgekehrt. Um eine gewisse Menge Wasser zu bestimmen, genügt es, die Menge des Wasserstoffes oder des Sauerstoffes anzugeben. Die Menge des Wassers berechnet sich dann aus seiner stöchiometrischen Formel. Von solchen Bestandteilen ist in der Phasenregel nicht die Rede.  $n$  ist vielmehr die Zahl der *unabhängigen* Bestandteile, also solcher, deren Mengen einzeln für sich angegeben werden müssen, um eine Phase aufzubauen. Für eine aus Zink und Kadmium bestehende Schmelze genügt es nicht, die Menge des Zinks anzugeben; um ihre Zusammensetzung (und die einer bestimmten Menge Zink entsprechende Menge) zu definieren, muß auch die in ihr befindliche Menge Kadmium angegeben werden. Die Zahl der unabhängigen Bestandteile ist also diejenige, welche nötig ist, um die Phasen eines Systems aufzubauen, insbesondere, wenn sie in einer heterogenen Umsetzung aus anderen Phasen entstehen. Wenn wir ein Gemenge von Zink und einer kadmiumhaltigen Schmelze erhitzen, so löst sich Zink in steigender Menge in der Schmelze auf; die Zusammensetzung der Schmelze ist durch die Gesamtzusammensetzung des Systems nicht definiert.

In diesem Zusammenhang verstehen wir sofort, warum die Verbindung  $V$  in Abb. 25 sich auf Grund der Phasenregel wie ein Einstoffsystem verhält. Sie schmilzt zu einer Flüssigkeit derselben Zusammensetzung, wie sie die Kristalle hatten. Wenn wir also die Zusammensetzung der Kristalle kennen, so können wir ohne weiteres die Menge einer Schmelze angeben, wenn die Menge des in ihr enthaltenen Zinks oder Kadmiums bekannt ist. Die Menge des anderen Metalles bestimmt sich aus der chemischen Formel oder allgemeiner der Zusammensetzung der Kristallart genau so, wie es sonst bei einer chemischen Verbindung der Fall ist.

#### 4.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen kehren wir zu einem System mit einer Verbindung zurück, betrachten aber jetzt den Fall, daß die kristallisierte Verbindung, bevor sie schmilzt, zerfällt, und zwar in eine Schmelze und in die eine Komponente, z. B.  $B$ . Bei diesem Zerfallspunkt stehen also drei Phasen: die kristallisierte Verbindung, die Kristallart  $B$  und die Schmelze miteinander im Gleichgewicht. Hiernach folgt aus der Phasenregel ohne weitere Überlegung, daß das Gleichgewicht bei konstantem Druck ein nonvariantes ist. Also müssen die Temperatur und die Zusammensetzungen der Phasen konstant bleiben, solange alle Phasen anwesend sind.

Wir können uns indessen sehr leicht auch anschaulich überlegen, daß der Zerfall der Verbindung bei konstanter Temperatur ( $T_s$ , Abb. 30) erfolgen muß. Da die Verbindung  $V$  in ein Gemenge der beiden Phasen: Kristalle von  $B$  und Schmelze  $X$  zerfällt, muß ihre Zusammensetzung,

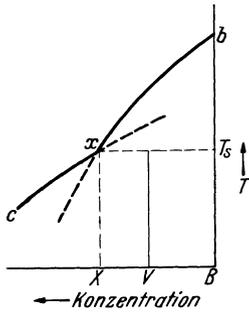


Abb. 30. Schmelzen einer Verbindung unter Zersetzung, Schema.

wie in Abb.30 angegeben, zwischen  $B$  und  $X$  liegen. Bei höheren Temperaturen ist die Schmelze im Gleichgewicht mit den Kristallen von  $B$ . Die Kurve des Beginnes der Kristallisation von  $B$  wird also etwa die Gestalt  $bx$  haben. Bei tieferen Temperaturen ist die Schmelze dahingegen im Gleichgewicht mit der Verbindung  $V$ . Die Kurve des Beginnes der Kristallisation von  $V$  aus der Schmelze wird die Gestalt  $xc$  haben. In ihrem Schnittpunkt  $x$ , der somit bei der Zerfallstemperatur von  $V$  liegt, treffen sich die beiden Kurven, da hier ja beide Kristallarten  $V$  und  $B$  im Gleichgewicht mit der Schmelze stehen.

Da  $bx$  und  $xc$  nun die Sättigungskurven zweier verschiedener Stoffe sind, können sie in ihrem Verlauf nicht übereinstimmen. Die Kurve  $xc$  bildet daher nicht die unmittelbare Fortsetzung von  $bx$ , sondern die beiden Kurven schneiden sich, und zwar in *einem* Punkte  $x$ . Ein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen  $V$ ,  $B$  und Schmelze kann mit anderen Worten nur bei der Temperatur von  $x$  bestehen. Bei höherer Temperatur wäre, wie die Verlängerung von  $cx$  nach oben ergibt, die an  $V$  gesättigte Schmelze an  $B$  übersättigt; bei tieferen Temperaturen wäre umgekehrt die an  $V$  gesättigte Schmelze an  $B$  noch nicht gesättigt.

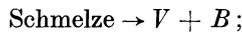
Wir wollen hier einen Umstand betonen, der bisher schon immer die Grundlage unserer Betrachtungen gewesen ist und der für ihr richtiges Verständnis wichtig ist. Unsere Diagramme sind Gleichgewichtsdiagramme. Wenn wir mit ihrer Hilfe Vorgänge betrachten, so nehmen wir immer an, daß die letzteren so langsam verlaufen, daß das Gleichgewicht während des ganzen Vorganges nicht gestört wird. Wenn z. B. eine Kristallart sich aus einer Schmelze ausscheidet, so ist diese Schmelze im Rahmen unserer Betrachtungen der Konstitutionslehre gerade an der Kristallart gesättigt. Der Vorgang der Kristallisation aus einer übersättigten Lösung, der natürlich in Wirklichkeit immer wieder vorkommt und dessen Gesetzmäßigkeiten man in der *Kinetik* auch studiert, liegt außerhalb des Rahmens der Gleichgewichtslehre.

Der Schmelzvorgang (oder die Erstarrung) der Verbindung  $V$  erfolgt also bei konstanter Temperatur, bis die gesamte Verbindung geschmolzen oder richtiger in die Schmelze  $x$  und die Kristalle  $B$  zerfallen ist oder bis umgekehrt bei der Kristallisation die gesamte Schmelze, die während der Umsetzung im nonvarianten System ebenfalls ihre unveränderte Zu-

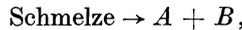
sammensetzung behält, zur Bildung der Verbindung durch Reaktion mit  $B$  verbraucht ist. Im Zustandsdiagramm Abb. 31 ist  $V$  wieder die Zusammensetzung der Verbindung; bei der Temperatur von  $dc$  zerfällt sie, wie bereits geschildert, in die gesättigte Schmelze  $d$  und den reinen Bestandteil  $B$ , oberhalb dieser Temperatur tritt die Verbindung überhaupt nicht auf, die Schmelze ist im Gleichgewicht mit der Kristallart  $B$ . Wir erhalten deshalb bei höheren Temperaturen die Kurve des Beginnes der Kristallisation von  $B$  ( $bd$ ) genau in derselben Weise, wie bei den bisher betrachteten Systemen. Sobald jedoch sich im Verlaufe der Erstarrung soviel an  $B$  ausgeschieden hat, daß die Restschmelze die Zusammensetzung des Punktes  $d$  und damit seine Temperatur erreicht hat, kann als zweite Kristallphase neben  $B$  auch die Verbindung  $V$  auftreten. Wir haben die Reaktion



wobei der Pfeil die Richtung der Reaktion bei Wärmeabgabe (bei der Abkühlung) angibt. Der Unterschied zwischen dieser Reaktion, die wir eine *peritektische* nennen, und der oben betrachteten *eutektischen* Reaktion besteht darin, daß bei der eutektischen Reaktion die Schmelze in zwei Kristallarten zerfällt, z. B.



oder



während bei einer peritektischen Reaktion dahingegen die *eine* Kristallart ( $B$ ) durch Reaktion mit der Schmelze aufgezehrt wird, und sich dabei eine *andere* Kristallart ( $V$ ) bildet. Es hängt nun ganz von dem Mengenverhältnis der einzelnen Phasen ab, welche zuerst aufgezehrt wird. Liegt die Zusammensetzung der gesamten Legierung zwischen  $V$  und  $B$ , so wird bei der peritektischen Reaktion (5) offensichtlich zuerst die Schmelze  $d$  aufgebraucht werden, und die beiden Kristallarten  $B$  und  $V$  werden übrigbleiben. Die Erstarrung einer solchen Legierung ist also bei der peritektischen Temperatur abgeschlossen. Das System besteht nunmehr nach Verbrauch der Schmelze nur aus zwei Phasen, es hat also bei konstantem Druck wieder einen Freiheitsgrad: die Temperatur kann wieder sinken, während sie im Verlaufe der peritektischen Reaktion konstant gewesen ist.

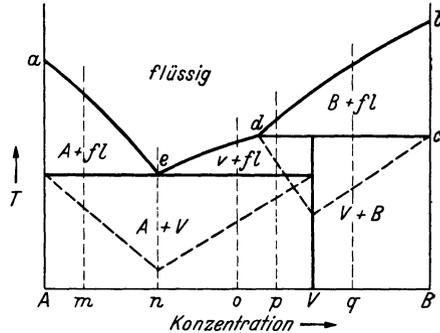


Abb. 31. Schema eines Zustandsdiagrammes mit einer unter Zersetzung schmelzenden Verbindung.

Liegt die Zusammensetzung der Gesamtlegierung umgekehrt links von  $V$ , so wird die Kristallart  $B$  zuerst aufgezehrt, die Legierung besteht nunmehr nur aus der Schmelze  $d$  und der Verbindung  $V$ . Die Temperatur beginnt zu sinken und die Zusammensetzung der Schmelze verschiebt sich längs einer Kurve  $de$ .

Der weitere Verlauf der Erstarrung ist leicht zu übersehen. Bei der Kristallisation der Verbindung  $V$  reichert sich die Schmelze immer mehr an  $A$  an, bis sie auch an ihr gesättigt ist. Wir erreichen ein Gleichgewicht, in dem die Schmelze an  $A$  und an  $V$  gesättigt ist. Hier zerfällt die Schmelze  $e$  in diese beiden Kristallarten; es findet also wieder eine *eutektische* Umsetzung statt. Die primäre Erstarrung von  $A$  aus  $A$ -reichen Legierungen längs  $ae$  bietet nichts Neues und erfordert keine gesonderte Betrachtung.

Das Diagramm ist jetzt vollständig, und wir können bei allen Feldern angeben, welchen Phasen der Legierungen sie entsprechen (Abb. 31).

## 5.

In Abb. 32 ist eine Reihe von Abkühlungskurven wiedergegeben, wie sie in den verschiedenen Teilen des Diagrammes beobachtet werden. Die gewählten Zusammensetzungen sind in Abb. 31 gestrichelt angegeben. Die reinen Metalle  $A$  und  $B$  zeigen nur scharfe Erstarrungspunkte (Kurven  $A$  und  $B$ ); im Konzentrationsgebiet  $B-V$  tritt eine primäre Ausscheidung von  $B$  und dann der Haltepunkt bei der nonvarianten peritektischen

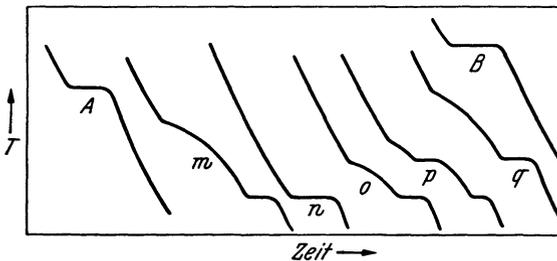


Abb. 32. Abkühlungskurven der im System Abb. 31 angegebenen Zusammensetzungen.

Umwandlung auf. Damit ist, wie wir gesehen haben, die Erstarrung abgeschlossen, und es sind keine weiteren thermischen Effekte auf der Abkühlungskurve zu erwarten (Kurve  $q$ ). Links von der Zusammensetzung der Verbindung  $V$

bleibt, wie erörtert, bei der peritektischen Reaktion Schmelze übrig, die zuletzt eutektisch kristallisiert. Eine entsprechende Abkühlungskurve  $p$  zeigt deshalb zwei Haltepunkte, entsprechend einer peritektischen und einer eutektischen Reaktion. Bei Legierungen zwischen den Punkten  $d$  und  $e$  (Kurve  $o$ ) beginnt die Erstarrung unterhalb der peritektischen Temperatur. Wir beobachten nur die primäre Ausscheidung von  $V$  und dann den eutektischen Haltepunkt. Die Kurve  $n$  entspricht der Konzentration des reinen Eutektikums, auf der Kurve der Zusammensetzung  $m$  beobachten wir bereits zuerst eine primäre Ausscheidung von  $A$  und dann die eutektische Kristallisation.

Die den in den nonvarianten Punkten kristallisierenden Mengen proportionalen Haltezeiten sind in Abb. 31 gestrichelt wiedergegeben. Die Dauer des Haltepunktes bei der peritektischen Reaktion hat bei einer Legierung der Zusammensetzung der Verbindung  $V$  ein Maximum, wenn die Kristallisation ungestört verläuft (siehe weiter unten).

Besonders interessant sind bei diesem Erstarrungstypus die im Schliff beobachteten Strukturen. Wir erörtern sie am Beispiel der Wismut-Nickel-Legierungen, deren Zustandsdiagramm in Abb. 33 wiedergegeben ist. Wie man sieht, ist das ein etwas komplizierteres Diagramm, in dem zwei Kristallarten, denen wahrscheinlich die Zusammensetzungen  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  und  $\text{BiNi}$  zukommen, durch die peritektischen Reaktionen

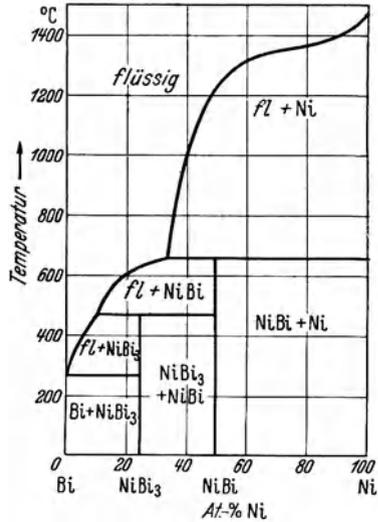
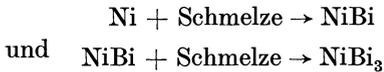


Abb. 33. Zustandsdiagramm der Wismut-Nickel-Legierungen.



entstehen. Ihre Erörterung verschiebt sich dadurch nicht grundsätzlich. Das wismutreiche Eutektikum fällt praktisch mit dem reinen Wismut zusammen. Abb. 34 zeigt die Struktur einer Legierung mit 50 At.-% Ni, die nach dem Zustandsdiagramm nur Kristalle der Verbindung  $\text{NiBi}$  aufweisen sollte. In Wirklichkeit sieht man hellgeätzte primäre dendritisch angeordnete Kristalle des Nickels, umgeben von der grauen Masse der  $\text{NiBi}$ -Kristalle, zwischen denen sich schwarz geätzte Gebiete der Kristallart  $\text{NiBi}_3$  befinden. Diese Struktur enthält im Widerspruch mit der Phasenregel eine Kristallart zu viel und entspricht deshalb nicht einem Geichgewicht. Sie entsteht da durch, daß die durch Reaktion der primären Nickelkristalle mit der Schmelze entstehenden  $\text{NiBi}$ -Kristalle sich als Säume um die Nickelkristalle anlagern, die eine weitere Berührung

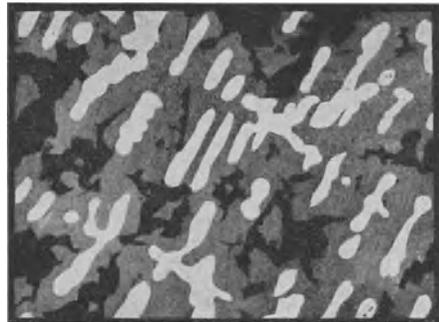


Abb. 34. Umhüllungen in einer Ni-Bi-Legierung mit 50 At.-% Ni. Vergr. 120 $\times$ . (Aus GUERTLER, Metallographie.)

zwischen dem Nickel und der Schmelze verhindern. Die peritektische Reaktion kann deshalb nicht bis zum Ende ablaufen, aus der Bi-reicheren Schmelze kristallisiert weiterhin zunächst primär NiBi und

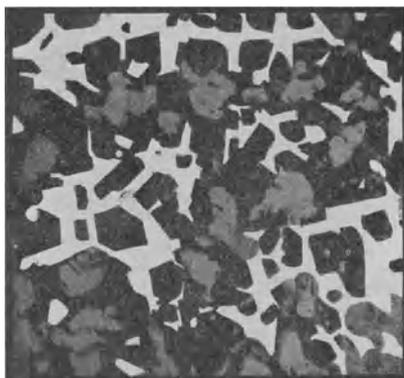


Abb. 35. Umhüllungen in einer Ni-Bi-Legierung mit 25 At.-% Ni. (Aus GUERTLER, Metallographie.)

schwarzen Säumen von NiBi<sub>3</sub> umgeben sind. Diese Säume verhindern die Berührung der Schmelze mit den NiBi-Kristallen, die peritektische

dann peritektisch NiBi<sub>3</sub>. Eine solche Struktur nennt man eine *Umhüllungsstruktur*.

Auch bei der peritektischen Bildung von NiBi<sub>3</sub> kommt es zu ähnlichen Störungen, wie man das für eine Legierung mit 25 At.-% Ni, die der Zusammensetzung NiBi<sub>3</sub> entspricht, in Abb. 35 sieht. In dieser Legierung kristallisiert primär NiBi, wie man aus dem Zustandsdiagramm Abb. 33 sieht. Auf dem Schlibfbild findet man dementsprechend primäre graue Kristallite, die von breiten schwarzen Säumen von NiBi<sub>3</sub> umgeben sind. Diese Säume verhindern die Berührung der Schmelze mit den NiBi-Kristallen, die peritektische Reaktion stockt, und die Kristallisation findet in den weißen Ausscheidungen der Wismut-Kristalle ihren Abschluß.



Abb. 36. Umhüllungen in einer Cu-Si-Legierung mit 4,9% Si. Vergr. 60×. (Aus GUERTLER, Metallographie.)

Solche Störungen der zweiten peritektischen Reaktion können auch beim Abschluß der Kristallisation der zuerst betrachteten Legierung mit 50 At.-% Ni auftreten. Dann nimmt man im Schlibfbild in kleinen Mengen noch Wismut-Kristalle wahr, und insgesamt besteht die Legierung aus 4 Kristallarten.

Die Umhüllungen können durch nachträgliche Erhitzung im festen Zustande weitgehend beseitigt werden, wenn die Reaktionspartner

der peritektischen Reaktion durch die Umhüllung diffundieren können.

Die Zusammensetzung der Verbindungen ist bei einer peritektischen Bildung nur schwer zu bestimmen. Grundsätzlich könnte man sie aus dem Maximum der Haltezeit auf der Abkühlungskurve bei der Verbindung und aus der Extrapolation der eutektischen Haltezeit auf

Null ermitteln. Die soeben besprochenen Umhüllungen machen hier aber ernste Schwierigkeiten, da einerseits das Eutektikum bereits rechts von der Zusammensetzung der Verbindung auftreten kann und da andererseits die Menge der bei der peritektischen Reaktion sich bildenden Verbindung in einer unübersichtlichen Weise verringert ist.

Auch der eben betrachtete Konstitutionsfall kommt in reiner Gestalt nur selten vor. Abb. 36 zeigt eine besonders typische Umhüllungsstruktur am Beispiel einer Legierung des Kupfers mit 4,9% Silizium.

## 6.

Die technische Bedeutung der in dieser Vorlesung betrachteten Systeme ist gering. Das wollen wir an ein paar Beispielen verständlich machen. Wir haben die Verbindung  $Mg_2Pb$  durch Zusammenschmelzen der Bestandteile im Wasserstoffstrom hergestellt. Es ist ein bläulicher Stoff, der vielleicht mehr wie ein Erz oder wie ein Sulfid als wie ein Metall aussieht. In der Tat ist diese Verbindung auch außerordentlich spröde, ja sogar so mürbe, daß sie sich leicht im Mörser zerreiben läßt. Wir machen hier die auffallende Beobachtung, daß eine Verbindung zweier Metalle oft in viel geringerem Maße metallische Eigenschaften aufweist, als ihre beiden metallischen Bestandteile. Diese Verbindung hat außerdem auch sehr unangenehme chemische Eigenschaften. Wir legen ein Stück davon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Wie man an der langsamen Gasentwicklung sieht, beginnt sofort ihre Reaktion mit Wasser nach der Gleichung



Nach einigen Stunden ist das Stück zu einem erheblichen Teil zu Pulver verfallen.

Ein anderes Beispiel einer spröden Legierung bildet die Verbindung  $CuAl_2$ . Wenn wir auf eine Stange dieser Verbindung einen Schlag mit einem Hammer ausüben, zerbricht sie sofort.

Ausgesprochene intermetallische Verbindungen sind vielfach nur beschränkt metallisch und haben sehr ungünstige mechanische Eigenschaften, wenn die Metalle keine Mischkristalle zu bilden vermögen (Vorlesung IV). Die technische Bedeutung der intermetallischen Verbindungen ist deshalb nur gering und die einfachen Systeme der erörterten Art werden nur wenig technisch verwendet.

## IV. Aufbaulehre der Legierungen. Mischkristallbildung. Beschränkte Mischbarkeit in der Schmelze.

### 1.

Wir haben bisher den einfachsten Fall betrachtet, daß nämlich beim Zusatz eines zweiten Metalles  $B$  zum Metall  $A$  sich aus der Schmelze

nach wie vor das erste Metall *A* in reiner Form abscheidet. Das ist jedoch keineswegs selbstverständlich. Auch das kristallisierende Metall kann fremde Atome in sein Raumgitter aufnehmen. Es entsteht dabei das, was VAN'T HOFF eine  *feste Lösung*  nannte oder was wir heute einen *Mischkristall* nennen. Der wesentliche Unterschied zwischen den bisher betrachteten Verbindungen und einem Mischkristall besteht darin, daß die Zusammensetzung des letzteren sich stetig ändern kann, genau wie bei gewöhnlichen Lösungen, während der klassischen chemischen Verbindung eine bestimmte Zusammensetzung zukommt. (Wir werden später sehen, daß in den metallischen Systemen Übergänge zwischen Verbindungen und Mischkristallen auftreten, vgl. S. 50.) Die erste Frage, die wir uns vorzulegen haben, ist die nach der Beeinflussung der Gleichgewichtstemperatur zwischen Schmelze und Kristall durch Zusatz

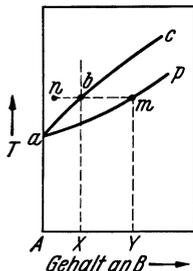


Abb. 37. Zur Beeinflussung des Schmelzpunktes eines Metalles durch Zusätze.

einer zweiten Komponente bei Bildung von Mischkristallen, also nach der Temperatur des Beginnes der Erstarrung einer Legierung.

In Erweiterung unserer Betrachtungen auf S. 16 können wir hierzu eine allgemeine Überlegung anstellen. Nehmen wir an (Abb. 37), daß die Temperatur, bei der sich aus den Schmelzen Kristalle auszuscheiden beginnen, mit steigendem Zusatz eines zweiten Metalles steigt.

Der Punkt *b* auf der Kurve *abc* gibt dann die Temperatur an, bei der eine Schmelze von der Zusammensetzung *X* zu kristallisieren beginnt; er gibt also auch die Zusammensetzung der bei der Temperatur von *b* an den Kristallen gesättigten Schmelze an. Oberhalb der Kurve *abc* sind die Legierungen flüssig, erst unterhalb dieser Temperatur muß die Legierung neben der Schmelze Kristalle enthalten. Hieraus ergibt sich sofort, daß der aus der Schmelze *b* sich ausscheidende Kristall mehr vom zweiten zugesetzten Metall enthalten muß als die Schmelze *b*. Würde das nicht der Fall sein, läge die Zusammensetzung des mit der Schmelze *b* im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalles etwa bei *n*, so würden wir uns in Widersprüche verwickeln. Der Punkt *n* kann gar keinen kristallisierten Zustand angeben, da ja oberhalb der Kurve *abc* die ganze Legierung flüssig ist.

Nehmen wir an, daß die Kristalle, die mit der Schmelze im Gleichgewicht sind, *mehr* an *B* entsprechend dem Punkte *m* als die Schmelze enthalten, so läßt sich dahingegen die Kristallisation unschwer verfolgen. Durch Abscheidung der Kristalle sinkt jetzt der Gehalt der Schmelze an *B* und damit auch ihre Gleichgewichtstemperatur mit den Kristallen; die Kristallisation kann mit sinkender Temperatur fortschreiten. Wir sehen also: die Temperatur des Beginnes der Kristallisation wird durch

Zusatz eines zweiten Metalles zur Schmelze eines reinen Metalles dann und nur dann erhöht, wenn die Mischkristalle, die sich aus der Schmelze ausscheiden, der Schmelze gegenüber am zweiten Metall *angereichert* sind.

Umgekehrt sieht man sofort ein, daß, wenn die Temperatur des Beginnes der Erstarrung durch den Zusatz eines zweiten Metalles erniedrigt wird, die sich ausscheidenden Kristalle *weniger* von diesem Zusatz in fester Lösung enthalten müssen, als die Schmelze.

Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die Kristallisation anderer Phasen im inneren Teil des Zustandsdiagrammes und für ihre Beeinflussung durch den Überschuß der einen oder der anderen Komponente.

Würde die Schmelze dieselbe Zusammensetzung wie die Kristalle haben, so würde der Schmelzpunkt eines Metalles durch den Zusatz gar nicht beeinflußt werden. Solche Fälle sind nicht bekannt.

Es ist selbstverständlich, daß einer bestimmten Zusammensetzung des Mischkristalles auch eine bestimmte Zusammensetzung der Schmelze, mit der er im Gleichgewicht ist, entsprechen muß und umgekehrt. Zwischen der Schmelze und den Kristallen bildet sich nämlich ein *Verteilungsgleichgewicht* der Bestandteile aus, genau ebenso, wie zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten, die entstehen, wenn man Wasser und Äther zusammengibt, ein Verteilungsgleichgewicht besteht. Die wässrige Schicht enthält eine bestimmte Menge Äther und die ätherische Schicht enthält neben Äther eine ganz bestimmte Menge Wasser. Mit der Schmelze *b* ist bei der betreffenden Temperatur ein ganz bestimmter Mischkristall, etwa in der Zusammensetzung *m* (Abb. 37) im Gleichgewicht. Da die Zusammensetzung der Mischkristalle sich stetig ändern kann, erhalten wir durch Verbindung von *m* mit dem Schmelzpunkt des reinen Metalles eine Kurve *am*, die die Temperaturen und Zusammensetzungen der *Mischkristalle* angibt, die mit der Schmelze gerade im Gleichgewicht sind, während *ac* umgekehrt die Temperaturen und Zusammensetzungen der *Schmelze* angibt, die mit den Mischkristallen im Gleichgewicht stehen. Um die Zusammensetzung des Mischkristalles zu finden, der etwa mit der Schmelze *b* im Gleichgewicht ist, braucht man durch sie nur eine Isotherme *bm* zu legen. Der gesuchte Mischkristall der Kurve *amp* muß auf dieser Isotherme liegen, da er ja im Gleichgewicht dieselbe Temperatur, wie die Schmelze *b* hat. Eine isotherme Gerade wie *bm*, die die Darstellungspunkte der beiden im Gleichgewicht befindlichen verschiedenen Phasen verbindet, wird allgemein *Konode* genannt.

## 2.

Wenn die Metalle in der Schmelze ebenso wie im Kristallzustand in allen Zusammensetzungen mischbar sind, erhält man für das betreffende Legierungspaar auf Grund der durchgeführten Betrachtungen ein

Zustandsdiagramm Abb. 38. Oberhalb der Kurve  $afb$  sind die Legierungen flüssig, unterhalb der Kurve  $aqpb$  sind sie fest und bestehen aus Mischkristallen. Zwischen den beiden Kurven liegt ein Gebiet, in dem die Legierungen aus Gemengen von Schmelze und von Kristallen, also aus zwei Phasen bestehen. Alle Legierungen zwischen zwei beliebigen bei derselben Temperatur liegenden Punkten, etwa  $d$  und  $n$  bestehen bei der Temperatur dieser Punkte aus Schmelze und Kristallen

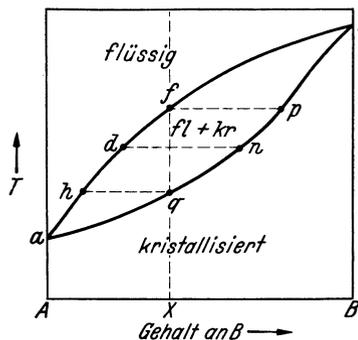


Abb. 38. Schema einer lückenlosen Mischkristallreihe.

unveränderlicher Zusammensetzung, nämlich von  $d$  und von  $n$ . Da hier zwei Phasen vorliegen, besteht in einem binären System nur noch ein Freiheitsgrad (bei konstantem Druck). Haben wir die Temperatur frei gewählt, so sind die Zusammensetzungen der beiden Phasen bestimmt und können sich nicht ändern, solange sie beide nebeneinander vorhanden sind.

Die Kurve  $ahdfb$ , welche die Zusammensetzungen der Schmelzen angibt, die bei verschiedenen Temperaturen mit Kristallen im Gleichgewicht stehen, wird die *Liquidus*-Kurve oder die Kurve des Beginns der Kristallisation genannt; die Kurve  $aqnpb$ , die die Zusammensetzungen der mit der Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle angibt, bezeichnet man als die *Solidus*-Kurve oder die Kurve des Endes der Kristallisation.

Wie spielt sich in einem solchen System die Erstarrung ab? Wir haben bisher des öfteren von der Änderung der Zusammensetzung der Schmelze während der Erstarrung gesprochen und sie als gegeben hingenommen, ohne den Vorgang, durch den diese Änderung sich vollzieht, näher zu betrachten. Durch Ausscheidung von Kristallen einer Zusammensetzung, die von derjenigen der Schmelze abweicht, reichert sich die Schmelze in der unmittelbaren Berührung mit den Kristallen an dem einen oder dem anderen Bestandteil an; die Zusammensetzung gleicht sich dann in der gesamten Schmelze durch *Diffusion* und durch *Konvektion*, also durch Strömung aus. Diese Vorgänge können in einer Flüssigkeit genügend schnell stattfinden, um normalerweise jederzeit die Herstellung des Gleichgewichtes mit den Kristallen zu ermöglichen. Die Möglichkeit, im Mischkristall die Zusammensetzung kontinuierlich zu ändern, hat nun zur Voraussetzung, daß auch im Mischkristall Diffusion stattfinden kann, indem ein Bestandteil von Stellen höherer Konzentration zu solchen niedrigerer Konzentration wandert. Für Konvektionsströmungen ist dahingegen im festen Zustand kein Platz.

Bei der Erstarrung von Mischkristallen haben wir also neben den Konzentrationsänderungen der Schmelze auch solche der sich ausscheidenden Kristalle ins Auge zu fassen.

Auf Grund dieser Bemerkung wird der Erstarrungsvorgang nach Abb. 38 sofort verständlich. Wir betrachten die Schmelze  $X$ . Beim Punkt  $f$  erreicht sie bei der Abkühlung die Sättigungskonzentration, es scheidet sich aus ihr eine äußerst geringe Menge von Kristallen der Zusammensetzung  $p$  aus. Hierdurch reichert sich die Schmelze an dem Bestandteil  $A$  an, die Sättigungsgrenze der Schmelze rückt zu tieferer Temperatur, und es scheiden sich nunmehr Kristalle aus, die mit der Schmelze bei dieser neuen Temperatur im Gleichgewicht sind. Diese Kristalle lagern sich wie ein Saum um die bereits ausgeschiedenen Kristalle  $p$  herum. Zwischen beiden findet ein Ausgleich der Konzentration durch Diffusion statt, bis mit weiterer Aufnahme der Schmelze die gesamten Kristalle die nunmehr geänderte Sättigungskonzentration auf der Kurve  $apb$  erreichen usw. Während der Erstarrung wandert auf diese Weise die Zusammensetzung der Schmelze längs der Kurve  $fdh$  und die der Kristalle längs  $pnq$ . Im Punkte  $q$  haben die Kristalle die Zusammensetzung der Gesamtlegierung erreicht. Deshalb ist hier die gesamte Legierung erstarrt. Kurz bevor die Kristalle die Zusammensetzung  $q$  erreicht haben, wird von diesen Kristallen der letzte Tropfen der Schmelze, die beinahe die Zusammensetzung  $h$  hat, aufgesaugt.

Über das Ende der Kristallisation von Mischkristallen wird des öfteren gesagt, daß hierbei der letzte Tropfen der Schmelze  $h$  zu einem Mischkristall der Zusammensetzung  $q$  erstarrt. Eine solche Formulierung ist offensichtlich unkorrekt, und der unbefangene Leser fragt sich mit Recht, wie der Tropfen einer Schmelze *restlos* zu einem Kristall von einer abweichenden Zusammensetzung erstarren kann. In Wirklichkeit wird er von dem erstarrten Teil der Legierung im festen Zustande *resorbiert*, wie oben ausgeführt worden ist.

Während die Diffusion in Schmelzen, unterstützt durch die Konvektion, schnell erfolgt, findet sie im festen Zustande nur langsam statt und bleibt deshalb während der Erstarrung in der Regel zurück. Das zuerst ausgeschiedene  $A$ -ärmere Innere der Kristalle findet nicht die Zeit, um seine Zusammensetzung mit den später sich ausscheidenden  $A$ -reicheren Säumen auszugleichen. Es muß bemerkt werden, daß die Diffusion mit sinkender Temperatur schnell langsamer wird, so daß sie, wenn sie nicht im Verlaufe der Erstarrung zu Ende gegangen ist, sich während der weiteren Abkühlung nur in geringem Maße vollzieht und bei Zimmertemperatur zum Stillstand kommt. Wir können deshalb zeigen, daß die Diffusion bei der Erstarrung unvollständig stattfindet, indem wir in Mischkristallen dieses vom Inneren nach dem Rande verlaufende Konzentrationsgefälle nach schneller Kristallisation fest-

stellen. Das ist das typische Bild der *Zonenkristalle*, wie sie in Abb. 39 dargestellt sind, und wie sie bei einer nicht zu langsamen Erstarrung von Mischkristallen sich immer ausbilden. Infolge der verschiedenen Zu-

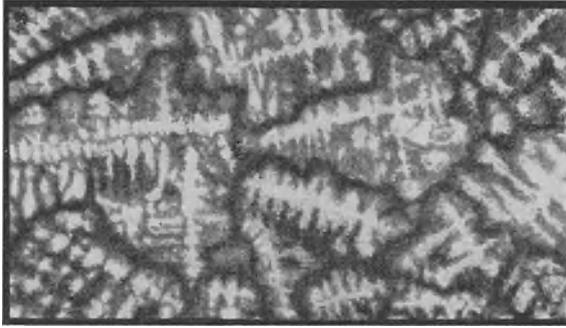


Abb. 39. Zonenmischkristalle im System Cu-Ni. Vergr. 50 $\times$ . (Aus W. GUERTLER, Metallographie.)

sammensetzung der verschiedenen Zonen sind diese vom Ätzmittel verschieden dunkel gefärbt worden.

Wie sieht eine Abkühlungskurve eines homogen erstarrenden Mischkristalles aus? Wir haben gesehen, daß die Erstarrung in einem Intervall erfolgt, ähnlich, wie bei der primären Kristallisation etwa des Zinks aus den Zink-Kadmium-Schmelzen. Jedoch geht sie in einer ganz anderen Weise zu Ende, ohne einen Haltepunkt, für den hier gar keine Veranlassung vorliegt. Die Erstarrungskurven der Mischkristalle haben deshalb die in Abb. 40 schematisch dargestellte Form, mit einem wegen verschiedener Fehlerquellen in der Regel verwischten Ende der Erstarrung bei  $b$ .

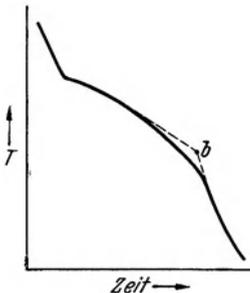


Abb. 40. Erstarrungskurve eines Mischkristalles.

Während die Erstarrungstemperaturen in Abb. 38 durch Zusatz der Komponente  $B$  zur Komponente  $A$  erhöht werden, werden sie, wie ersichtlich, umgekehrt durch Zusatz von  $A$  zu  $B$  erniedrigt. Das Diagramm Abb. 38 stellt deshalb, von der Komponente  $B$  ausgehend, zugleich den Fall einer Mischkristallbildung mit sinkenden Temperaturen dar.

### 3.

Damit, daß bei Mischkristallbildung der Erstarrungsbeginn durch Zusatz eines zweiten Bestandteiles sowohl zu niedrigeren, als auch zu höheren Temperaturen verschoben werden kann, hängt zusammen, daß es neben dem einfachsten Typus des Erstarrungsdiagrammes einer Reihe von Mischkristallen, wie es Abb. 38 wiedergibt, auch kompliziertere Kombinationsfälle mit Maxima oder Minima geben kann, und tatsächlich

gibt. Solche Erstarrungsdiagramme sind schematisch in den Abb. 41 und 42 wiedergegeben. Im Maximum oder Minimum muß die Zusammensetzung der Schmelze dieselbe sein, wie die der sich ausscheidenden Kristalle. Man überzeugt sich hiervon leicht in derselben Weise, in welcher wir die Frage des Anstiegs oder Absinkens der Kurve des Beginnes der Kristallisation ausgehend von einem reinen Bestandteil erörtert haben, indem die entgegengesetzte Annahme zu Widersprüchen führt. Eine Folge davon, daß die Kristalle dieselbe Zusammensetzung haben wie die Schmelze, ist, daß die Mischung von der Zusammensetzung des Maximums bzw. Minimums bei konstanter Temperatur erstarrt. Da nämlich bei der Kristallisation sich die Zusammensetzung weder der Schmelze, noch der Kristalle ändern kann, besteht auch keine Veranlassung für die Entstehung eines Erstarrungs-Intervalles.

Bei allen vom Maximum oder Minimum abweichenden Konzentrationen erfolgt die Erstarrung solcher Legierungen dahingegen genau so, wie wir es soeben für Mischkristalle erörtert haben. Für jede Legierung  $X$  können wir aus dem Zustandsdiagramm sofort die Temperatur des Beginnes und des Endes der Erstarrung sowie die Zusammensetzung des zuerst ausgeschiedenen Kristalles  $c$  und der zuletzt erstarrenden Restschmelze  $d$  angeben. Man sieht im Falle des Maximums Abb. 41, daß  $c$  näher an der Konzentration des Maximums liegt, als die gesamte Legierung, ohne jedoch das Maximum zu erreichen, und daß im Verlaufe der Erstarrung die Zusammensetzung sowohl der Schmelze, als auch der Kristalle sich immer

mehr von der Zusammensetzung des Maximums entfernt. Man ersieht schon hieraus, daß die Existenz des Maximums die Kristallisation nicht beeinflussen kann, mit Ausnahme der Legierung, deren Zusammensetzung gerade dem Maximum entspricht. Im Falle eines Minimums Abb. 42 liegt umgekehrt die Zusammensetzung der ersten sich bildenden Kristalle  $c$  weiter von der Zusammensetzung des Minimums ab, als die Konzentration der Gesamtlegierung, während die Zusammensetzungen sowohl der Schmelze als auch die der Kristalle sich im Verlaufe der Erstarrung der Zusammensetzung des Minimums nähern, ohne es jedoch zu erreichen, wie aus der Lage des Punktes  $d$  folgt. Auch in diesem Falle erfolgt deshalb die Erstarrung aller Legierungen nach dem un-

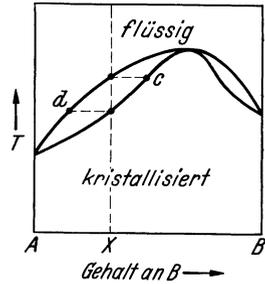


Abb. 41. Diagramm einer Mischkristallreihe mit einem Maximum.

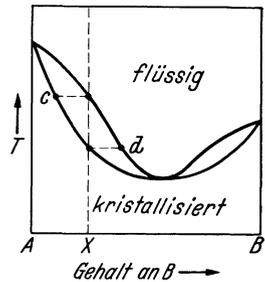


Abb. 42. Diagramm einer Mischkristallreihe mit einem Minimum.

gestörten oben erörterten Schema der Mischkristalle, während nur die Legierung von der Zusammensetzung des Minimums wie ein Einstoffsystem bei konstanter Temperatur erstarrt. Grundsätzlich können auch Maxima und Minima in einem Zustandsdiagramm gleichzeitig auftreten.

In Tabelle 5 sind die binären Legierungen aufgeführt, die nach vollendeter Erstarrung aus ununterbrochenen Mischkristallreihen bestehen. Bei tieferen Temperaturen erleiden diese Legierungen allerdings zum Teil Änderungen ihrer Konstitution durch Reaktionen im festen Zustand.

Tabelle 5. Verzeichnis der binären Legierungen, die aus ununterbrochenen Mischkristallreihen bestehen.

System	Schmelzpunkt der Komponenten		Zusammensetzung und Temperatur des Minimums der Schmelzkurve		
Ag—Au	Ag: 960°	Au: 1063°			
Ag—Pd	Ag: 960°	Pd: ~1550°			
As—Sb	As: 817°	Sb: 630°	87%	Sb	605°
Au—Cu	Au: 1063°	Cu: 1083°	18%	Cu	884°
Au—Ni	Au: 1063°	Ni: 1452°	~17%	Ni	950°
Au—Pd	Au: 1063°	Pd: ~1550°			
Au—Pt	Au: 1063°	Pt: 1773°			
Bi—Sb	Bi: 271°	Sb: 630°			
Cr—Fe	Cr: 1830°	Fe: 1528°	~80%	Fe	~1500°
Co—Ni	Co: 1490°	Ni: 1452°			
Co—Pt	Co: 1490°	Pt: 1773°			
Cu—Ni	Cu: 1083°	Ni: 1452°			
Cu—Pd	Cu: 1083°	Pd: ~1550°			
Cu—Pt	Cu: 1083°	Pt: 1773°			
Fe—Pd	Fe: 1528°	Pd: ~1550°	65%	Pd	~1305°
Fe—Pt	Fe: 1528°	Pt: 1773°			
In—Pb	In: 155°	Pb: 327°			
Ir—Pt	Ir: ~2340°	Pt: 1773°			
K—Rb	K: 63°	Rb: 39°	81,5%	Rb	32,8°
Ni—Pd	Ni: 1452°	Pd: ~1550°	60%	Pd	1237°
Ni—Pt	Ni: 1452°	Pt: 1773°			
Se—Te	Se: 217°	Te: ~450°			

#### 4.

In vielen Fällen können sich Mischkristalle jedoch nicht in allen Zusammensetzungen bilden. Die Mischbarkeit der Metalle ist im Kristallzustand viel geringer als in der Schmelze. Das ist durchaus verständlich, da sich im Kristallzustand beide Bestandteile in dasselbe Raumgitter einordnen müssen, was eine zusätzliche Bedingung gegenüber den Verwandtschaftsbeziehungen, die die Mischbarkeit im flüssigen Zustande bestimmen, bedeutet. Eine notwendige, aber noch nicht ausreichende Bedingung für die Bildung einer ununterbrochenen Mischkristallreihe ist, daß beide Bestandteile in einem und demselben Raumgitter kristallisieren.



auf Grund der Erörterung am Eingang dieser Vorlesung, vom reinen Bestandteil  $B$  ausgehend, von  $b$  aus zu  $e$  und  $f$  sinken, was ja auch für die Konstruktion eines eutektischen Haltepunktes bei  $e$  erforderlich ist. Die Erstarrung der verschiedenen Legierungen findet also im betrachteten System wie folgt statt. Alle Legierungen der Zusammensetzungen von  $A$  bis  $d'$  einerseits und der Zusammensetzungen von  $B$  bis  $f'$  andererseits erstarren genau, wie wenn eine unbeschränkte Mischbarkeit im Kristallzustand bestehen würde. Denn bei diesen Legierungen ist ja die Erstarrung abgeschlossen, ehe die Schmelze die Zusammensetzung und Temperatur des eutektischen Punktes  $e$  erreicht hat, wie man sich sofort überzeugen kann. Sie bestehen also im Kristallzustand aus nur je *einer* Kristallart, sie sind homogen. Anders steht es mit den Legierungen der dazwischenliegenden Konzentrationen  $d'$  bis  $f'$ . Bei allen diesen Legierungen wird die Kristallisation der primären  $A$ -reichen oder  $B$ -reichen Mischkristalle, je nach der Zusammensetzung der Legierung, dadurch abgebro-

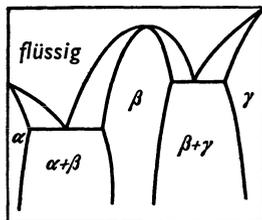


Abb. 44. Schema von Mischkristallgebieten an den Komponenten und im Innern des Zustandsdiagrammes.

chen, daß die Schmelze den Punkt  $e$  erreicht und die Kristallisation des eutektischen Gemenges einsetzt. Diese Legierungen bestehen also im Kristallzustand aus *zwei* Kristallarten, nämlich aus den an  $A$  und den an  $B$  reichen Mischkristallen.

Begrenzte Mischkristallgebiete können nicht nur an den Rändern eines Zustandsdiagrammes, sondern auch im Innern bei *intermediären Kristallarten* auftreten. Hierunter verstehen wir in Erweiterung des Begriffes einer intermetallischen Verbindung alle Kristallarten, die

beiden Komponenten enthalten und von diesen durch *Mischungslücken* getrennt sind. Es ist vielfach zweifelhaft, ob man ein solches Homogenitätsgebiet einer intermediären Kristallart überhaupt einer chemischen Verbindung der Bestandteile zuordnen darf. In Abb. 44 ist als Beispiel schematisch ein Zustandsdiagramm mit drei Mischkristallgebieten, nämlich zweien  $\alpha$  und  $\gamma$  im Anschluß an die beiden Komponenten und einem intermediären  $\beta$  in der Umgebung einer Verbindung wiedergegeben.

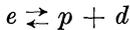
In den betrachteten Diagrammen treten zwei oder drei Arten von Mischkristallen auf, die an  $A$ , an  $V$  und an  $B$  reichen. In komplizierteren Diagrammen sind oft noch mehr Homogenitätsgebiete, also Mischkristallgebiete vorhanden, die voneinander durch *Mischungslücken* getrennt sind. Man pflegt sie zur Unterscheidung kurz mit den griechischen Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  usw. zu bezeichnen. Das ist auch in Abb. 43 und 44 geschehen. In den Legierungen der Zusammensetzungen von  $d$  bis  $e$ , Abb. 43, liegen z. B. primäre  $\alpha$ -Mischkristalle vor und daneben ein  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eutektikum; im Konzentrationsgebiet  $ef$  liegen

umgekehrt primäre  $\beta$ -Kristalle neben dem Eutektikum vor. Die Strukturen des Gebietes  $d-e-f$  sind deshalb denjenigen einer einfachen eutektischen Mischung (s. Vorlesung II) durchaus ähnlich. Die eutektischen Haltezeiten steigen von  $d$  bis  $e$  von Null bis zu einem Höchstwert linear an, um von  $e$  bis  $f$  wieder auf Null abzufallen, wie das in Abb. 43 durch die gebrochene Linie  $dof$  angegeben ist.

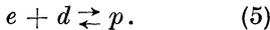
Die Strukturen der Legierungen dieser Konstitution unterscheiden sich von denjenigen der in der II. Vorlesung erörterten einfachen mechanischen Mischung nur dadurch, daß es Konzentrationsgebiete  $md$  und  $nf$  gibt, in denen kein Eutektikum auftritt und die Legierungen nur eine Art von Kristallen aufweisen.

5.

Wir haben bei Erörterung dieses Konstitutionsfalles angenommen, daß, wenn die Schmelze die Zusammensetzung von  $e$  erreicht hat, die zweite sich ausscheidende Kristallart  $f$  rechts von  $e$  liegt, also reicher an  $B$  ist. Das ist durchaus nicht notwendig (Abb. 45); die zweite Kristallart, die jetzt zur Ausscheidung gelangt, kann auch eine Zusammensetzung  $p$  zwischen  $d$  und  $e$  haben. Da wir hier wieder ein System mit drei Phasen haben, ist es nonvariant. Eine eutektische Reaktion



ist aber nicht möglich, da  $e$  mehr an  $B$  als  $p$  und  $d$  enthält. Die nonvariante Reaktion muß dahingegen in einer Bildung oder in einem Zerfall von  $p$  bestehen:



Wie wir sehen, handelt es sich hier um eine peritektische Reaktion, wie sie bei einer Verbindung, die sich vor Erreichung des Schmelzpunktes zersetzt, bereits in der vorhergehenden Vorlesung betrachtet worden ist. Bei Wärmeentziehung vom System findet die Reaktion von links nach rechts, bei Erhitzung von rechts nach links statt.

Da auch die zweite Kristallart  $p$  weniger an  $B$  enthält, als die mit ihr im Gleichgewicht befindliche Schmelze  $e$ , müssen die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation dieser Kristallart (dasselbe gilt für das Ende ihrer Kristallisation) mit zunehmendem Gehalt der Legierungen

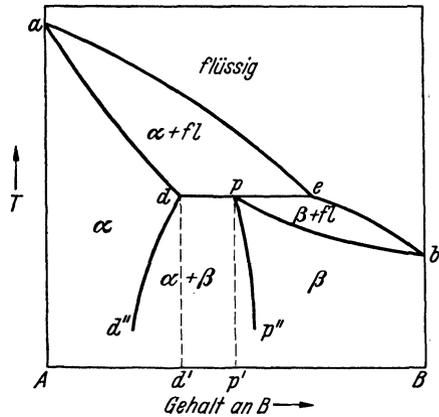


Abb. 45. Schema eines Zustandsdiagrammes mit beschränkter Mischkristallbildung und peritektischer Reaktion.

an  $B$ , wie eingangs dieser Vorlesung erörtert, *sinken*. Wir erhalten auf diese Weise ein Zustandsdiagramm, wie es Abb. 45 zeigt, das in sich widerspruchsfrei ist und das die zweite Variante bei beschränkter Mischkristallbildung darstellt.

Wenn die Zusammensetzung der Legierung links von  $p$  liegt, wird bei der peritektischen Reaktion (5) von den drei beteiligten Phasen zuerst die Schmelze verbraucht, die Erstarrung geht mit der peritektischen Reaktion zu Ende. Wenn umgekehrt die Zusammensetzung zwischen  $p$  und  $e$  liegt, wird hierbei zuerst die Kristallart  $d$  (die  $\alpha$ -Kristalle) verbraucht. Es verbleibt die Schmelze  $e$  neben den Kristallen  $p$ , die weiter wie ein univariantes System in einem Temperatur-Intervall kristallisiert, und zwar nach den Erstarrungsgesetzen homogener Mischkristalle.

Das Diagramm Abb. 45 zerfällt somit in vier Teile. Die Legierungen der Zusammensetzungen  $a$  bis  $d$  erstarren zu homogenen Mischkristallen ohne Störungen durch die peritektische Reaktion, ebenso wie die Legierungen der Konzentrationen  $b$  bis  $e$ . Die Erstarrung der Legierungen des Gebietes  $dp$  beginnt mit der Kristallisation der Mischkristalle  $\alpha$  und endet mit der peritektischen Reaktion zwischen  $d$ ,  $p$  und  $e$ . Die Erstarrung der Legierungen von  $p$  bis  $e$  beginnt in derselben Weise, findet aber mit der peritektischen Reaktion noch nicht ihr Ende. Nach einer Aufzehrung der  $\alpha$ -Kristalle findet hier die weitere Kristallisation zu einem homogenen  $\beta$ -Kristall statt. Nur die Legierungen zwischen  $d$  und  $p$  sind demnach im Kristallzustand heterogen.

Auch bei dieser peritektischen Reaktion sind dieselben Störungen durch Umhüllungen der aufgezehrten Kristallart zu erwarten, wie bei der peritektischen Bildung einer Verbindung (Vorlesung II). Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß in den Mischkristallen die Möglichkeit eines Konzentrationsgefälles und damit eines Ausgleichs der Konzentration durch Diffusion besteht. Falls der restlose Ablauf der peritektischen Reaktion dadurch verhindert wird, daß die primär ausgeschiedene Kristallart durch Säume von  $\beta$  der Zusammensetzung  $p$  umhüllt wird, kristallisiert weiter der Kristall  $\beta$  aus der Schmelze  $e$ , wobei seine Zusammensetzung sich längs der Kurve  $pb$  ändert, während die Zusammensetzungen der Schmelze sich längs der Kurve  $eb$  ändern. Nach vollendeter Erstarrung wird also der  $\beta$ -Mischkristall nicht die Zusammensetzung  $p$  haben, sondern an  $B$  mehr angereichert sein und mit dem  $\alpha$ -Kristall gar nicht im Gleichgewicht sein können. An der Berührungsstelle mit  $\alpha$  wird er die Gleichgewichtskonzentration  $p$  durch Aufnahme von  $A$  erreichen, durch Diffusion von  $B$  wird die Konzentration an  $B$  an der Grenze immer wieder erhöht und immer wieder durch Reaktion mit den  $\alpha$ -Kristallen auf  $p$  herabgedrückt werden, bis die ganzen  $\beta$ -Kristalle restlos die Gleichgewichtskonzentration  $p$  erreicht

haben. Im Gegensatz zum Fall einer peritektisch gebildeten Verbindung ohne Mischkristallbildung kann also hier der Gleichgewichtszustand verhältnismäßig leicht erreicht werden, allerdings nur, wenn der Diffusion bei genügend hoher Temperatur durch längere Erhitzung genügend Zeit gelassen wird.

## 6.

Würden die Zusammensetzungen der Mischkristalle  $\alpha$  und  $\beta$ , die miteinander im Gleichgewicht sind, von der Temperatur unabhängig sein, so würde man für sie in den Diagrammen Abb. 43 und 45 die senkrechten Linien  $dd'$ ,  $pp'$  und  $ff'$  erhalten. Hierzu besteht jedoch phasentheoretisch gar keine Notwendigkeit. Es liegt ein System mit zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  vor, das bei konstantem Druck einen Freiheitsgrad hat. Das bedeutet, daß bei vorgegebener Temperatur die Zusammensetzungen beider Kristallarten eindeutig bestimmt sind, nicht aber, daß sie von der Temperatur unabhängig sein müssen. In der Regel besteht in der Tat eine starke Temperaturabhängigkeit der Sättigungsgrenzen von Mischkristallen; meistens nimmt das Aufnahmevermögen einer Kristallart für einen zweiten Bestandteil mit sinkender Temperatur ab, etwa längs der Kurven  $dd''$ ,  $pp''$  und  $ff''$ . Diese Tatsache ist des öfteren von der größten technischen Bedeutung und ist die Grundlage für die sog. *Aushärtung* von Legierungen, die insbesondere bei den *Leichtmetallen außerordentlich wichtig ist*. Die damit zusammenhängenden Vorgänge im festen Zustand und die sich aus ihnen ergebende thermische Behandlung (*Aushärtung*) werden wir in Kap. VI erörtern.

## 7.

Bisher haben wir Metallpaare besprochen, deren Bestandteile im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind. Das ist durchaus nicht immer der Fall. Genau wie es andere Flüssigkeiten gibt, die sich nicht oder nur in beschränktem Maße miteinander mischen, wie Wasser und Äther, oder Wasser und Benzol, gibt es auch nur beschränkt mischbare Metalle. Ein Diagramm für die Schmelzen für ein Metallpaar dieser Art ist schematisch in Abb. 46 wiedergegeben. Bei Konzentrationen innerhalb der Kurve  $abc$  zerfallen die flüssigen Legierungen in zwei Schichten, deren Zusammensetzungen auf den Schnittpunkten der in Frage kommenden Isothermen, z. B.  $mn$ , mit der Kurve  $abc$  liegen. Eine solche Entmischungskurve findet ihr oberes Ende in dem *kritischen Punkt*  $b$ , der einem kritischen Punkt Gas-Flüssigkeit durchaus analog ist. Im Punkte  $b$  werden beide Schichten identisch.

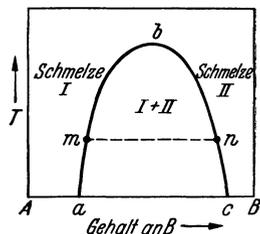
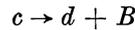


Abb. 46. Mischungslücke im flüssigen Zustand.

Wir betrachten nur den einfachsten Fall, daß die Metalle im Kristallzustand miteinander ein mechanisches Gemenge bilden. Durch Zusatz von  $A$  zu  $B$  wird die Temperatur des Beginnes der Kristallisation erniedrigt (Abb. 47, Kurve  $bc$ ). Im Punkte  $c$  ist die diesem Punkte entsprechende Schmelze zugleich mit den Kristallen von  $B$  und mit einer zweiten Schmelze  $d$  gesättigt. Da drei Phasen (bei konstantem Druck) anwesend sind, besteht nach der Phasenregel (S. 33) ein nonvariantes Gleichgewicht. Die Reaktion



vollzieht sich bei konstanter Temperatur und ohne, daß die Zusammensetzungen der beteiligten Phasen sich ändern würden, bis die Schmelze  $c$  aufgebraucht ist. Es handelt sich hier

um ein Analogon zur eutektischen Reaktion mit dem Unterschied, daß das eine der Reaktionsprodukte, nämlich  $d$ , nicht fest, sondern wieder flüssig ist (distektische Reaktion).

Nachdem die Schmelze  $c$  aufgebraucht worden ist, bleiben zwei Phasen, die Schmelze  $d$  und die Kristalle  $B$  miteinander im Gleichgewicht.

Die Temperatur kann jetzt wieder sinken, und die primäre Kristallisation von  $B$  nimmt ihren Fortgang, jetzt aber aus der  $A$ -reichen Schmelze  $I$  links von der Mischungslücke  $d/c$ , längs der Kurve  $de$ . Nachdem in  $e$  die Sättigung der Schmelze auch an den Kristallen von  $A$  erreicht ist, findet die Erstarrung ihren Abschluß in einer eutektischen Kristallisation.

Es ist leicht einzusehen, daß die eutektische Schmelze  $e$ , die zuletzt zur Erstarrung gelangt, außerhalb der Mischungslücke  $d/c$  im flüssigen Zustand liegen muß. In der Tat, stellen wir uns vor, daß es anders wäre, und daß die Schmelze  $d$ , die mit der Schmelze  $c$  und mit den Kristallen von  $B$  im Gleichgewicht ist, zugleich mit den Kristallen von  $A$  im Gleichgewicht wäre, so daß sich aus den Schmelzen  $c$  und  $d$  gleichzeitig die Kristallisation beider Metalle vollziehen würde (Abb. 48). Wir hätten dann bei konstantem Druck vier Phasen miteinander im Gleichgewicht, nämlich die beiden Schmelzen  $c$  und  $d$  und die beiden Kristallarten  $A$  und  $B$ , was nach der Phasenregel unmöglich ist. Hieraus folgt, daß die

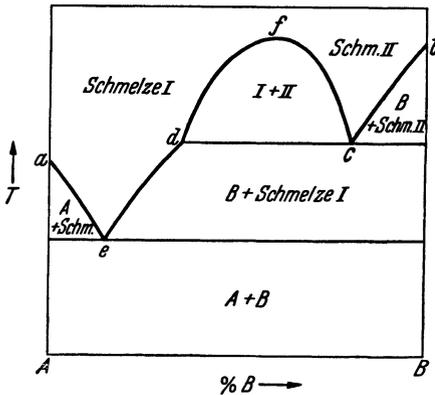


Abb. 47. Schema eines Zustandsdiagrammes mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustand.

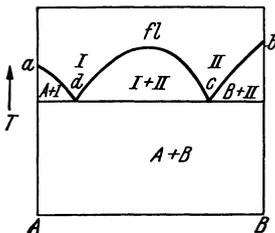


Abb. 48. Ein unmöglicher Diagrammtypus.

Temperatur, bei der neben *B* auch *A* aus der Schmelze (eutektisch) zu kristallisieren beginnt, nicht derjenigen des Punktes *c* entsprechen kann. Hieraus folgt aber eindeutig das Diagramm Abb. 47.

Es gibt Fälle, in denen die Mischbarkeit der beiden Schmelzen bei den Erstarrungstemperaturen bereits praktisch auf Null gesunken ist. Dann liegen die beiden Metallschmelzen unbeeinflusst nebeneinander und kristallisieren jede bei ihrem Schmelzpunkt (Abb. 49) unabhängig von ihrem Mengenverhältnis. Ein solcher Fall liegt z. B. bei dem Metallpaar Blei—Eisen vor und ergibt übrigens die formale Erklärung dafür, daß man Blei ohne jede Gefahr der Verunreinigung in eisernen Gefäßen schmelzen kann. Man muß sich jedoch darüber klar sein, daß es sich hierbei um weiter nichts, als um einen Grenzfall des Diagrammes Abb. 47 handelt, bei dem die Punkte *d* und *c* ganz nahe an die Zusammensetzungen der reinen Komponenten gerückt sind, so daß die Temperatur von *c* praktisch mit dem Schmelzpunkt *b* der Komponente *B* und die Temperatur von *d* praktisch mit dem Schmelzpunkt *a* der Komponente *A* zusammenfällt. Der Punkt *d* kann die Konzentration der reinen Komponente *A* theoretisch nie ganz, sondern nur annähernd erreichen.

Man war lange der Ansicht, daß Metallpaare mit Mischungslücken im flüssigen Zustand gar keine technische Bedeutung haben können. Das Fehlen der Mischbarkeit im flüssigen Zustande wurde als Zeichen der Unmöglichkeit, überhaupt eine Legierung herzustellen, betrachtet. Das ist zweifellos richtig, wenn sich die beiden flüssigen Metalle in zwei Schichten trennen. Wenn es dahingegen gelingt, die Bildung dieser zwei Schichten zu vermeiden, also eine Emulsion der beiden Metalle herzustellen, kann ihre Bedeutung erheblich sein. In den letzten Jahren hat man erkannt, daß Legierungen, die aus Emulsionen erstarren, die wichtige Eigenschaft haben, bei der Bearbeitung auf der Drehbank usw. einen sehr kurzen Span zu bilden. Ein solcher Span erleichtert die Bearbeitung ganz außerordentlich, besonders in automatisch arbeitenden Maschinen, und ist deshalb die Hauptanforderung an sog. *Automatenlegierungen* (Automatenstahl, Automatenmessing, Automatenaluminium usw.). Abb. 50a u. b zeigen an einem Beispiel den Gegensatz zwischen einem kurzen Span, wie er verlangt wird, und einem langen Span, wie er für die Bearbeitung im Automaten unbrauchbar ist.

Von diesem Grundsatz ausgehend, ist es in der letzten Zeit gelungen,

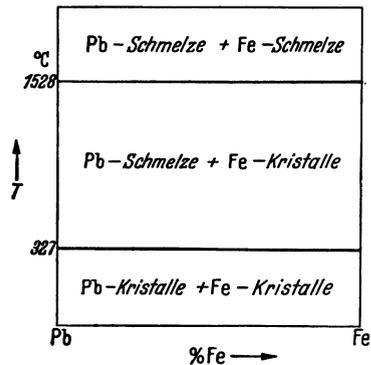


Abb. 49. Zustandsdiagramm Blei—Eisen.

Automatenlegierungen auf der Basis des Aluminiums, des Zinks, des Magnesiums usw. zu entwickeln. Auch die lange bekannten Automaten-

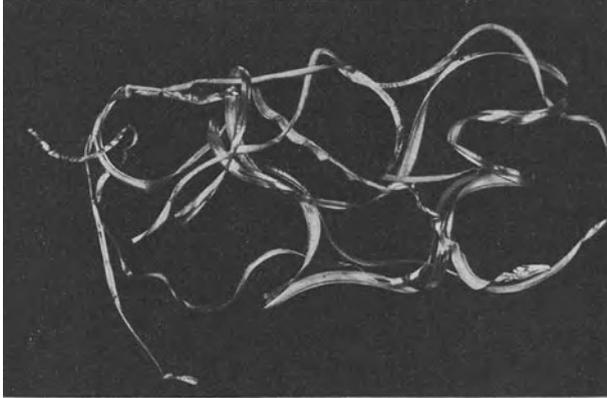


Abb. 50 a. Ein langer Span einer Zinklegierung mit 4% Cu.  
(Aus A. BURKHARDT, Technologie der Zinklegierungen.)

messinge und Automatenstähle sind nach demselben Grundsatz aufgebaut, wohl ohne daß man sich bei ihrer Entwicklung dessen bewußt



Abb. 50 b. Ein kurzer Span des „Automatenzinks“, hergestellt durch Zusatz von Blei und Wismut zur Legierung Abb. 50 a. (Aus A. BURKHARDT, Technologie der Zinklegierungen.)

gewesen wäre. Die ersteren enthalten einige Prozente Blei, die zweiten Mangansulfid in Emulsion.

## V. Vorgänge im festen Zustande.

### Aufbau der Eisen-Kohlenstoff-, der Zink-Kupfer-Legierungen und der Zink-Aluminium-Legierungen als Beispiele.

#### 1.

Wir haben bereits in der ersten Vorlesung am Beispiel der Zink-Aluminium-Legierungen gesehen<sup>1</sup>, daß Reaktionen in metallischen Systemen sich nicht auf Ausscheidungen von Kristallarten aus der Schmelze oder auf Umsetzungen mit der Schmelze beschränken, sondern auch im festen Zustande ohne jede Beteiligung einer Schmelze möglich sind. Als eine solche Reaktion kann ja bereits eine Ausscheidung einer zweiten Kristallart aus einem gesättigten Mischkristall bei Temperatureniedrigung im Falle der Erniedrigung der Sättigungsgrenze, die in der vorigen Vorlesung kurz erörtert worden ist, angesehen werden. Die Reaktionen im Kristallzustand sind nicht selten und haben die größte technische Bedeutung. Diesen wollen wir uns jetzt zuwenden.

Wir erhitzen einen dickeren Eisendraht mit Strom auf helle Weißglut und schalten dann den Strom aus, so daß der Draht sich schnell abkühlt; zu unserem Erstaunen nehmen wir wahr, daß nach Erreichung heller Rotglut der Draht sich von selbst erneut beinahe bis Gelbglut erhitzt, um sich dann endgültig abzukühlen. Im Verlaufe der Abkühlung hat im Draht eine Wärmeentwicklung infolge einer Reaktion stattgefunden, und zwar handelt es sich hierbei um die Umwandlung der oberhalb  $906^\circ$  beständigen sog.  $\gamma$ -Modifikation des Eisens in die unterhalb dieser Temperatur beständige  $\alpha$ -Modifikation. Bei der schnellen Abkühlung hat die Umwandlung nicht bei  $906^\circ$  eingesetzt, sondern ist erst nach einer erheblichen Unterkühlung eingetreten, wobei sie die beobachtete Temperaturerhöhung des Drahtes hervorgerufen hat.

Die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung des Eisens ist die wichtigste Reaktion im Kristallzustand bei den Metallen, vor allen Dingen im Zusammenhang mit den von ihr bestimmten Vorgängen in den Legierungen des Eisens, auf die wir im folgenden zu sprechen kommen werden. Oberhalb  $906^\circ$  zeigt das  $\gamma$ -Eisen die Atomanordnung des flächenzentrierten kubischen Raumgitters (Abb. 51 b), bei der nicht nur die Ecken des Elementarwürfels, sondern auch seine Seiten in der Flächenmitte je ein Atom enthalten; die unterhalb  $906^\circ$  beständige  $\alpha$ -Form kristallisiert dahingegen im raumzentrierten kubischen Raumgitter, bei dem außer den Ecken des Elementarwürfels sich in seinem räumlichen Zentrum ein Atom befindet (Abb. 51 a). Die Dichte und alle anderen Eigenschaften unterscheiden sich bei den beiden Formen des Eisens um endliche Be-

<sup>1</sup> Eine kurze Besprechung des Aufbaus der Zn-Al-Legierungen findet sich am Ende dieser Vorlesung S. 71.

träge. Es handelt sich dabei also um zwei verschiedene *Phasen*, und bei  $906^\circ$  besteht zwischen beiden ein Zweiphasen-Gleichgewicht mit einem Freiheitsgrad, oder bei konstantem Druck ohne Freiheitsgrad. Genau, wie ein Metall bei konstantem Druck einen bestimmten Schmelzpunkt hat, besitzt das Eisen auch einen bestimmten  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlungspunkt, in dem (bei konstantem Druck) die Umwandlung sich bei konstanter Temperatur von Anfang bis zu Ende vollzieht.

Ähnliche Umwandlungen zeigen einige andere Metalle, von denen das bekannteste das Zinn ist, bei dem bei Abkühlung unterhalb von  $18^\circ$  die graue pulverige Modifikation die beständigere ist. Diese Um-

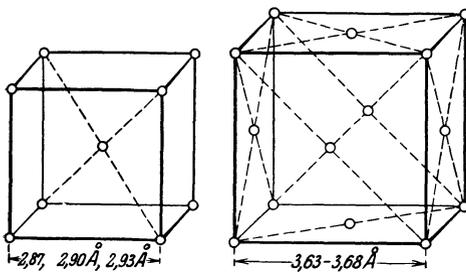


Abb. 51 a.

Abb. 51 b.

a) Raumgitter der  $\alpha$ -Modifikation des Eisens, kubisch raumzentriert. b) Raumgitter der  $\gamma$ -Modifikation des Eisens, kubisch flächenzentriert.

wandlung ist die Ursache der bei tiefer Temperatur des öfteren beobachteten Zerfallerscheinungen an Zinngegenständen, die man als *Zinnpest* bezeichnet.

Da es sich bei der Umwandlung der Metalle um Bildung einer neuen Phase aus einer vorhandenen handelt, besteht zwischen einer solchen Umwandlung und dem Schmelzpunkt im Sinne

der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten und also auch von den Zustandsdiagrammen gar kein Unterschied. Wenn gewisse Voraussetzungen über Bildung von Mischkristallen (oder das Fehlen von solchen) gemacht sind, können wir leicht die entsprechenden Zustandsdiagramme ableiten. Wir wollen hier nur zwei Beispiele erörtern, zunächst das in Abb. 52 wiedergegebene.

Wir nehmen an, daß die Metalle *A* und *B* sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischen und zu einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen  $\gamma$  erstarren. Bei den Temperaturen  $T_A$  und  $T_B$  erleiden die beiden Metalle jedoch Umwandlungen; bei tieferer Temperatur wird das Metall *A* in der Form  $\alpha$ , und das Metall *B* in der Form  $\beta$  beständig. Diese beiden Kristallarten sollen miteinander nur in ganz beschränktem Umfang Mischkristalle bilden.

Die Umwandlung bei den Legierungen verläuft in diesem Falle genau nach demselben Schema, wie die Erstarrung eines mechanischen Gemenges (Vorlesung II und IV), mit dem einzigen Unterschied, daß an Stelle der flüssigen Lösungen die Mischkristalle  $\gamma$  treten. Der Ablauf der Umwandlung wird dadurch beeinflußt, daß in den festen  $\gamma$ -Kristallen in einem der Schmelze gegenüber wesentlich verstärkten Maße Verzögerungerscheinungen auftreten können. Abgesehen von diesem Unter-

schied könnten wir für den Verlauf der Umwandlungen die Betrachtungen der II. und IV. Vorlesung wörtlich wiederholen. Ihre eingehendere Erörterung erübrigt sich deshalb.

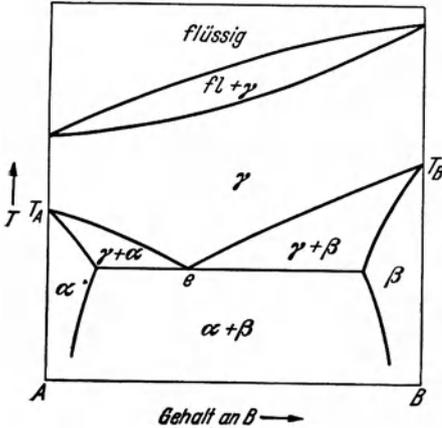


Abb. 52. Beispiel einer Umwandlung im Kristallzustand.

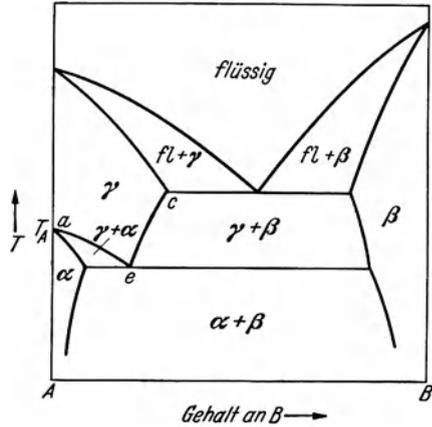


Abb. 53. Beispiel einer Umwandlung im Kristallzustand.

In Abb. 53 ist ein anderer möglicher Fall wiedergegeben, in dem die Erstarrung aus der Schmelze zur Bildung von zwei Arten von Mischkristallen  $\gamma$  und  $\beta$  mit beschränkter Mischbarkeit führt. Der Bestandteil  $A$  erleidet bei der Temperatur  $T_A$  eine Umwandlung in eine  $\alpha$ -Form. Durch Zusatz des zweiten Bestandteiles  $B$  wird die Umwandlungstemperatur erniedrigt, bis die Kurve des Beginnes der Umwandlung  $ae$  die Sättigungskurve  $ce$  der  $\gamma$ -Mischkristalle schneidet. Im Punkte  $e$  ist der Mischkristall  $\gamma$  zugleich an  $\alpha$  und an  $\beta$  gesättigt, es findet hier also bei konstantem Druck bei der Abkühlung eine nonvariante Reaktion



statt. Der Punkt  $e$  ist hier ebenso wie in Abb. 52 einem eutektischen Punkt beim Ende der Erstarrung durchaus analog. Er wird ein *eutektoider* Punkt genannt. Die Struktur ist der eutektischen durchaus ähnlich, nur meistens feiner. Sie ist in Abb. 54 am Beispiel der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen,

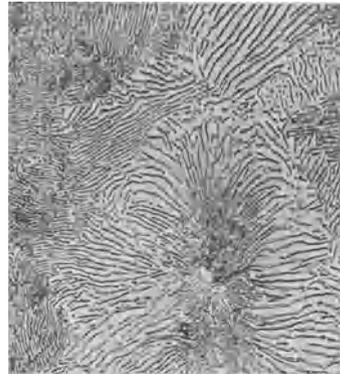


Abb. 54. Mikrostruktur eines Eutektoids (Perlit). Vergr. 100 $\times$ . (Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

auf die wir anschließend zu sprechen kommen werden, wiedergegeben.

## 2.

Wir haben die wichtigsten Typen von Zustandsdiagrammen binärer Legierungen kennengelernt. Es ist des öfteren erwähnt worden, daß in Wirklichkeit meistens Kombinationen dieser Typen auftreten. Wir wollen solche Kombinationen nun an zwei technisch wichtigen Beispielen, den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, die die Grundlage aller Stähle darstellen, und an Kupfer-Zink-Legierungen, aus denen das bekannte Messing besteht, erörtern. Wir fangen mit dem wichtigsten der metallischen Werkstoffe, dem Stahl an (Abb. 55).

Wir tragen den Kohlenstoffgehalt im Diagramm in Gewichtsprozenten nach rechts auf, so daß die Zusammensetzung des reinen Eisens sich an

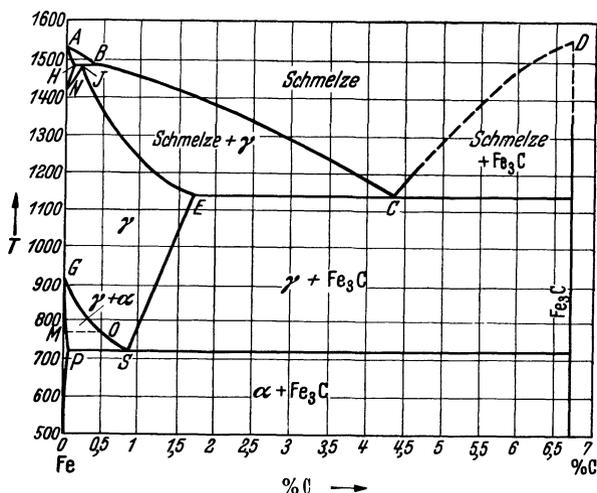


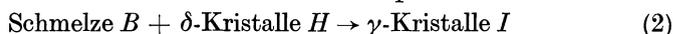
Abb. 55. Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen (Zementitsystem).

der linken Seite des Diagrammes befindet. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $1528^\circ$  ( $A$ ). Außer dem schon vorher im Versuch gezeigten Umwandlungspunkt bei  $906^\circ$  ( $G$ ) hat das Eisen noch einen zweiten bei  $1401^\circ$  ( $N$ ). Die aus der Schmelze zunächst kristallisierende Modifikation, die oberhalb von dieser Temperatur beständig ist, wird  $\delta$  genannt. Zwischen  $1401^\circ$  und  $906^\circ$  ist die Modifikation  $\gamma$  beständig, und unterhalb  $906^\circ$   $\alpha$ . Die Umwandlungen vollziehen sich beim reinen Eisen, wie erörtert, alle bei konstanter Temperatur.  $\alpha$  ist, wie bereits erwähnt, kubisch raumzentriert,  $\gamma$  kubisch flächenzentriert und  $\delta$  wieder kubisch raumzentriert. Alles spricht dafür, daß es sich bei der Modifikation  $\delta$  um weiter nichts, als die Wiederbildung der Phase  $\alpha$  bei hoher Temperatur handelt, die nach einer Lücke wieder als die beständigste Phase auftritt. Auf diese sehr eigenartigen Verhältnisse können wir hier nicht näher eingehen.

Durch Zusatz von Kohlenstoff zur Schmelze sinkt die Temperatur des Beginnes der Kristallisation. Also müssen die aus der Schmelze sich

ausscheidenden, kohlenstoffhaltigen  $\delta$ -Mischkristalle *weniger* an  $C$  enthalten als die Schmelze, ganz im Sinne unserer früheren Überlegungen. Deshalb liegt die Soliduslinie  $AH$  links von der Liquiduslinie  $AB$ .

Bei Erreichung der Horizontalen  $HIB$  wird die Kristallisation der  $\delta$ -Kristalle durch das Dazwischentreten einer peritektischen Reaktion



unterbrochen, wobei, wie man sieht, peritektisch ein kohlenstoffhaltiger  $\gamma$ -Mischkristall entsteht, der eine feste Lösung von Kohlenstoff im  $\gamma$ -Eisen (sog. *Austenit*) darstellt. Da er sich bei  $I$  *peritektisch* bildet, muß seine Zusammensetzung zwischen derjenigen der Schmelze  $B$  und des Mischkristalles  $H$  liegen. Er enthält also mehr Kohlenstoff, als der mit ihm im Gleichgewicht befindliche  $\delta$ -Kristall  $H$ . Folglich muß also die Temperatur der  $\delta$ - $\gamma$ -Umwandlung des Eisens durch Zusatz von Kohlenstoff erhöht werden, wie das tatsächlich die Kurven  $NH$  und  $NI$  zeigen. Die erste gibt die Temperaturen und die Zusammensetzungen der  $\delta$ -Kristalle an, die an  $\gamma$  gesättigt sind, die zweite die Temperaturen und Zusammensetzungen der  $\gamma$ -Kristalle, die ihrerseits mit den  $\delta$ -Kristallen im Gleichgewicht stehen. Wir sehen, daß die Gestalt des Zustandsdiagrammes im Gebiete der  $\delta$ - $\gamma$ -Umwandlung im Einklang mit den von uns für die Schmelzen erörterten Prinzipien steht.

Nach vollendeter Reaktion (2) bestehen die Legierungen, je nach ihrer Zusammensetzung, aus  $\delta$ - und  $\gamma$ -Mischkristallen oder aus  $\gamma$ -Kristallen und Schmelze. Das erstere gilt, wenn der Kohlenstoffgehalt geringer als bei  $I$  ist, das zweite, wenn er den bei  $I$  übersteigt. Bei weiterer Abkühlung findet im letzteren Fall eine Fortsetzung der Kristallisation von  $\gamma$ , aber jetzt aus der Schmelze statt, und zwar gibt  $BC$  als Liquiduskurve die Temperaturen und Zusammensetzungen der an  $\gamma$ -gesättigten Schmelze und  $IE$  die Temperaturen und Zusammensetzungen der mit der Schmelze im Gleichgewicht stehenden  $\gamma$ -Kristalle an.

Bei Legierungen zwischen den Zusammensetzungen von  $A$  und  $B$  beginnt die Kristallisation, wie wir gesehen haben, durch Ausscheidung von  $\delta$ . Bei Zusammensetzungen links von  $H$  findet sie hiermit auch ihren Abschluß. Die Legierungen wandeln sich bei weiterer Abkühlung im *festen* Zustand um, indem der  $\delta$ -Mischkristall bei Erreichung der Kurve  $NH$  einen Mischkristall  $\gamma$  ausscheidet. Im weiteren Verlauf der Umwandlung sinken die Temperaturen und die Kohlenstoffgehalte der  $\delta$ - und  $\gamma$ -Kristalle längs der Kurven  $HN$  und  $IN$ , wobei der Konzentrationsausgleich in *beiden* Phasen durch Diffusion erfolgt, bis die Zusammensetzung des  $\gamma$ -Kristalles gleich der Zusammensetzung der ganzen Legierung geworden ist. Dann ist die Umwandlung abgeschlossen, die Legierung besteht aus homogenen  $\gamma$ -Kristallen.

Die Erstarrung der Legierungen der Zusammensetzungen zwischen  $H$  und  $B$  beginnt in derselben Weise; bei diesen Legierungen wird jedoch

vor Ende der Erstarrung die peritektische Temperatur der Linie  $HIB$  erreicht. Für die Legierungen von  $H$  bis  $I$  findet die Erstarrung hier, wie erwähnt, ihren Abschluß. In den Legierungen von  $I$  bis  $B$  wird die Kristallart  $\delta$  aufgezehrt, ehe die Schmelze verbraucht ist, und die Erstarrung geht, wie oben erwähnt, weiter und zu Ende, indem  $\gamma$  aus der Schmelze kristallisiert. Bei Legierungen, die rechts von  $B$  liegen, findet überhaupt keine Kristallisation von  $\delta$  statt. Es entsteht hier direkt aus der Schmelze der  $\gamma$ -Mischkristall der Zusammensetzungen der Soliduskurve  $IE$  im Gleichgewicht mit den entsprechenden Schmelzen der Liquiduslinie  $BC$ .

Auch der  $\gamma$ -Mischkristall kann nicht unbegrenzte Mengen an Kohlenstoff aufnehmen. Sobald die Schmelze die Temperatur und Zusammensetzung des Punktes  $C$  erreicht hat, ist sie zugleich an  $\gamma$  und der Verbindung  $Fe_3C$  (Zementit, Punkt  $D$ ) gesättigt. Als Abschluß der Kristallisation findet hier eine eutektische Reaktion:

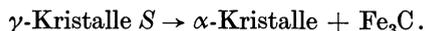


statt.

Wie man sieht, bestehen die Legierungen links von  $E$  nach vollendeter Erstarrung nur aus  $\gamma$ -Mischkristallen, diejenigen zwischen  $E$  und  $C$  enthalten dahingegen außer primären  $\gamma$ -Kristallen noch das Eutektikum  $\gamma + Fe_3C$  (den sogenannten *Ledeburit*).

Wir haben uns jedoch schon viel zu lange mit der Kristallisation der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen aus der Schmelze und mit dem  $\delta$ -Gebiet befaßt, das zwar ein erhebliches theoretisches, aber nur ein geringes technisches Interesse hat. Die Gefügebildung des kohlenstoffhaltigen Eisens, also des Stahles, ist nämlich mit seiner Erstarrung noch keineswegs abgeschlossen, sondern erhält seine endgültige Gestalt erst nach dem Durchlaufen der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung, mit der wir uns noch gar nicht beschäftigt haben und die die Basis der *ganzen technischen Stahlbehandlung* ist.

Die Umwandlungstemperatur  $\gamma$ - $\alpha$  wird beim Eisen, im Gegensatz zur Umwandlung  $\delta$ - $\gamma$ , durch Zusatz von Kohlenstoff erniedrigt, und zwar liegt hier in großer Annäherung der einfache Fall vor, daß die  $\alpha$ -Kristalle beinahe keinen (0,04%) Kohlenstoff aufzunehmen vermögen, im Gegensatz zu den  $\gamma$ -Kristallen, die im Punkte  $E$  maximal 1,7% C enthalten. Da sich aus den eisenreichen  $\gamma$ -Kristallen somit praktisch das reine  $\alpha$ -Eisen ausscheidet, verläuft die Kurve  $GS$ , die die Temperaturen und Zusammensetzungen der mit  $\alpha$  gesättigten  $\gamma$ -Mischkristalle angibt, mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu tieferen Temperaturen. Die Ausscheidung von  $\alpha$  vollzieht sich hier, wie oben erörtert, in einem Temperaturintervall, während die  $\gamma$ -Mischkristalle sich immer mehr an Kohlenstoff anreichern. Bei Erreichung des Punktes  $S$  mit 0,9% C ist der  $\gamma$ -Kristall auch an Zementit  $Fe_3C$  gesättigt, und es findet die *eutektoide* Reaktion statt:



Hierbei entsteht die schöne lamellare Struktur, die wir in Abb. 54 gezeigt haben und die man *Perlit* nennt; er ist ein wesentlicher Bestandteil der Strukturen vieler technischer Stähle.

Bei der Abkühlung bis auf  $769^\circ$ , die Temperatur des Punktes *M*, wird das bei höheren Temperaturen nicht magnetische Eisen ferromagnetisch. Innerhalb des engen Bereiches der  $\alpha$ -Mischkristalle wird die Temperatur der magnetischen Umwandlung (der *Curiepunkt*) durch Kohlenstoffzusatz nicht wesentlich beeinflusst. Der Curiepunkt, also die Temperatur des Verlustes des Ferromagnetismus wird nicht als eine Phasenumwandlung betrachtet. Der Verlust des Ferromagnetismus bei der Erhitzung und seine Wiederkehr bei der Abkühlung bis unterhalb  $769^\circ$  erfolgen grundsätzlich nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich. Es handelt sich also nur um die Änderung einer Eigenschaft einer homogenen Phase (des *Ferrits*), die beim Curiepunkt besonders schnell verläuft, was beim normalen Experiment eine praktisch scharfe Temperaturlage dieses Punktes ergibt. Diese Temperatur darf aber nicht als Gleichgewichtstemperatur zweier Phasen betrachtet werden, wie das die Voraussetzung einer wahren Phasenumwandlung wäre. Diesem Umstand entspricht die Tatsache, daß der Curiepunkt auch im Mischkristall praktisch scharf bleibt, wie im reinen Eisen, und nicht durch ein Intervall ersetzt wird. Die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten und die Phasenlehre finden im vorliegenden Fall keine Anwendung, da es beim Curiepunkt sich gar nicht um ein heterogenes Gleichgewicht handelt. Die „ferromagnetische Umwandlung“ gehört deshalb eigentlich gar nicht in das Zustandsdiagramm und soll hier nicht weiter erörtert werden.

Die Kurve *SE* ist weiter nichts als die Sättigungskurve des  $\gamma$ -Mischkristalls an Kohlenstoff im Gleichgewicht mit dem Zementit  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Sie hat dieselbe Bedeutung, wie z. B. die Kurven *dd''* und *ff''* in Abb. 43, Vorlesung IV.

Der Verlauf der Kurve *CD* des Beginnes der primären Kristallisation des Zementits  $\text{Fe}_3\text{C}$  aus der Schmelze ist nur zu einem kleineren Teil untersucht worden. Sie verläuft außerordentlich steil zu höheren Temperaturen. Es ist ganz unsicher und sogar unwahrscheinlich, daß die Verbindung  $\text{Fe}_3\text{C}$  ohne Zersetzung schmilzt und also ein offenes Maximum bildet. Vermutlich wird sie unter Zersetzung und Bildung von Graphit, also Ausscheidung der reinen Kohlenstoffkomponente und einer Schmelze auf der Kurve *CD* schmelzen. Dieser Teil des Zustandsdiagrammes hat wieder nur geringere technische Bedeutung.

In den nachfolgenden Bildern werden einige Strukturen von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen wiedergegeben. Man wird feststellen, daß sie — wenigstens im Rahmen dieser Erörterung — praktisch nur durch die Umwandlungsvorgänge  $\gamma$ - $\alpha$  und nicht mehr durch die Erstarrung be-

stimmt sind. Im Gleichgewicht ist die Erstarrungsstruktur ja bei C-Gehalten bis zu 1,7% (Punkt *E*) auch restlos ausgelöscht.

Abb. 56 zeigt das reine  $\alpha$ -Eisen. Man nennt diesen Gefügebestandteil *Ferrit*. Er besteht aus einheitlichen Polygonen, die die einzelnen Kristallite des Eisens sind. Sie sind jedoch nicht aus dem Schmelzfluß gewachsen, sondern erst bei  $906^\circ$  durch *Umkristallisation* des  $\gamma$ -Eisens entstanden.

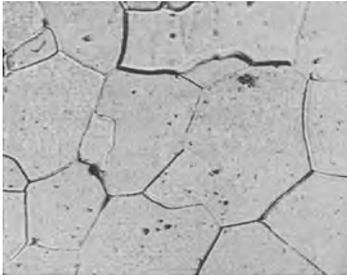


Abb. 56. Mikrostruktur des  $\alpha$ -Eisens (des Ferrits). Vergr.  $200\times$ . (Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

Ein Stahl mit 0,26% C, Abb. 57, besteht nach geeigneter Ätzung aus zwei Bestandteilen, den primären hellen Kristallen und einem sie umgebenden später entstandenen dunklen Bestandteil. Wie eine Beobachtung bei stärkerer Vergrößerung lehrt, handelt es sich bei diesem dunklen Bestandteil um das

Eutektoid Perlit (das schon in Abb. 54 dargestellt worden ist), eine Feststellung, die im Einklang mit dem Zustandsdiagramm steht. Die Menge des Perlits nimmt zu mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, vgl. Abb. 58 von Fe mit 0,53% C. Bei 0,9% C ist die Zusammensetzung

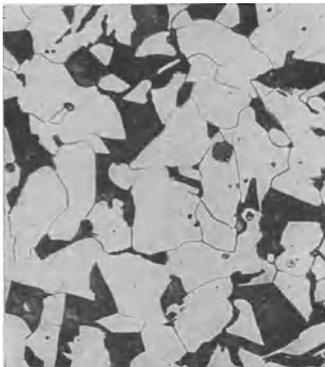


Abb. 57. Mikrostruktur eines Stahles mit 0,26% C (Ferrit und Perlit). Vergr.  $100\times$ . (Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

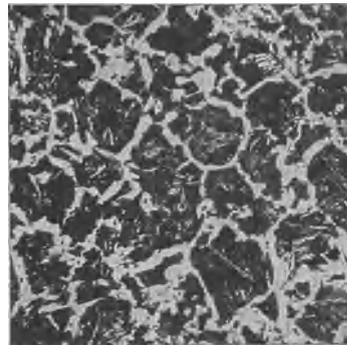


Abb. 58. Mikrostruktur eines Stahles mit 0,53% C (Ferritnetz und Perlit). Vergr.  $100\times$ . (Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

des Punktes *S* erreicht, der Stahl besteht aus reinem Perlit, wie es die Abb. 54 uns gezeigt hat. Wenn der Perlit bei einer ungestörten Abkühlung aus dem  $\gamma$ -Felde entsteht, hat er die typische in Abb. 54 wiedergegebene streifige Struktur. In dieser Ausbildungsform wird er *streifiger* oder *lamellarer* Perlit genannt, im Gegensatz zum *körnigen* Perlit, der ebenfalls ein fein verteiltes Gemenge von Ferrit und Zementit darstellt,

aber unter ganz anderen Bedingungen entsteht. Ein solcher Stahl heißt dementsprechend *eutektoider Stahl*, während die Stähle mit geringeren Kohlenstoff-Gehalten *untereutektoide Stähle* und mit höheren *übereutektoide Stähle* genannt werden. Bei weiterer Erhöhung des Kohlenstoff-Gehaltes finden wir im Gefüge, wie es das Zustandsdiagramm verlangt, primäre Kristalle des Zementits  $\text{Fe}_3\text{C}$ , der sich während der Abkühlung des Stahles längs der Kurve  $SE$  ausgeschieden hat, und dazwischen den bei geringer Vergrößerung als dunkle Masse erscheinenden Perlit. Das Strukturbild ähnelt demjenigen der Abb. 58 mit dem Unterschied, daß das helle Netz nicht aus Ferrit, sondern aus Zementit besteht. Stähle mit mehr als 1,7% C, entsprechend dem Punkte  $E$  werden nicht hergestellt. Bei höheren C-Gehalten befindet man sich im Gebiet des Gußeisens.

### 3.

Es ist mit allem Nachdruck zu betonen, daß die technischen Stähle außer Eisen und Kohlenstoff *immer* noch andere Zusätze, wie Mn, Si, P, S und zuweilen Ni, Cr, Mo, V, um nur einige zu nennen, enthalten. Die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge in solchen Stählen verlaufen bis zu einem gewissen Grade abweichend von denjenigen in reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Man darf deshalb nicht vergessen, daß die Anwendung des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms auf technische Stähle mit Vorsicht zu erfolgen hat; so hängt z. B. die Konzentration des Perlitpunktes  $S$  in nicht unerheblichem Maße von dem Gehalt an weiteren Zusätzen ab, sie wird in der Regel zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten verschoben. Man braucht sich also nicht zu wundern, daß z. B. ein technischer Stahl mit höherem Mangengehalt bereits bei 0,7% C eine reine Perlitstruktur zeigt. Damit wird auch die thermische Behandlung der Stähle, die wir in Kap. VI erörtern, oft entscheidend beeinflusst.

Die sowohl grundsätzliche, als auch technische Bedeutung des Eisen-Kohlenstoff-Diagrammes wird dadurch nicht berührt. Um eine kompliziertere Erscheinung zu erörtern und zu verstehen, ist es zuerst notwendig, ihre einfachen Grundlagen zu beherrschen. Die Kenntnis und Beherrschung des Eisen-Kohlenstoff-Diagrammes ist eine völlig unentbehrliche Grundlage für jede Behandlung von Fragen der praktischen Stahltechnik.

### 4.

Zahlreiche Beobachtungen beweisen, daß der Zementit  $\text{Fe}_3\text{C}$  keine beständige Kristallart darstellt, sondern bei genügend langer Erhitzung im festen Zustand auf genügend hohe Temperaturen in den reinen Kohlenstoff in Gestalt des Graphits und in eine entsprechende eisenreiche Kristallart, meistens  $\gamma$ -Eisen (Austenit) zerfällt. Sein Auftreten im Zustandsdiagramm verdankt der Zementit lediglich seiner leichten Keimbildung und Kristallisation und der außerordentlichen Kristalli-

sationsträgheit des Graphits. Streng genommen, handelt es sich bei dem bisher betrachteten Eisen-Kohlenstoff-Diagramm um ein un-

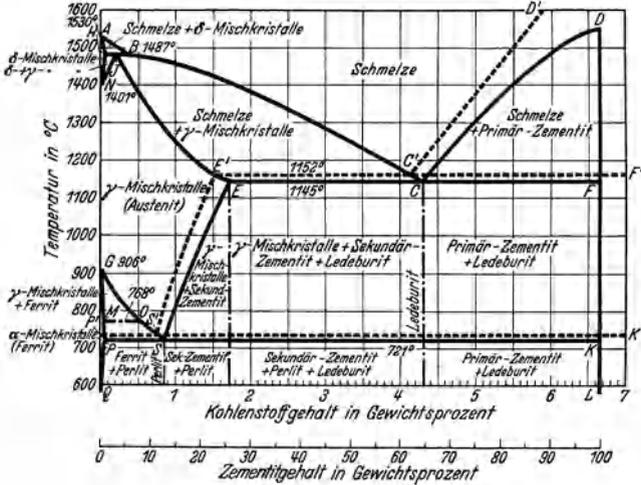


Abb. 59. Doppeldiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen (die Schmelztemperatur des Eisens ist auf 1530° abgerundet worden).

beständiges (*metastabiles*) System im Gegensatz zu dem anderen *stabilen* Graphitsystem. Indem man diese beiden Diagramme übereinander aufträgt, erhält man das bekannte *Doppeldiagramm* der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.

Wir haben darauf verzichtet, in Abb. 55 auch das Graphitdiagramm zu bringen, um die Erörterung nicht zu erschweren. Das Doppeldiagramm in der üblichen Form ist in Abb. 59 wiedergegeben. Wir wollen es nicht eingehender erörtern, bemerken jedoch nur, daß die Gleichgewichtslinien des Graphitdiagramms gestrichelt dargestellt sind und in dieser Lage grundsätzlich der Bedingung genügen, daß der Graphit dem Zementit gegenüber die beständigeere Kristallart darstellt.<sup>1)</sup>



Abb. 60. Graues Gußeisen, ungeätzt. Vergr. 75 ×. (Aus E. PREUSS, Die praktische Nutzenanwendung der Prüfung mit Hilfe des Mikroskopes.)

<sup>1)</sup> Die geschilderte Auffassung des Fe-C-Doppeldiagrammes entspricht der Meinung der überwiegenden Mehrzahl der Stahlfachleute. Vereinzelt wird heute angenommen, daß der Zementit bei hohen Temperaturen stabil wird. Auf die Erörterung der Vorgänge im festen Zustand ist das ohne Einfluß.

Der Graphit und der Zementit können nicht in *einem* Zustandsdiagramm nebeneinander auftreten, da sie miteinander nicht im Gleichgewicht sein können.

Die Kristallisation des Graphits hängt sehr stark von Zusätzen zum Eisen ab. Durch Silizium wird sie stark gefördert, durch Mangan erschwert. Während das Auftreten des Graphits in den Stählen verhindert werden muß, beruht die Herstellung des *Graugusses* auf der Kristallisation der Legierung im Graphit-System. Abb. 60 gibt die typische Struktur von grauem Gußeisen wieder; die dunklen gekrümmten Streifen sind die Graphitkristalle. Wenn sich in Gußeisen bei schneller Erstarrung an Stelle von Graphit Zementit ausscheidet, entsteht *weißes Gußeisen*, das außerordentlich hart und spröde ist, zumal seine Grundmasse *martensitisch* (vgl. S. 75) ist.

## 5.

Das Zustandsdiagramm der Kupfer-Zink-Legierungen ist in Abb. 61 wiedergegeben. Wie man sieht, umfaßt es eine große Reihe von Mischkristallarten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  mit dazwischen liegenden Mischungslücken, also mechanischen Gemengen der angrenzenden homogenen Phasen. Diese Kristallarten entstehen aus dem Schmelzfluß in einer Reihe von peritektischen Reaktionen, und bieten somit ein Beispiel für den in Vorlesung IV erörterten Konstitutionsfall.

Der Schmelzpunkt des Kupfers, der bei  $1083^\circ$  liegt, wird durch Zusatz von Zink erniedrigt. Bis zum Punkte *B* bei etwa 33% Zink bilden sich die kupferreichen  $\alpha$ -Mischkristalle, die, wie man sieht, ärmer sind an Zink, als die zugehörigen Schmelzen, wie das dem Absinken der Schmelztemperaturen mit zunehmendem Zinkgehalt entspricht. Bei  $905^\circ$ , der Temperatur der isothermen Linie *BCD* findet eine peritektische Reaktion statt:



Während die Legierungen der Konzentrationen bis zum Punkte *B* nach vollendeter Erstarrung im Gleichgewicht nur aus  $\alpha$ -Mischkristallen bestehen, bestehen die Legierungen der Konzentrationen zwischen *B* und *C* aus einem Gemenge von  $\alpha$  und von  $\beta$  (vgl. Abb. 62). Bei höheren Zinkgehalten findet die Kristallisation der  $\beta$ -Mischkristalle unmittelbar aus der Schmelze statt, und die Legierungen von *C* bis *G* bestehen nach der Erstarrung nur aus homogenen  $\beta$ -Mischkristallen. Bei  $835^\circ$ , der Temperatur der isothermen Geraden *GH*, findet wieder eine peritektische Reaktion statt:



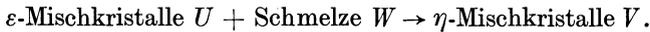
Hierbei ist zu bemerken, daß die Zusammensetzung *H* der  $\gamma$ -Kristalle theoretisch etwas links von der Zusammensetzung der an der peritek-



Geraden  $OPQ$  wieder die peritektische Bildung von  $\varepsilon$ -Mischkristallen erfolgt:



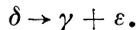
Bei höheren Zinkgehalten kristallisieren aus der Schmelze primär die  $\varepsilon$ -Kristalle, bis bei der Temperatur der isothermen Geraden  $UVW$  erneut eine peritektische Umsetzung eintritt:



Die  $\eta$ -Mischkristalle erstrecken sich bis zum reinen Zink. Die Schmelztemperatur des letzteren wird also durch Zusatz von Kupfer *erhöht*.

Es erübrigt sich, hier die peritektischen Umsetzungen im einzelnen zu schildern, da sie dem grundsätzlichen in Vorlesung IV geschilderten Verlauf gegenüber nichts Neues bieten. Es ergeben sich jedoch im festen Zustand bei tieferen Temperaturen noch einige Eigentümlichkeiten, auf die kurz eingegangen werden muß.

Die Mischkristalle  $\delta$  sind nur in einem begrenzten Temperaturgebiet beständig und zerfallen bei der Temperatur der isothermen Geraden  $RST$  *eutektoid* in  $\gamma$  und in  $\varepsilon$ -Kristalle:



Bei tieferen Temperaturen tritt deshalb die  $\delta$ -Phase gar nicht auf.

Das Zustandsgebiet der  $\alpha$ -Mischkristalle *erweitert* sich nach tieferen Temperaturen hin, was einen verhältnismäßig seltenen Fall darstellt. (Nach neueren Untersuchungen scheint es unterhalb von  $500^\circ$  sich wieder zu verengen, was in den hier betrachteten Zusammenhängen ohne Bedeutung ist.) Das Zustandsgebiet der  $\beta$ -Mischkristalle *verengt* sich dahingegen mit sinkender Temperatur nach beiden Seiten hin erheblich. Der eigenartige Verlauf des heterogenen Gebietes  $\alpha + \beta$  hat zur Folge, daß Legierungen der an  $C$  und  $D$  nahe liegenden Zusammensetzungen zuerst nach der Erstarrung aus der Schmelze, wie oben angegeben, aus homogenen  $\beta$ -Mischkristallen bestehen, mit sinkender Temperatur in steigenden Mengen neben  $\beta$ - auch  $\alpha$ -Kristalle enthalten und schließlich bei etwa  $500^\circ$  im Gleichgewicht nur aus homogenen  $\alpha$ -Kristallen aufgebaut sind.

Wir haben auf diesen Punkt hingewiesen, weil er eine größere technische Bedeutung hat. Die  $\alpha$ -Kristalle, aus denen das sog.  $\alpha$ -Messing besteht, sind bei tieferen Temperaturen geschmeidig, die Gemenge von  $\alpha$  und  $\beta$  (die  $\alpha + \beta$ -Messinge) sind verhältnismäßig spröde. Für plastische Verformungen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, wie Drahtziehen, Blechwalzen usw., ist es also erwünscht, ein möglichst reines  $\alpha$ -Gefüge zu haben. Eine Legierung mit 63% Cu und 37% Zn, das sog. 63er Messing, ein typischer Vertreter einer solchen Gattung, muß deshalb zur Erzielung einer homogenen Struktur bei

möglichst tiefen Temperaturen gegläht werden, möglichst in der Nähe von  $500^{\circ}$ . Glüht man es dahingegen, etwa nach dem Walzen, in dem Wunsch, es wieder weich zu erhalten (vgl. Vorlesung IX, S. 111), bei zu

hohen Temperaturen aus, so bewirkt man dadurch eine teilweise Bildung von  $\beta$ -Kristallen, und das Messing wird spröder.

Bei hohen Temperaturen sind umgekehrt die  $\beta$ -Kristalle (das  $\beta$ -Messing) besonders leicht verformbar. Eine besonders beliebte Zusammensetzung ist 58% Cu, 42% Zn. Bei gewöhnlicher Temperatur besteht dieses Messing aus  $\alpha$ - und aus  $\beta$ -Kristallen ( $\alpha + \beta$ -Messing). Um es gut bearbeiten zu können, muß man daher die Verarbeitungstemperatur, etwa beim Strangpressen von Bolzen, über etwa  $750^{\circ}$  erhöhen, wenn man günstige Ergebnisse

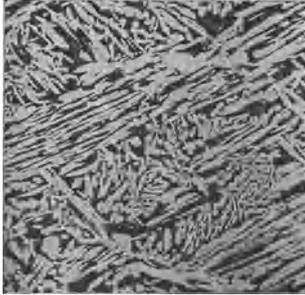


Abb. 62.  $\alpha + \beta$ -Gefüge einer gepreßten Stange mit 57,7% Cu. (Aus A. SCHIMMEL, Metallographie der technischen Kupferlegierungen.)

erzielen will. Nach der nachträglichen Abkühlung auf Zimmertemperatur hat eine solche Preßstange die Struktur der Abb. 62. Wie in Abb. 5 besteht das Messing auch hier aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristallen, die jedoch in einer für das hochwertige technische Produkt charakteristischen Weise nadelförmig ausgebildet sind.

Bei gewöhnlicher, also bei der Gebrauchstemperatur sind die  $\beta$ -Kristalle spröde. Es ist daher erwünscht, im  $\alpha + \beta$ -Messing größere Mengen von  $\alpha$  zu haben. Etwaige spätere Glühungen haben also wieder bei nicht zu hohen Temperaturen zu erfolgen.

Das Gebiet der technisch verwendeten Kupfer-Zink-Legierungen erstreckt sich an der Kupferseite bis etwa 57% Cu und 43% Zn, es umfaßt also nur die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase. Die weiteren Kristallarten des Diagramms sind sehr spröde und ohne technische Bedeutung. Lediglich die zinkreichen  $\eta$ -Kristalle, meistens neben der nächsten Kristallart  $\varepsilon$ , haben wieder technische Bedeutung als Basis der zinkreichen Legierungen, wie sie insbesondere in der letzten Zeit Verwendung gefunden haben. Die  $\varepsilon$ -Kristalle sind spröde, die  $\eta$ -Kristalle verhältnismäßig geschmeidig. Die zinkreichen Legierungen dürfen deshalb, wenn sie gut verformbar sein sollen, nicht wesentlich über 4—5% Cu enthalten.

Auf weitere in Abb. 61 durch gestrichelte Linien angedeutete Umwandlungen im festen Zustande soll hier nicht eingegangen werden.

Das Diagramm der Kupfer-Zink-Legierungen ist ein gutes Beispiel für die außerordentliche Kompliziertheit der Konstitution vieler Legierungen. Die Zahl der auftretenden Phasen ist sehr groß, ihre Zustandsgebiete sehr unübersichtlich. Es ist verständlich, daß ihre theoretische Deutung im chemischen Sinne außerordentlich schwierig ist.

## 6.

Als letztes Beispiel wollen wir das Zustandsdiagramm der Zn-Al-Legierungen besprechen (Abb. 63). Diese Legierungen erstarren als 2 Mischkristallarten  $\alpha$  und  $\beta$ . Die  $\beta$ -Mischkristalle erstrecken sich, vom Aluminium ausgehend, bis über 80% Zn. Ihre untere Existenzgrenze hat eine eigenartige Gestalt. Vom Punkte  $\beta$  ausgehend, steigt sie zu höheren Temperaturen, durchläuft ein flaches Temperaturmaximum und sinkt wieder im Gebiete der  $\beta'$ -Kristalle. Das Maximum bei etwa 40% Al ist dem kritischen Punkt Abb. 47 analog und wird auch als solcher bezeichnet. Der einzige Unterschied besteht

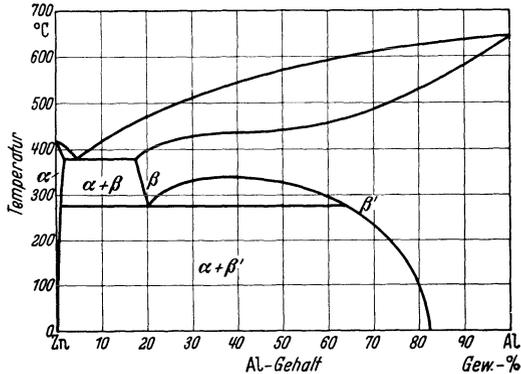
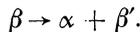


Abb. 63. Zustandsdiagramm der Zink-Aluminium-Legierungen. (Aus A. BURKHARDT, Technologie des Zinks.)

darin, daß es sich hier um kristalline Mischungen handelt. Bei tieferen Temperaturen zerfallen die Legierungen innerhalb der Mischungslücke in ein Gemenge von 2 Kristallarten, die wir mit  $\beta$  und  $\beta'$  bezeichnen<sup>1</sup>. Eine Folge des geschilderten Verlaufes der Grenzlinie ist die Ausbildung eines eutektoiden Punktes bei  $\beta$ , wo  $\beta$  in  $\alpha$  und in einen aluminiumreicheren Mischkristall  $\beta'$  zerfällt:



Hier treten die  $\beta$ - und  $\beta'$ -Kristalle als verschiedene Phasen auf, trotzdem sie bei höheren Temperaturen ineinander übergehen. Das ist nur möglich, da sie beide in demselben Raumgitter, kubisch flächenzentriert, kristallisieren. Sie haben lediglich voneinander abweichende Atomabstände (Gitterkonstanten), die im kritischen Punkt miteinander identisch werden.

Dieser eutektoiden Zerfall des  $\beta$ -Kristalles läßt sich durch Abschrecken in Eiswasser unterbinden und setzt dann bei gewöhnlicher Temperatur ein. Er ist die Ursache der starken Wärmeentwicklung, die in der 1. Vorlesung S. 2 gezeigt worden ist.

<sup>1</sup> Die Buchstaben  $\beta$  und  $\beta'$  bezeichnen in Abb. 63 sowohl die Mischkristallphasen als auch die Schnittpunkte der eutektoiden Linien mit den Begrenzungslinien der Mischkristallgebiete.

## VI. Thermische Behandlung.

### 1.

Die Konstitutionsänderungen im Kristallzustande, wie sie im vorangehenden Kapitel besprochen worden sind, bilden die Voraussetzung für die *Wärmebehandlung des Stahles*. Indem man die Reaktionen im festen Zustande sich unter geeigneten Bedingungen vollziehen läßt, kann man die Struktur und damit auch die Eigenschaften des Stahls, oft entscheidend, beeinflussen. Besonders wichtig ist der Umstand, daß die Umwandlungen in den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, entsprechend dem Umstande, daß sie sich im festen Zustande vollziehen, verhältnismäßig langsam verlaufen. Man hat deshalb vielfach die Möglichkeit, sie weit abseits vom Gleichgewicht durchzuführen. Erst dieser Umstand ergibt die erstaunliche Beeinflußbarkeit des Stahles durch thermische Behandlung, die auf Grund des verhältnismäßig einfachen Zustandsdiagrammes Abb. 55, S. 60 allein nicht zu verstehen wäre.

Schon die genauere Betrachtung der Abb. 58 zeigt eine Anomalie. Dieser Stahl enthält 0,53% C, er besteht aus Ferrit mit etwa 0,04% und aus dem dunklen Perlit mit 0,9% C; auf Grund der Hebelbeziehung müßte er deshalb

$$\frac{0,53 - 0,04}{0,9 - 0,04} = \frac{0,49}{0,86} = 57\% \text{ Perlit enthalten.}$$

Ein Blick auf die Abb. 58 lehrt dahingegen, und eine Ausmessung der Flächen bestätigt das, daß der Anteil des Perlits, im Widerspruch mit der Hebelbeziehung, bedeutend größer ist. Wie ist das zu verstehen?

Während der Ausscheidung des  $\alpha$ -Eisens aus den  $\gamma$ -Kristallen bei diesem Stahl ändert sich die Zusammensetzung der letzteren längs der Kurve *GOS*, Abb. 55, und zwar zunächst in unmittelbarer Berührung mit bereits gebildeten  $\alpha$ -Kristalliten. Während der Umwandlung muß ein Konzentrationsausgleich dieser Zonen mit den übrigen  $\gamma$ -Kristallen erfolgen. Dieser Konzentrationsausgleich durch Diffusion erfolgt nur langsam. Da auch die  $\alpha$ -Keimbildung innerhalb der  $\gamma$ -Kristalle verzögert erfolgt (vgl. über Verzögerungen bei der Keimbildung, die sinngemäß auch für den vorliegenden Fall gilt, Kap. IX, S. 115) behalten sie mehr Eisen, als dem Gleichgewicht entspricht. In diesem Zustand wird der Stahl unter die eutektoide Gerade *PS* unterkühlt, und es findet nun in einer falschen, links vom Punkt *S* liegenden Zusammensetzung *abseits* vom Gleichgewicht eine gleichzeitige Kristallisation von Ferrit und von Zementit statt, die ein vom normalen Perlit-Gefüge kaum abweichendes Bild ergibt. Das Ergebnis ist, daß der Stahl nach der Abkühlung weniger  $\alpha$ -Fe in Form von primär ausgeschiedenem Ferrit und mehr streifigen Perlit enthält, als dem Gleichgewicht entspricht. Der Perlit enthält mehr an  $\alpha$ -Eisen, als im Gleichgewicht beim Punkt *S*,

die Ferrit-Streifen sind in ihm unnatürlich verdickt. Man nennt ihn deshalb wohl auch *Ferropertlit*.

Die Menge des Perlits nimmt deshalb bis zu einem gewissen Grade mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit zu.

Da der Perlit infolge der Gegenwart des sehr harten Zementits fester, aber auch spröder als der Ferrit ist, ergibt sich daraus bereits die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften eines Stahles von der Geschwindigkeit, mit der bei der Abkühlung das Umwandlungsintervall durchlaufen wird.

In derselben Richtung wirkt noch ein Faktor, nämlich die Abhängigkeit der Kristallgröße von der Abkühlungsgeschwindigkeit.

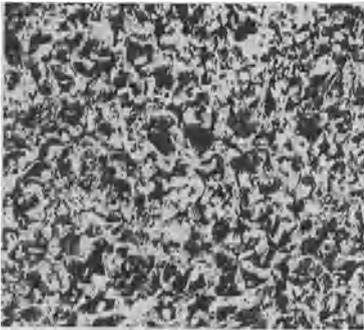


Abb. 64. Stahl mit 0,25% C nach Luftabkühlung. Vergr. 200×.  
(Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

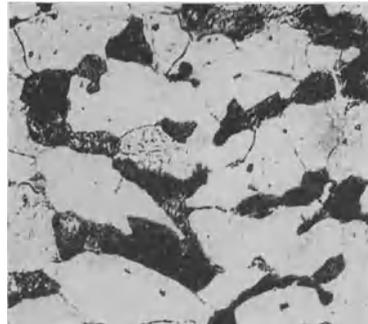


Abb. 65. Stahl mit 0,25% C nach Ofenabkühlung. Vergr. 200×.  
(Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

Abb. 64 und 65 zeigen die Strukturen eines Stahles mit 0,25% C, die erste nach der Abkühlung des Stückes an der Luft während des Umwandlungsintervalles, die zweite nach der sehr viel langsameren Abkühlung desselben Stahles im Ofen. In beiden Fällen besteht der Stahl aus dem hellen Ferrit und dem dunklen Perlit, wie das auf Grund des Zustandsdiagrammes Abb. 55 zu erwarten war. Im Falle der Ofenabkühlung sind jedoch die Kristallite des Ferrits ungleich größer, als im Falle der Luftabkühlung. Das erklärt sich daraus, daß bei der langsamen Abkühlung die Ferritkristalle in Ruhe haben wachsen können, während bei der schnelleren Abkühlung infolge der oben besprochenen Verzögerung der Diffusion im  $\gamma$ -Gebiete, in dem noch kein  $\alpha$ -Eisen entstanden ist, eine gewisse Unterkühlung und Übersättigung an Eisen eintritt, so daß in den  $\gamma$ -Kristallen immer neue  $\alpha$ -Kristalle zur Abscheidung gelangen.

Auch die Lamellen des Perlits sind im Falle der schnelleren Abkühlung ungleich feiner, als im Falle der langsameren und lassen sich im ersteren Falle vielfach unter dem Mikroskop nicht mehr auflösen (Sorbit, vgl. S. 78).

Die genannten Unterschiede lassen es verständlich erscheinen, daß der Stahlwerker eine Glühung oberhalb des Umwandlungsintervalles mit nachfolgender Ofenabkühlung als eine ganz andere Operation betrachtet, als die Glühung mit nachfolgender Luftabkühlung. Sie werden demnach verschieden benannt und dienen ganz verschiedenen Zwecken. Die Glühung mit Ofenabkühlung heißt *Weichglühung* und hat den Zweck, den Stahl möglichst weich und plastisch für die weitere Verarbeitung, z. B. durch Kaltwalzen oder Drahtziehen zu machen. Die Glühung mit Luftabkühlung heißt *Normalisieren* und hat den Zweck, dem Stahl für die unmittelbare Verwendung günstige Festigkeitseigenschaften zu erteilen. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle findet der *Baustahl* etwa für Brücken, Baukonstruktionen oder für Schienen Verwendung im normalisierten Zustand. Die Normalisierung ist deshalb dem Umfang der Anwendung nach wohl die wichtigste thermische Stahlbehandlung.

## 2.

Ungleich interessanter werden jedoch die Verhältnisse, wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeit noch mehr steigert, nämlich, wenn man den Stahl abschreckt, etwa in Wasser.

Es ist bisher niemals gelungen, die Kristallisation eines flüssigen Metalles durch eine selbst noch so scharfe Abschreckbehandlung zu unterdrücken. Dahingegen gelingt es, die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung im Stahl durch Abschrecken zu unterdrücken, allerdings erst, wenn dem Stahl größere Mengen von Legierungs-Elementen zugesetzt sind, die diese Umwandlung verzögern, vor allen Dingen Ni, Cr oder Mn. Man erhält dann den  $\gamma$ -Mischkristall (den *Austenit*) im unterkühlten Zustand bei gewöhnlicher Temperatur (Abb. 66). Der Stahl besteht nur aus einer Art von homogenen Kristalliten, ebenso wie etwa das reine Eisen, Abb. 56, aus Ferrit besteht. Die Helligkeitsunterschiede in Abb. 62 sind, im Gegensatz zur Abb. 56, dadurch entstanden, daß im ersteren Falle eine Kornfelderätzung, im zweiten eine Korngrenzen-



Abb. 66. Reiner Austenit. Stahl mit 1,94% C und 2,24% Mn, von 1050° abgeschreckt. (Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

ätzung vorgenommen wurde (vgl. S. 5). Die beiden Strukturen unterscheiden sich sehr typisch dadurch, daß die Kristallite des Austenits unter Balken mit regelmäßiger Begrenzung durchzogen sind (Zwillinge, vgl. S. 114, 116 bei Besprechung der Rekristallisation), die im Ferrit völlig fehlen. Das ist ein Merkmal, an dem der Fachmann sofort die  $\gamma$ -Struktur erkennt.

Ist die Abschreckgeschwindigkeit geringer gewesen (etwa in Öl statt in Wasser) oder hat der Stahl keine die Umwandlungen verzögernden Zusätze enthalten, so erhält man eine ganz andere Struktur (Abb. 67), die aus feinen Nadeln besteht und die man *Martensit* nennt. Der Martensit ist außerordentlich hart und spröde und ist das Kennzeichen aller gewöhnlichen durch Ablöschen in Wasser erhaltenen Stähle. Welches ist aber seine Natur?

Die Beantwortung dieser Frage hat jahrzehntelang die größten Schwierigkeiten gemacht und ist endgültig nur mit Hilfe der Röntgen-Analyse gelungen. Der Martensit hat die raumzentrierte Struktur des  $\alpha$ -Eisens. Die nadelförmige Struktur tritt, wie man weiß, immer dann auf, wenn eine Umwandlung sehr schnell durchlaufen wird. Diese Bedingung ist ja im vorliegenden Falle erfüllt.

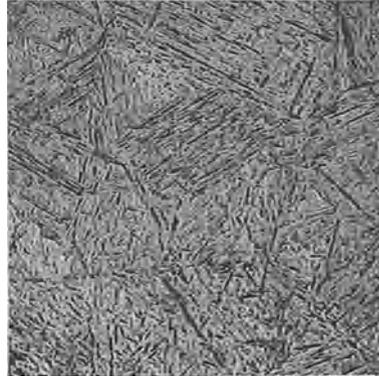


Abb. 67. Mikrostruktur des gehärteten Stahls (Martensit). Vergr. 200 $\times$ . (Aus E. HOUDRE-MONT, Sonderstahlkunde.)

Durch verfeinerte Methoden ist es gelungen, die Umwandlung an Hand der Wärmetönung während der Abschreckung zu verfolgen; man hat gefunden, daß die martensitische Umwandlung sich in der Regel in der Gegend von 300—100° C vollzieht. Bei einer so niedrigen Temperatur findet im Eisen die Diffusion des Kohlenstoffes nur sehr langsam statt. Es ist also gänzlich ausgeschlossen, daß hierbei eine Entmischung, wie sie bei der Perlit-Bildung stattfindet, während des Abschreckvorganges zustandekommen soll. Der Kohlenstoff muß im Martensit demnach in derselben atomaren Verteilung, wie im  $\gamma$ -Mischkristall vor der Abkühlung vorliegen: Der Martensit ist weiter nichts, als ein an Kohlenstoff ganz enorm übersättigter Ferrit. Wie groß diese Übersättigung sein kann, ergibt sich aus dem Umstande, daß der Ferrit im Punkt *P* des Zustandsdiagrammes (Abb. 56), im Gleichgewicht maximal 0,04% C enthält, während der Martensit bis 1,5—1,6% C aufweisen kann. Der Kohlenstoff ist hier in das  $\alpha$ -Raumgitter des Ferrits gewissermaßen gewaltsam eingeklemmt.

Hieraus ergibt sich eine sehr starke Verspannung des Raumgitters, die eine eigenartige tetragonale Verzerrung mit sich bringt („tetragonaler Martensit“), indem der Elementarwürfel (Abb. 51) in einer Richtung etwas (bis etwa um 7%) gelängt wird.

Eine Folge des Zwangszustandes, in dem sich der Martensit befindet, und der starken Verzerrung des Raumgitters des  $\alpha$ -Eisens ist die hohe Härte und Sprödigkeit des Martensits. Aus seinen Entstehungsbedin-

gungen folgt bereits, daß ein schnell abgekühltes Gefüge zuweilen neben dem Martensit auch noch unzersetzten Austenit enthalten kann. Das ist sogar eine beinahe ausnahmslose Regel: in einem durch Abschrecken gehärteten Stahl findet sich immer noch eine gewisse kleinere Menge *Rest-Austenit*. Abb. 68 zeigt das Gefüge eines Stahles, bei dem durch Überhitzung *vor dem Abschrecken* eine sehr grobe Ausbildung des Martensits erzwungen worden ist. Nach der Ätzung mit Pikrinsäure sind die Martensit-Nadeln hell, der dazwischen liegende Austenit wird schneller angegriffen, als der Martensit, und erscheint deshalb dunkel.



Abb. 68. Weißer tetragonaler Martensit und Restaustenit (dunkel) nach Abschrecken eines Stahles in Wasser von 1050°. Vergr. 500×.  
(Aus E. HOUDREMENT, Sonderstahlkunde.)



Abb. 69. Kubischer Martensit (dunkel) und Restaustenit (hell) nach Abschrecken eines Stahles von 1050° und Anlassen von 150°. (Aus E. HOUDREMENT, Sonderstahlkunde.)

### 3.

Da der Martensit extrem übersättigt ist, muß er sehr wenig stabil sein. In der Tat genügt schon eine ganz geringe Erhöhung der Beweglichkeit der C-Atome, also eine Erhitzung während einiger Stunden auf 100—150°, um Veränderungen im Martensit herbeizuführen. Zunächst zeigt der Röntgenversuch, daß die tetragonale Verzerrung nach und nach verschwindet, man findet wieder vorwiegend das normale kubische Raumgitter des  $\alpha$ -Eisens („*kubischer Martensit*“). Fernerhin ätzt sich der Martensit jetzt schneller an, als der Rest-Austenit, der sich viel langsamer in  $\alpha$ -Eisen + Zementit umwandelt (vgl. Abb. 69). Hieraus wird geschlossen, daß der Kohlenstoff sich in Form von feinsten Karbid-Partikelchen aus dem Martensit ausgeschieden hat, so daß der kubische Martensit in Wirklichkeit heterogen ist. Er ist etwas weniger spröde, als der tetragonale Martensit. Man pflegt deshalb vielfach den abgeschreckten Stahl auf kubischen Martensit anzulassen.

Der Umstand, daß der kubische Martensit im wesentlichen die Härteeigenschaften des tetragonalen Martensits behalten hat, ist auf die ex-

treme Dispersität des ausgeschiedenen Kohlenstoffs zurückzuführen, vgl. die Ausführungen über Aushärtung am Ende dieses Kapitels.

Die hohe Dispersität der im kubischen Martensit enthaltenen Karbidpartikelchen bedingt eine sehr große Berührungsfläche zwischen diesen und dem Ferrit. Deshalb ist diese Strukturform auch noch nicht stabil. Bei fortschreitender Erhitzung ballen sich die Karbidteilchen zu zunehmend größeren Aggregaten zusammen, wodurch einige hoch bedeutsame Zwischenzustände mit hervorragenden technischen Eigenschaften entstehen.

Wenn man einen abgeschreckten Stahl auf 300—350° erhitzt, verliert sich die nadelförmige Struktur des Martensits. An seine Stelle tritt neben den Restteilen des Martensits ein undeutliches Gefüge, das sich dunkel ätzt (Abb. 70). Diesen Strukturbestandteil nennt man *Troostit*. Es unterliegt keinem Zweifel, daß es sich hierbei um weiter nichts handelt, als um ein Gemenge von Ferrit und Zementit, genau ebenso, wie im Perlit, jedoch mit dem Unterschied, daß die Teilchen noch für eine mikroskopische Auflösung zu fein sind.

Erhitzt man den Stahl auf höhere Temperaturen bis unterhalb der Linie *PS* (Abb. 55), so werden die Zementit-Partikelchen allmählich immer größer und rücken in das Gebiet der mikroskopischen Sichtbarkeit. Es entsteht eingebettet in Ferrit der *körnige Zementit*, so benannt wegen seiner abgerundeten Ausbildungsformen (Abb. 71). Ein solches Gemenge von Zementit und Ferrit wird zuweilen auch *körniger Perlit* genannt, besonders, wenn seine Zusammensetzung sich derjenigen des Perlitpunktes *S* Abb. 55 nähert.

Das Gefüge mit körnigem Zementit zeichnet sich durch gute Festigkeit und Zähigkeit aus. Die Erzielung eines solchen Gefüges ist das Ziel einer Stahlbehandlung, die man als *Vergütung des Stahles* bezeichnet und die deshalb aus folgenden Teiloperationen bestehen muß: I. Glühen bei einer Temperatur oberhalb der Kurve *GSE*. (Abb. 55.)

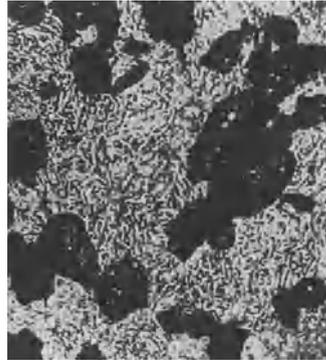


Abb. 70. Martensit und Troostit. Vergr. 300×. (Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

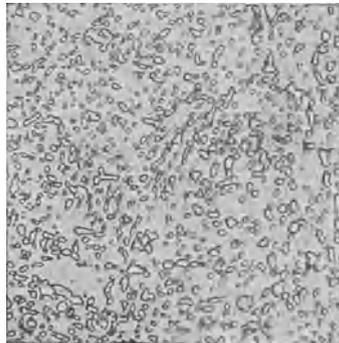


Abb. 71. Körniger Zementit. Vergr. 400×. (Aus P. OBERHOFFER, Das technische Eisen.)

2. Abschrecken und 3. Anlassen auf eine geeignete Temperatur unterhalb der Perlitlinie *PK*.

Eine in der Dispersität zwischen dem Troostit und dem Perlit liegende Gefügeform wird *Sorbit* genannt. Sorbit ätzt sich etwas weniger dunkel, als Troostit an und ist bei den stärksten Vergrößerungen teilweise als streifiger Perlit zu erkennen. Er tritt vor allen Dingen als Abkühlungsorbit bei Abkühlungsgeschwindigkeiten auf, die zwar so hoch sind, daß eine normale Ausbildung des Perlits nicht mehr zustande kommt, bei denen jedoch noch keine Martensitbildung eintritt. Der Sorbit tritt vielfach im Gemenge mit Perlit auf, indem einige Teile des Stückes bereits bei technischen Vergrößerungen lamellaren Perlit aufweisen.

Wie man sieht, bestehen die Strukturen Perlit, Sorbit und Troostit alle aus denselben Kristallarten, nämlich aus Ferrit und aus Zementit  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Ihre verschiedenen Bezeichnungen verdanken sie lediglich der überaus großen technischen Bedeutung der einzelnen Ausbildungsformen dieser Gemenge. Man muß sich jedoch darüber klar sein, daß vom Standpunkt der Konstitutionslehre zwischen ihnen gar kein Unterschied besteht.

Wird der Stahl über die Temperatur der Perlitbildung hinaus erhitzt, so beginnt die Umwandlung der  $\alpha$ -Form in die  $\gamma$ -Form. Bei nachträglicher Abkühlung erhält man Strukturen des normalisierten oder weichgeglühten (S. 73) Stahles. Dann verliert sich der Einfluß der vorhergegangenen Abschreckbehandlung, und der Perlit zeigt sich wieder in seiner typischen streifigen Form (Abb. 54)

Eine wichtige Gruppe von Stählen, die sich für eine Vergütungsbehandlung besonders gut eignen und zum Teil für diesen Zweck besonders gezüchtet werden, nennt man *Vergütungsstähle*.

Wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeit im Umwandlungsintervall weiter steigert, so daß zum Teil Martensitbildung eintritt, erhält man daneben den Perlit in so feiner Verteilung, daß er sich nicht im Mikroskop auflösen läßt. Auch ein solches Gefüge wird als troostitisch bezeichnet (*Abschrecktroostit*). Er hat nur eine geringere technische Bedeutung, da es meistens schwierig ist, ihn in reiner Form zu erhalten. Er ist in der Regel mit Martensit vermischt.

#### 4.

Stähle, die neben Eisen und Kohlenstoff keine weiteren Elemente in größeren, absichtlich zugesetzten Mengen enthalten, nennt man *Kohlenstoffstähle*. Kohlenstoffstähle zeichnen sich durch einen schnellen Ablauf der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung aus. Um eine martensitische Härtung zu erzielen, benötigt man bei ihnen deshalb sehr hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten, wie man sie in größeren Stücken, selbst beim Hineinwerfen in kaltes Wasser, im Innern nicht mehr erzielen kann. Von einem Durch-

messer von 5—10 cm an weisen solche Stähle dann im Kern bereits troostitische Flecke auf. Die *Durchhärtungstiefe*, der Kohlenstoffstähle ist nur gering. Man erhöht sie durch die die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung verzögernden Zusätze von Ni, Cr, Mn und einigen anderen Elementen; es entstehen so sog. *Sonderstähle*. Wir haben schon erwähnt, daß auf diese Weise die Erzeugung von Austenit bei gewöhnlicher Temperatur möglich wird. Diese Zusätze ermöglichen es andererseits überhaupt erst, dickere Stücke bis zum Kern martensitisch zu härten. Andererseits ermöglichen sie zur Erzielung der martensitischen Härtung auch die Verwendung von milder wirkenden Abschreckmitteln, was verschiedene technische Vorteile hat.

Die größte Bedeutung als Verzögerer der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung hat das Ni, vor allen Dingen, weil es die Temperatur dieser Umwandlung stark herabsetzt. Man hat in Deutschland in den letzten Jahren mit Erfolg versucht, diese Wirkung auch durch Zusatz anderer Elemente zu erzielen; während es jedoch gelungen ist, die anderen Eigenschaften der Ni-haltigen Stähle auch mit anderen Legierungselementen zu erreichen ist das Nickel als Mittel zur Erzielung einwandfreier Durchhärtung auch stärker Profile unerreicht.

Es konnte nicht das Ziel der vorangehenden Zeilen sein, eine systematische Beschreibung der thermischen Behandlung der Stähle zu geben. Wir mußten uns darauf beschränken, einige grundsätzliche Konsequenzen zu zeigen, die sich unmittelbar aus den Eigenarten des Zustandsdiagrammes ergeben. Ohne Hilfe des Zustandsdiagrammes wäre es wohl kaum möglich, die bei der thermischen Behandlung der Stähle zutage tretenden Zusammenhänge zu übersehen. Sie stellt ein gutes Beispiel für die Fruchtbarkeit und Unentbehrlichkeit der Zustandsdiagramme in der technischen Metallkunde dar.

## 5.

Im Jahre 1909 beschäftigte sich der Deutsche WILM mit dem Problem der Herstellung von Aluminium-Legierungen hoher Festigkeit. Dieses Problem war in der Hauptsache im Zusammenhang mit der beginnenden Entwicklung der Luftfahrt-Technik entstanden, wo die ungenügende Festigkeit der bekannten Aluminium-Legierungen (kaum mehr, als 30 kg/mm<sup>2</sup>) ein Hemmnis für weitere Fortschritte bildete. Unter anderen wurde eine Al-Legierung mit 4% Cu, 0,5% Mg und 0,5% Mn untersucht. Hierbei wurde einmal beobachtet, daß sie wesentlich höhere Festigkeitswerte ergab, als sie zufällig vor der Festigkeitsprüfung mehrere Tage gelagert hatte. Dieser Tatsache wurde nachgegangen und es wurde festgestellt, daß man diese Legierung nur auf 500° zu erhitzen, von dieser Temperatur schnell abzukühlen (abzuschrecken) und einige Tage bei Zimmertemperatur liegen zu lassen brauchte, um Festig-

keitswerte von 40—45 kg/mm<sup>2</sup> zu erhalten. Diese Festigkeit wurde nur nach dem Lagern erreicht; unmittelbar nach dem Abschrecken betrug die Festigkeit nur 30—35 kg/mm<sup>2</sup>.

Diese Legierung wurde Duralumin genannt. Mit ihrer Erfindung war der weitere Fortschritt der Lufttechnik gesichert. Auch heute ruht noch die Lufttechnik der ganzen Welt auf Werkstoffen, die kaum Unterschiede gegenüber der von WILM im Jahre 1909 angegebenen Zusammensetzung aufweisen. Die konstruktive Idee des Flugzeuges stammt in der Hauptsache aus Frankreich. Aber den Werkstoff der Luftfahrt hat der Welt ein Deutscher geschenkt.

Spätere umfangreiche Erfahrungen lehrten, daß das beim Duralumin gefundene Verhalten mit gewissen Abänderungen bei vielen anderen Legierungen wiederkommt. Erhitzt man eine solche Legierung  $X$  zunächst auf eine höhere Temperatur  $T$ , kühlt sie dann schnell ab, und läßt sie dann bei gewöhnlicher oder bei mäßig erhöhter Temperatur  $t$  auslagern, so findet eine Härte- und Festigkeitszunahme statt, die mit einer gewissen Abnahme der Dehnbarkeit der Legierung einhergeht.

Die gesamte geschilderte kombinierte thermische Behandlung wird heute als *Aushärtung* bezeichnet. Früher nannte man sie wohl auch Veredelung oder Vergütung, doch sind diese Bezeichnungen, vor allen Dingen wegen der Gefahr der Verwechslung mit der Vergütung des Stahles weniger zweckmäßig.

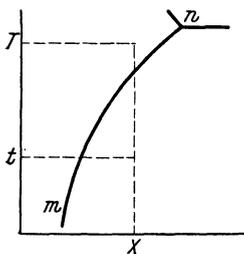


Abb. 72. Schema einer Aushärtungsbehandlung.

Die Aushärtungsbehandlung besteht also aus drei Schritten: Der Glühung, dem Abschreckvorgang und der Auslagerung.

Die Möglichkeit der Aushärtung ist an folgende Voraussetzungen gebunden:

1. Bei der Abschrecktemperatur  $T$  muß die Legierung  $X$  im Wesentlichen aus homogenen Mischkristallen bestehen (Abb. 72).
2. Bei der Auslagerungstemperatur  $t$  müssen diese Mischkristalle im Gleichgewichtszustand zerfallen sein, insbesondere einen zweiten Strukturbestandteil ausgeschieden haben.
3. Es muß möglich sein, den bei hoher Temperatur beständigen homogenen Mischkristall durch schnelle Abkühlung im homogenen, aber übersättigten Zustand zu erhalten.

Es hat sich herausgestellt, daß es sich bei der Aushärtung des Duralumins vor allen Dingen um die Überschreitung der Sättigungsgrenze für Kupfer im Aluminium handelt.

Schon die Analogie mit dem oben erörterten Verhalten des Martensits zeigt, daß es sich bei der Härtezunahme beim Auslagern um eine im

Zusammenhang mit der Beseitigung des Übersättigungszustandes im Mischkristall handeln muß. Ist denn ein solcher Effekt zu erwarten?

In Abbildung 73 ist der Verlauf der Festigkeit oder Härte in einer Legierungsreihe wie die Al-Cu-Legierungen dargestellt. Im Mischkristallgebiet nimmt die Härte stark zu, bis beim Punkt  $b$  die Sättigungsgrenze erreicht sei. Die Cu-reicheren Legierungen bestehen, wenn man sie von  $500^\circ$  abschreckt, aus einem Gemenge des Mischkristalles  $b$  mit der zweiten Kristallart  $\text{CuAl}_2$ . Die Härte derartiger Gemenge verläuft annähernd linear, Linie  $bc$ .

Wird nun durch Auslagern bei einer tieferen Temperatur die Ausscheidung einer gewissen Menge von  $\text{CuAl}_2$  bewirkt, so daß die Löslichkeitsgrenze jetzt bei der Konzentration  $X_1$  (Punkt  $d$ ) liegen mag, so ist der zu erwartende Verlauf der Härtekurve durch  $adc$  wiedergegeben. Bei den Cu-reicheren Legierungen liegt ja jetzt ein Gemenge des gesättigten Mischkristalles  $X_1$  mit  $\text{CuAl}_2$  vor. Während die Härte der Legierung mit der

Zusammensetzung  $X_0$  im homogenen Zustand vor der Auslagerung durch die Ordinate des Punktes  $b$  gegeben war, ist sie jetzt auf die Ordinate des Schnittpunktes  $e$  der Linie  $dc$  und  $bX_0$  gesunken. Durch einen Ausscheidungsvorgang sinkt also die Härte oder die Festigkeit; ein Anstieg, wie er bei der Aushärtung beobachtet wird, ist keineswegs zu erwarten. Er stellt eine *Anomalie* dar.

Man hat sich sehr viel Mühe gegeben, diese Anomalie, auf der die ganze Aushärtungsbehandlung beruht, zu erklären. Heute erscheint es sicher, daß die Aushärtung an die Anfänge der Ausscheidung einer zweiten Kristallart aus einem übersättigten Mischkristall gebunden ist. Beim Duralumin läßt sich eine solche Ausscheidung nach dem Auslagern bei gewöhnlicher Temperatur allerdings mit keinem Mittel nachweisen, ja man kann eher sagen, daß eine solche Annahme widerlegt ist. Es lassen sich jedoch innerhalb des übersättigten Mischkristalles Zusammenballungen der Cu-Atome nachweisen, die als eine Vorbereitung für eine später erfolgende Ausscheidung aufzufassen sind. Eine Aushärtung, die zu einem solchen Zustand führt, heißt *Kaltaushärtung*. Sie hat eine Reihe von typischen Merkmalen, z. B. eine hohe Dehnung und zeigt eine (ebenfalls abnorme) Erhöhung des elektrischen Widerstandes bei der Auslagerung.

Wird das Duralumin bei einer höheren Temperatur, etwa bei  $150\text{--}200^\circ$  ausgelagert, so tritt eine noch etwas stärkere Aushärtung ein. Gleichzeitig läßt sich aber der Beginn der Ausscheidung einer

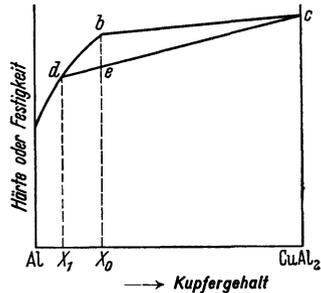


Abb. 73. Änderung der Festigkeitswerte bei der Ausscheidung, wie sie theoretisch zu erwarten wäre.

zweiten Kristallart in der allerhöchsten Dispersität mit Röntgenstrahlen nachweisen. Auch der Widerstand sinkt hierbei in der zu erwartenden Weise. Eine solche Aushärtung heißt *Warmmushärtung*. Sie zeichnet sich durch eine starke Zunahme der Festigkeit, zugleich aber durch eine erhebliche Abnahme der Dehnung aus. Auch hinsichtlich der chemischen Beständigkeit verhält sich das wärmeausgehärtete Duralumin ungünstig. Das Vorhandensein einer zweiten Kristallart in feinsten Verteilung in Berührung mit dem Mischkristall führt zur Bildung von Lokalelementen und zu einem verstärkten Angriff in Gegenwart von Elektrolyten (vgl. Kap. X).

Die meisten Legierungen außer den Aluminium-Legierungen zeigen vorwiegend eine Warmmushärtung. Als Beispiel von aushärtbaren Kupferlegierungen seien die Kupfer-Beryllium-Legierungen genannt. Bei 750—800° kann das Kupfer etwa 2,5% Be im Mischkristall aufnehmen. Diese Sättigungsgrenze sinkt bei 300° auf weniger als 1% Be. Nach dem Abschrecken von 750° beträgt die Festigkeit etwa 45—50 kg/mm<sup>2</sup>; durch Auslagern bei 300—350° während weniger Stunden steigt sie auf 130—140 kg/mm<sup>2</sup>. Allerdings geht die Dehnung hierbei auf etwa 1% zurück.

Die Bedeutung der Aushärtung auf dem Gebiete der Nichteisenmetalle ist heute recht erheblich. Man kann sagen, daß beinahe jeder neue Fortschritt sich nur auf der Basis der Aushärtung vollzieht. Bei den Stählen wird die Aushärtung durch die reichen Möglichkeiten der Beeinflussung der Eigenschaften im Zusammenhang mit der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung in den Hintergrund gedrängt, trotzdem es Legierungen des Eisens gibt, die sie ganz ausgesprochen zeigen (Fe-Mo; Fe-W). Auch weist der Übergang des tetragonalen Martensits in kubischen und dann in Troostit große Verwandtschaft mit den Aushärtungserscheinungen auf.

## VII. Plastische Verformung.

### 1.

In der ersten Vorlesung haben wir einen Zerreißversuch mit einem Kupferdraht ausgeführt (S. 7), bei dem wir die Spannungen und die Dehnungen gemessen und festgestellt haben, daß der Stab eine bleibende plastische Verformung und eine Verfestigung erlitten hat. Wir können unsere Ergebnisse anstatt in einer Tabelle in einem Diagramm Abb. 74 wiedergeben, in dem wir die Zugspannungen, bezogen auf Einheit des anfänglichen Querschnittes des Zerreikrpers  $\sigma_0$  als Funktion der Dehnungen  $\lambda = \frac{l - l_0}{l_0}$  auftragen<sup>1</sup>. Wir erhalten so die sehr wichtige Deh-

<sup>1</sup> Diese Rechnung ergibt, streng genommen, nicht die wahre Spannung, da der Querschnitt des Körpers sich während der Dehnung ändert, hat aber ihre praktische Berechtigung.

nungs- und Zerreikurve des Drahtes, die wir eingehend erſtern müssen.

Man sieht, daß die Dehnungskurve  $oefmn$  in ihrem ersten Teil  $oe$  gerade ist; das heißt, daß die Spannungen  $\sigma$  den Dehnungen  $\lambda$  proportional sind:

$$\sigma = E\lambda. \quad (1)$$

Beseitigen wir die Last, wenn sie die Ordinate des Punktes  $e$  nicht überstiegen hat, so verkürzt sich der Draht bis auf seine ursprüngliche Länge und behält also keine bleibende Verlängerung: die Zugbeanspruchung ist, wie man es nennt, rein *elastisch* gewesen. Das Proportionalittsgesetz Gleichung (1), das das HOOKESche Gesetz heißt, ist also das Charakteristikum elastischer, bei Metallen immer nur kleiner Verformungen. Die dem Punkte  $e$  entsprechende Dehnung  $oe'$  übersteigt bei Metallen nicht 1%. Die Linie  $oe$  nennt man die *HOOKESche Gerade*. Der Koeffizient  $E$ , der die Spannungszunahme pro Einheit der Dehnungszunahme angibt, wird der *Elastizitätsmodul* genannt.

Nach Überschreitung des Punktes  $e$  weicht die Kurve immer mehr von der Geraden ab; die Spannung  $\sigma$  steigt langsamer, als man es auf Grund des HOOKESchen Gesetzes erwarten sollte. Gleichzeitig tritt im Draht eine *bleibende Verlängerung* auf. Wenn wir, etwa nach Erreichung des Punktes  $f$ , die äußere Last beseitigen, so federt der Draht zurück, aber nicht in den Ausgangspunkt  $o$ , sondern unter Beibehaltung einer bleibenden Verlängerung in den Punkt  $f'$ , wobei die Gerade  $f'f$  parallel zur HOOKESchen Geraden  $oe$  ist. Belasten wir den Draht wieder, so kehrt er (annähernd) in den Punkt  $f$  zurück. Das elastische Gebiet hat sich bis zur Spannung des Punktes  $f$  erweitert, wobei der Elastizitätsmodul  $E$  seinen Wert behalten hat. Die Erweiterung des elastischen Gebietes, also die Erhöhung des Widerstandes gegen plastische Verformung bedeutet nach den Ausführungen in der ersten Vorlesung eine *Verfestigung* des Materials. Erhöhen wir die Belastung weiter, so verfestigt sich der Werkstoff immer mehr, wobei er gleichzeitig auf seiner ganzen Länge eine gleichmäßige bleibende Verlängerung erleidet. Die Last kann jedoch nicht unbegrenzt gesteigert werden. Im Punkte  $m$  erreicht sie ein Maximum und fällt danach schnell bis auf  $n$  ab. Am Draht oder Zerreistab beobachten wir zugleich eine merkwürdige Veränderung. Er dehnt sich nicht mehr gleichmäßig,

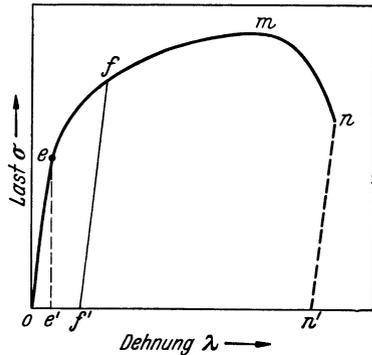


Abb. 74. Zerreidiagramm eines Metalls, schematisch.

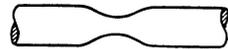


Abb. 75. Schema einer Einschnürung.

Er dehnt sich nicht mehr gleichmäßig,

sondern es bildet sich in ihm eine *Einschnürung*, Abb. 75, aus, bis er innerhalb dieser Einschnürung bei  $n$  zu Bruch geht.

Die auf den ursprünglichen Querschnitt bezogene Spannung  $\sigma_B$  des Punktes  $m$  heißt die *technische Zerreißfestigkeit*, oder die *Höchstlast*; das ist die Größe, auf Grund deren man die Festigkeit eines Stoffes in erster Linie beurteilt. Die gesamte Dehnung bis zum Bruch  $on'$ , gemessen an der Länge des zerrissenen Prfungsstabes, wird die *Bruchdehnung*  $\lambda_B$  genannt. Mit ihrer Hilfe beurteilt man hauptsächlich die Plastizität, die Dehnbarkeit oder die Sprödigkeit des Stoffes. Sehr wichtig ist fernerhin die Grenze des elastischen Bereiches  $e$ , die man, je nach der Methode und Genauigkeit der Messung als *Elastizitäts-, Streck- oder Proportionalitäts-grenze* bezeichnet. Sie gibt die Spannung an, bis zu der ein Werkstoff in einer Konstruktion belastet werden kann, ohne eine bleibende (plastische) Verformung zu erleiden.

Tabelle 6. Größenordnungen der Festigkeitswerte einiger metallischer Werkstoffe.

Werkstoff		Streckgrenze $\sigma_S$ (0,2%) kg/mm <sup>2</sup>	Zugfestigkeit $\sigma_B$ kg/mm <sup>2</sup>	Bruchdehnung $\delta$ %	Brinellhärte H kg/mm <sup>2</sup>
Kupfer	{ weich	6—8	22	40—60	50
	{ hart	40	44	4	120
Messing 60% Cu, 40% Zn	{ weich	15	34—42	30	70—90
	{ hart	30—40	50—60	10	125—150
Aluminium	{ weich	3—4	7—11	30—45	15—25
	{ hart	14—20	15—23	2—8	35—45
Duralumin . . . . .		24—30	38—45	15—22	110—125
Silumin . . . . .		9—11	17—20	2—5	35—60
Stahl 0,94% C	{ weich	40	76	16	216
	{ hart gewalzt	51	108	9	311
	{ gehärtet				> 600
	{ Seildraht	180	200	2,5	

Neben diesen Bestimmungsgrößen pflegt man zur Kennzeichnung der mechanischen Eigenschaften eines Metalles seine *Härte* anzugeben, also den Widerstand, den es dem Eindringen einer Kugel oder einer Kegelspitze aus Stahl oder Diamant entgegenbringt. Man drückt etwa eine Kugel von einem bestimmten Durchmesser mit einer bestimmten Kraft in die ebene Oberfläche des Metalles ein und mit unter dem Mikroskop den Durchmesser des entstandenen Eindruckes. Der Zahlenwert der Härte kann z. B. nach BRINELL durch das Verhältnis der angewandten Kraft zur Oberfläche der entstandenen Kugelkalotte, die aus ihrem Durchmesser und dem Durchmesser der Kugel berechnet werden kann (hierzu gibt es Tabellen), definiert werden. Je größer der entstandene

Eindruck, desto geringer ist also die Härte. Neben dieser BRINELL-Härte gibt es noch verschiedene andere „Härten“, die sich durch die Art der Bestimmung des Widerstandes gegen das plastische Eindringen eines Körpers in eine ebene Oberfläche des Prüflings unterscheiden. Welche Härtebestimmungsmethode man benutzt, ist gleichgültig, da der Härtewert einer einfachen theoretischen Grundlage entbehrt und lediglich eine Zahl liefert, die zum qualitativen Vergleich mit anderen benutzt wird. Die Härtebestimmung verdankt ihre große Verbreitung lediglich ihrer sehr bequemen Ausführung.

In Tab. 6 sind einige Werte der Streckgrenze, der Zerreißfestigkeit, der Dehnung und der BRINELL-Härte für metallische Werkstoffe der Größenordnung nach eingetragen. Die Zerreißfestigkeit schwankt allgemein etwa zwischen 3—4 kg/mm<sup>2</sup> bei Blei und 200 kg/mm<sup>2</sup> bei hartem Stahldraht, die Dehnung zwischen Null und mehr als 100%. Die Elastizitätsgrenze  $e$  wird bei vielen Werkstoffen bereits bei sehr geringen Dehnungen erreicht, so daß der Punkt  $e$ , Abb. 65, in Wirklichkeit sehr nahe an dem Koordinatenanfangspunkt zu liegen kommt.

## 2.

Wir wenden uns jetzt zur Erörterung der molekularen Vorgänge bei der plastischen Verformung und bei der Verfestigung.

Die Metalle sind alle kristallinisch<sup>1</sup>. Früher wurde darauf auf indirektem Wege geschlossen. Bekanntlich hat z. B. ein amorpher Körper, etwa das Glas keinen definierten Schmelzpunkt; die Zähigkeit des Glases wird mit steigender Temperatur kontinuierlich geringer, bis es als schmelzflüssig zu bezeichnen ist. Auf der Abkühlungskurve des Glases ist deshalb kein Haltepunkt wahrzunehmen, wie wir einen solchen beim Zink beobachtet haben, und es tritt kein Sprung in den Eigenschaften auf.

Wir können das an einem sehr einfachen Versuch anschaulich zeigen (Abb. 76). Wir erhitzen einen Glasstab in der Flamme eines Bunsenbrenners. Man sieht, wie der Stab allmählich weich wird, sich durchzubiegen beginnt, sich durchhängt und wie schließlich an ihm eine schwere Glas­träne hängt und abfällt. Hierbei ist nicht nur etwa der heißeste Teil des Glases, der abgetropft ist, geflossen, auch die Umgebung, in der die Temperatur, von der heißesten Stelle ausgehend, langsam niedriger wird, hat am Fließen teilgenommen, wenn auch in geringerem Um-

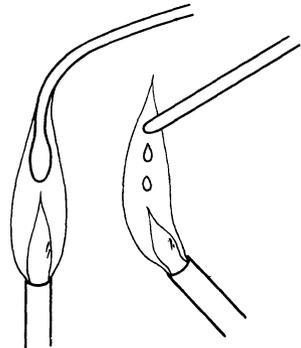


Abb. 76. Schema des Schmelzvorganges beim Glas (links) und beim Zinn (rechts).

<sup>1</sup> Vgl. I. Vorlesung, S. 3.

fange: Das Fließen setzt mit steigender Temperatur eben schleichend stetig ein. Als Gegenstück erhitzen wir in derselben Flamme eine Stange Zinn. Man sieht, die Stange behält unverändert ihre Form, bis an ihrem erhitzten Ende unvermittelt ein Tropfen flüssiges Metall abfällt. Aus einem richtigen festen Körper ist beim Schmelzpunkt unvermittelt und unstetig eine leichtflüssige Schmelze geworden.

Nach dem Vorgang von G. TAMMANN betrachten wir die Schmelze und das Glas oder den amorphen Körper als wesensgleich, der letztere ist also eine unterkühlte Flüssigkeit. Dagegen gehen die Kristalle, wie wir gesehen haben, diskontinuierlich in den Schmelzzustand über. Das äußert sich in der Existenz eines definierten Schmelzpunktes, wobei das System aus zwei Phasen besteht, sowie in der beim Schmelzen auftretenden Wärmeaufnahme. Es ist auch schwer einzusehen, wieso ein Kristall, in dem die Atome in einem Raumgitter angeordnet sind, wie das etwa für das Beispiel des Eisens in Abb. 51a u. b, S. 58, wiedergegeben ist, stetig in die vorwiegend regellose Anordnung einer Flüssigkeit übergehen soll.

Heute können wir das Raumgitter eines aus der Schmelze erstarrten Metalles im Röntgenbild unmittelbar sehen. Bekanntlich beruht die röntgenometrische Raumgitterbestimmung auf folgendem: Durch einen Kristall, also durch ein Raumgitter können Ebenen gelegt werden, die in charakteristischer Weise mit Atomen besetzt sind; sie heißen *Netzebenen*. Für jede Schar paralleler Netzebenen, die in der Projektion auf die Ebene des Papiers in Abb. 77 wiedergegeben sind, kann man den Abstand  $d$  angeben, in dem sich im Raumgitter solche gleich mit Atomen besetzten Ebenen  $ab$  wiederholen. Dieser Abstand  $d$  heißt *Identitätsperiode*. Fällt ein Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  auf eine solche

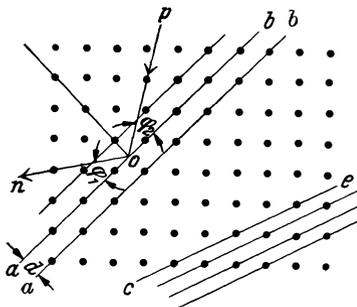


Abb. 77. Schema eines Raumgitters, Projektion.

Ebene in der Richtung  $po$  auf, so wird er von den Atomen des Raumgitters gestreut, d. h., von jedem vom Strahl getroffenen Atom geht eine Kugelwelle aus. Durch Interferenz wird diese Kugelwelle in allen Richtungen ausgelöscht, außer der Richtung  $on$ , die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Winkel  $\varphi_1$  gleich dem Winkel  $\varphi_2$  ist. Die Verhältnisse liegen also so, daß die Netzebene  $ab$  sich wie eine spiegelnde Fläche verhält. Die Streuung am Raumgitter kann wie die ge-

wöhnliche Reflexion, nur in einer bestimmten Richtung stattfinden. Damit sie durch Interferenz zustande kommt, muß aber noch eine andere Bedingung erfüllt sein, die Identitätsperiode  $d$ , also der senkrechte

Abstand der aufeinanderfolgenden zu  $ab$  parallelen Netzebenen muß mit dem Winkel  $\varphi$  und mit der Wellenlänge  $\lambda$  in einer bestimmten Beziehung stehen, die durch die BRAGGSche Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin\varphi$$

gegeben ist. Sie ergibt sich aus der Forderung, daß die Gangdifferenz der von hintereinander liegenden Netzebenen reflektierten Strahlen eine ganze Anzahl  $n$  (eins oder mehr) von Wellenlängen sein muß. Auf ihre sehr einfache Ableitung wollen wir hier nicht eingehen.

Wenn ein solcher Strahl auf einen Kristall fällt, so kann er somit von der in Frage kommenden Netzebene mit der Identitätsperiode  $d$  nur reflektiert werden, wenn sie in dem richtigen Winkel  $\varphi$  zur Richtung des Strahles steht. Im allgemeinen wird diese Bedingung nicht erfüllt sein, ein monochromatischer Strahl, der nur eine Wellenlänge enthält, wird also von einem einzelnen Kristall im allgemeinen gar nicht reflektiert werden können. Besteht jedoch die Probe aus einer sehr großen Zahl kleiner Kristalle mit allen möglichen Orientierungen, so werden einige von ihnen immer die richtige Lage haben und eine Reflexion ermöglichen.

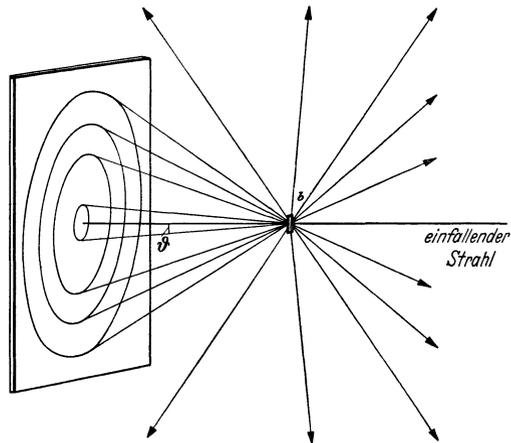


Abb. 78. Schema einer Röntgenstrahlaufnahme eines Kristall-Haufwerkes auf einer ebenen Platte. (Aus G. WASSERMANN, *Texturen metallischer Werkstoffe*.)

In Abb. 78 fällt der Strahl im Punkt  $b$  auf das zur Aufnahme bestimmte Präparat. Der Winkel  $\vartheta$ , um den der Strahl aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wird, ist gleich  $2\varphi$ , wie man aus Abb. 77 sieht. Auf einer dahinter liegenden ebenen photographischen Platte erhalten wir auf diese Weise einen *Schwärzungsring*, Abb. 78, der von allen Kristalliten herrührt, deren in Frage kommende Netzebenen den bestimmten Winkel  $\vartheta$  mit der Richtung des Strahles bilden. Für im Kristall anders orientierte Ebenen, z. B.  $ce$  in Abb. 77 erhalten wir auf ähnliche Weise bei einem anderen Winkel  $\varphi$  wieder einen Reflexionsring. Das photographisch festgehaltene Röntgenbild eines Kristall-Haufwerkes auf einer ebenen Platte besteht also aus einer Reihe von ringförmig angeordneten Reflexen. In der Regel benutzt man statt einer ebenen Aufnahmeplatte einen zylindrischen Film, in dessen Achse das Präparat  $b$  liegt. Man erhält dann verzerrte Kreisabschnitte der ein-

zelenen Beugungsringe. Abb. 81a zeigt eine solche typische und dem Fachmann geläufige sogenannte DEBYE-SCHERRER-Röntgenaufnahme eines Metalles. Die Reflexe sind, wie man sieht, nicht ganz gleichmäßig geschwärzt, sondern bestehen aus einzelnen zum Teil ineinander verschwimmenden Punkten, die von einzelnen kleinen Kristalliten herrühren.

Nebenbei sei bemerkt, daß die metallischen *Gußstücke* in der Regel aus viel größeren Kristalliten bestehen, so daß der Röntgenstrahl, der einen Querschnitt von 0,3—1 mm<sup>2</sup> hat, nur wenige Kristallite trifft; dann erhält man Röntgenaufnahmen mit nur ganz vereinzelt Schwärzungspunkten.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die Metalle kristallinisch sind.

Im Gegensatz zu Kristallen ergeben amorphe Körper keine scharfen DEBYE-SCHERRER-Ringe, weil in ihnen die Atome vorwiegend regellos angeordnet sind.

### 3.

Die elastische Verformung besteht nun darin, daß die Abstände und Winkel zwischen den Atomen oder Molekülen des Körpers sich verschieben, wodurch zwischen ihnen zusätzliche Kräfte entstehen, die den Widerstand gegen die Formänderung hervorrufen und es bewirken, daß nach Beseitigung der äußeren Kräfte die frühere Anordnung wieder hergestellt wird.

Wir nehmen eine Blattfeder aus Stahl und biegen sie zusammen. Nachdem wir sie losgelassen haben, nimmt sie wieder ihre ursprüngliche Gestalt an. Diese Tatsache ist mit der Kennzeichnung der Verformung als einer elastischen identisch. Das gilt sowohl für amorphe, als auch für kristallinische Körper. Übersteigen die Kräfte und die Verformungen eine gewisse Grenze, so entstehen *bleibende Verformungen*, wie wir sie beim Zerreißversuch am Kupferdraht S. 7 und 82 gesehen haben und wie man sie

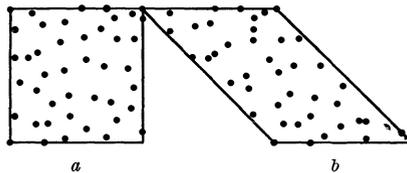


Abb. 79. Schema der plastischen Verformung eines amorphen Körpers.

z. B. beim erhitzten Glas kennt. Das Verständnis einer plastischen Formänderung eines amorphen Körpers macht keine Schwierigkeiten. Die einzelnen Atome verschieben sich hierbei aneinander vorbei; da ihre Anordnung eine regellose ist, bewirkt ihre Verschiebung keine grundsätzliche Änderung dieser Anordnung und also auch keine Änderung der Eigenschaften des Körpers. Eine solche Verformung eines amorphen Körpers

ist schematisch in Abb. 79 dargestellt, wobei aus dem quadratischen Querschnitt eines Körpers  $a$  ein parallelogrammförmiger  $b$  entstanden ist.

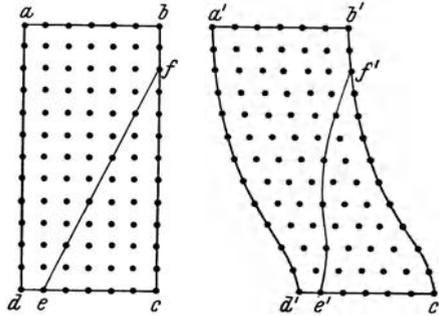


Abb. 80. Schema der plastischen Verformung eines Kristalls in naiver Vorstellung.

Wie hat man sich aber eine plastische Deformation eines Kristalles vorzustellen? Was wird aus den Kristalliten etwa eines runden Drahtes, wenn er mit dem Hammer flachgeschlagen wird? Solange man die

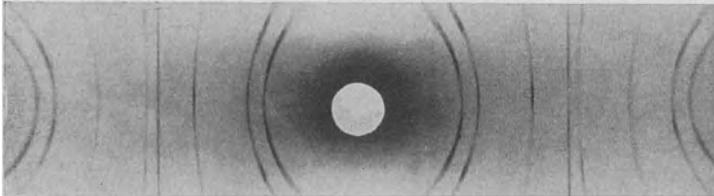


Abb. 81 a. DEBYE-SCHERRER-Röntgenaufnahme eines weichen (rekristallisierten) Metalles.  
(Aus E. SCHMID und W. BOAS, Kristallplastizität.)

Vorgänge in den Metallen nicht eingehend untersucht hatte, behauptete man in der Regel, daß die Metalle bei der plastischen Deformation amorph werden, da man sich hierbei die Erhaltung des Kristallzustandes

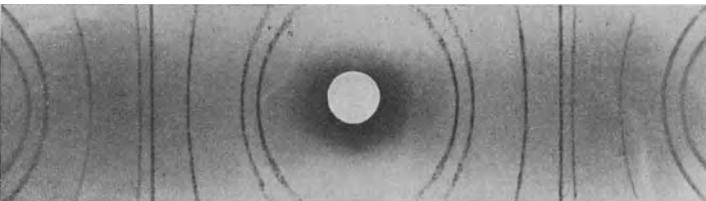


Abb. 81 b. DEBYE-SCHERRER-Röntgenaufnahme eines kaltgereckten Metalles.  
(Aus E. SCHMID und W. BOAS, Kristallplastizität.)

nur schwer vorstellen konnte. Abb. 80 zeigt schematisch, wie man als nächstliegende naive Annahme die Deformation eines Kristalles sich vorstellen wird. Ein rechteckiges Stück  $abcd$  werde in die willkürliche Form

$a'b'c'd'$  gebracht. Die einzig mögliche Annahme über diesen Vorgang scheint zu sein, daß die Atome etwa die rechts dargestellte Lage ein-



Abb. 82. Gleitlinien auf der Oberfläche von verformtem Blei. Vergr. 100 $\times$ .  
(Nach EWING und ROSENHAIN.)

nehmen. Man sieht, daß die regelmäßige Anordnung des ursprünglichen Gitters weitgehend gestört und z. B. die Gittergerade  $ef$  zu einer krummen Linie  $e'f'$  geworden ist.

Wir können wieder mit Hilfe der Röntgenstrahlen prüfen, ob diese Auffassung zu Recht besteht. Ein Vergleich des Röntgenbildes des verformten Metalles Abb. 81b mit dem des unverformten Abb. 81a lehrt uns sofort, daß unsere Auffassung ganz falsch gewesen ist. Das Bild des verformten Metalles zeigt genau dieselben DEBYE-SCHERRER-Ringe und in derselben

Anordnung. Das Raumgitter ist nicht nur erhalten geblieben, sondern hat sich überhaupt auch nicht verändert, es ist also nicht etwa aus einem kubischen Gitter durch Verschiebung der Bausteine ein schiefwinkliges Raumgitter entstanden.

Wie ist denn nun die plastische Verformung zustande gekommen?

Der erste entscheidende Schritt zur Aufklärung dieser Frage bei Metallen ist bereits im Jahre 1900 von EWING und ROSENHAIN getan worden<sup>1</sup>, noch ehe die Legierungslehre durch ROOZEBOOM, HEYN und TAMMANN begründet war. Ihren Grundversuch können wir in einer von R. VOGEL angegebenen Variante zeigen.

Wir schmelzen eine kleine Menge Blei und gießen es schnell auf eine glatte Fläche aus. Diese Fläche ist vorgewärmt worden,

um die Erstarrungsgeschwindigkeit herabzusetzen und die Bildung von großen Kristalliten, an denen wir die weiteren Vorgänge besser beobachten können, herbeizuführen. Wir ätzen dieses Bleiplättchen mit

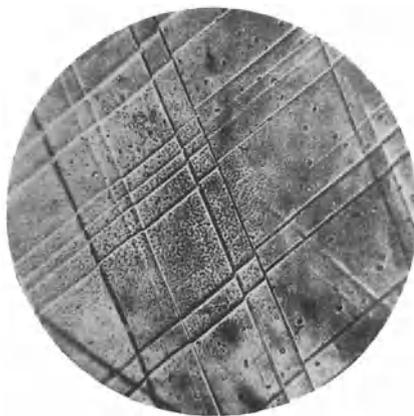


Abb. 83. Gleitlinien auf der Oberfläche eines Bleikristalles als Stufen. Vergr. 1000 $\times$ .  
(Nach EWING und ROSENHAIN.)

<sup>1</sup> Phil. Trans. A. Bd. 193 (1900) S. 353.

verdünnter Salpetersäure und überzeugen uns davon, daß es tatsächlich aus mehreren großen Kristallen besteht, ähnlich wie Abb. 1, S. 4. Wir verformen nun dieses Plättchen, indem wir es bleibend etwas verbiegen, und beobachten seine Struktur wieder. Die früher glatten Flächen der Kristallite sind, für jeden Kristalliten in einer bestimmten Richtung, von geraden oder beinahe geraden Linien durchzogen, ähnlich wie in der Abb. 82 zu sehen ist. Eine eingehende Untersuchung dieser Linien durch EWING und ROSENHAIN hat ergeben, daß es sich hier um Stufen handelt, wie man auch auf Abb. 83 bei schräger Beleuchtung sieht. Dieses historische Bild ist für die weitere Entwicklung der Lehre von der plastischen Verformung der Metalle grundlegend geworden.

Zahlreiche spätere Beobachtungen haben gezeigt, daß alle Metalle sich nach schwachen Verformungen ähnlich verhalten. Abb. 84 zeigt das für Kupfer, Abb. 85 für Eisen.

Die Beobachtung der Stufen hat sofort die Vermutung nahe gelegt, daß der metallische Kristall unter dem Einfluß einer äußeren Kraft nur makroskopisch eine stetige, in Wirklichkeit jedoch eine *unstetige* Formänderung erleidet, wobei einzelne Schichten, die in sich gar

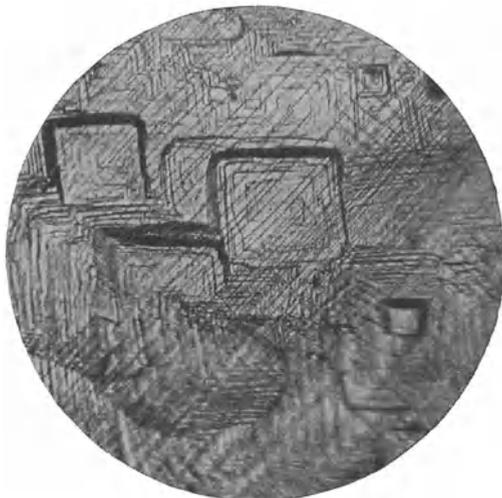


Abb. 84. Gleitlinien auf einem verformten geätzten Kupferkristall. Vergr. 180×.  
(Aus J. CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

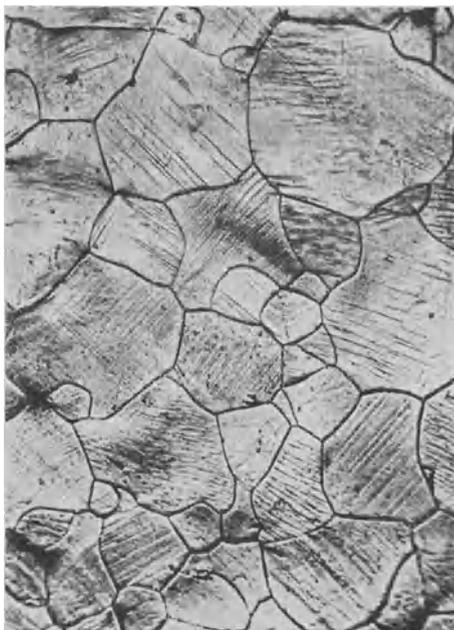


Abb. 85. Gleitlinien auf der Oberfläche von verformtem Eisen. (Nach EWING und ROSENHAIN.)

nicht verformt wurden und deshalb ihr ungestörtes Raumgitter behalten konnten, um endliche Beträge aneinander verschoben worden sind. Ein Schema für diesen Vorgang gibt die Abb. 86. Eine derartige *Gleitung* ist aber eine dem Kristallographen unter dem Namen *Translation* schon lange bekannte Erscheinung. Sie besteht darin, daß ein Kristall,

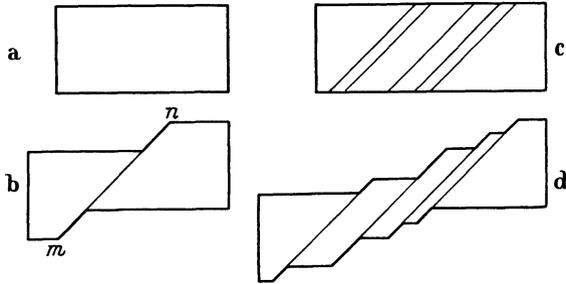


Abb. 86. Schema der Translation.

den wir schematisch in Abb. 86 a darstellen, durch eine Translation (Gleitung, Verschiebung) längs einer für jede Kristallstruktur *bestimmten Netzebene* und in einer bestimmten kristallographischen Richtung etwa die Form Abb. 86 b annimmt. Die Verschiebung längs einer Gleitebene  $mn$  kann dabei beliebig groß sein.

Treten derartige Translationen an mehreren parallelen Flächen auf, so entsteht aus dem Kristall Abb. 86 c das Gebilde 86 d. Die wichtige und sehr auffallende Tatsache ist, daß der Kristall hierbei nicht etwa eine Spaltung an der Translationsebene erleidet, sondern daß der molekulare Zusammenhang hierbei völlig gewahrt bleibt; der Kristall bleibt als Ganzes unverseht und hat lediglich seine Gestalt geändert.

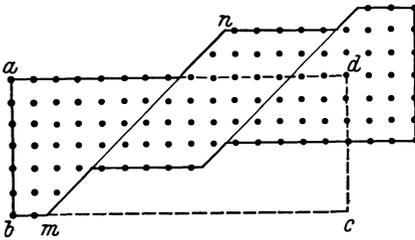


Abb. 87. Schema der Atomverschiebungen bei der Translation.

Eine atomistische Darstellung dieser Vorgänge ist in Abb. 87 gegeben. Die Punkte stellen die atomistischen Bausteine des Kristalles dar. Durch Translation längs der Ebene  $mn$  ist aus der ursprünglichen Anordnung  $abcd$  die von einer ausgezogenen gebrochenen Linie begrenzte Anordnung entstanden. Wir sehen, daß die Anordnung aller Atome wieder normal ist, das Raumgitter ist als Ganzes unverseht. Der richtigen Anordnung der Bausteine entspricht auch die Erhaltung der *Kohäsion* des Kristalles. Die Voraussetzung für einen derartigen Vorgang ist, daß die Translationsfläche so glatt ist, daß Atome auf der einen Seite der Gleitebene die Möglichkeit haben, wieder in die rich-

tigen Abstände von Atomen jenseits der Gleitfläche zu gelangen und diese Abstände nicht etwa vergrößert sind, wie das unvermeidlich das Ergebnis einer gewöhnlichen mechanischen Verschiebung gewesen wäre. Es ist zu bewundern, daß die Translationsflächen in der Natur tatsächlich so weitgehend glatt sind, und daß die Translation in einer beinahe idealen Form stattfindet. Kleinere Abweichungen von dieser idealen Art werden uns bei der Erörterung der Verfestigung begegnen.

Da die Metalle kristallinisch sind, so lag nichts näher, als auch für diese Stoffe den bei anderen Kristallen, wie etwa beim Kochsalz bekannten Translationsmechanismus anzunehmen. Damit war die Grundlage für das Verständnis der Plastizität der Metalle geschaffen.

#### 4.

Es entstand jedoch die Frage, ob die Translation die gesamte plastische Verformung zu beschreiben vermag oder ob noch andere uns vielleicht entgangene Mechanismen hierbei mitwirken. Da in einem vielkristallinen Metall die einzelnen Kristallite sich beim plastischen Fließen behindern, mußte diese Untersuchung an Einzelkristallen erfolgen.

Wir nehmen einen aus einem einzigen langen und runden Kristall bestehenden Draht z. B. aus Zinn oder Kadmium. Daß er tatsächlich einkristallin ist, können wir mit Hilfe der Röntgenstrahlen oder durch Ätzen beweisen, wobei ein für den ganzen Draht einheitlicher Schimmer

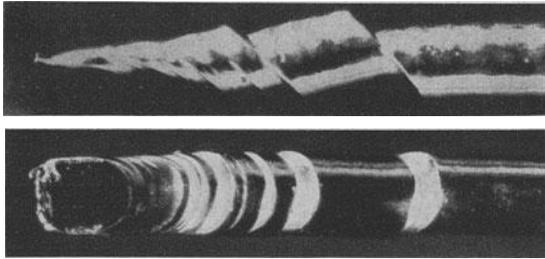


Abb. 88. Gleitung bei sehr langsamer Dehnung eines Sn-Einkristalles in zwei Blickrichtungen. (Aus E. SCHMID und W. BOAS, Kristallplastizität.)

entsteht, wie ihn Abb. 88 zeigt. Von Gegensätzen der Helligkeit einzelner Bezirke, wie wir sie beim Ätzen eines vielkristallinen Metalles in Abb. 1, S. 4 gesehen haben, ist nichts wahrzunehmen. Wir dehnen nun diesen Kristall um einen gewissen Betrag, was sehr leicht mit der Hand durchgeführt werden kann. Einzelne Metallkristalle sind nämlich sehr weich. Wir sehen, daß sich dabei zwei sehr eigenartige Erscheinungen einstellen, im vorliegenden Fall in besonders derber Form. Erstens ist aus dem vorher runden Draht ein flaches Band geworden, und zweitens ist dieses Band nicht mehr glatt, sondern zeigt eine gerippte Oberfläche. Die

Erklärung für das zweite ist für uns jetzt sehr einfach. Die gerippte Oberfläche kommt dadurch zustande, daß die plastische Verformung bei der Dehnung nicht homogen im ganzen Draht stattgefunden hat, sondern nur lokal, dort wo eine Translation eingetreten ist.

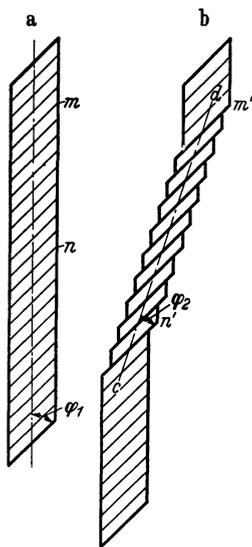


Abb. 89. Schema der Formänderung bei der Translation.

Aber wie entsteht ein flaches Band?

In Abb. 89a ist schematisch ein zylindrischer Einzelkristall dargestellt. Die schräg liegenden geraden Linien sind die Gleitflächen, die sich bei der Dehnung des Drahtes betätigen werden. Nach vollzogener Gleitung in Richtung der Translationsebene im Stabteil  $mn$  würde der Draht die Form Abb. 89b erhalten. Da die Richtung der äußeren Kraft jedoch nach wie vor vertikal ist, muß auch die Achse  $cd$  des Drahtes in Wirklichkeit vertikal bleiben. Man sieht sofort, daß der Winkel zwischen der Achse des Drahtes  $\varphi$  und der Gleitebene sich verändert, und zwar sich verkleinert hat. Gleichzeitig ist die Schnittfläche des Drahtes in der Ebene des Papiers *dünn* geworden. Wenn die Gleitebene senkrecht zur Papierenebene steht, besteht für den Draht dahingegen gar keine Veranlassung, seine Querabmessung in der zum Papier senkrechten Ebene zu verändern.

Der ursprünglich runde Querschnitt des Drahtes hat also nach der Dehnung eine abgeflachte elliptische Form erhalten, Abb. 90. Ohne eingehendere Rechnung ist leicht einzusehen, daß sowohl die Änderung der Neigung der Gleitebene zur Drahtachse, als auch der Betrag der Abflachung durch die ursprüngliche Neigung der Gleitebene zur Achse durch den Betrag der Dehnung  $\lambda$ , also der Verlängerung pro Einheit der ursprünglichen Länge, eindeutig bestimmt ist. Wenn die plastische Verformung in der betrachteten Translation und *nur in einer solchen* besteht, können wir somit, wenn wir den Winkel  $\varphi_1$  vor der Dehnung und die Dehnung  $\lambda$  messen, daraus sowohl den neuen Winkel  $\varphi_2$  als auch die Achsen der Ellipse Abb. 90 des entstandenen Flach-



Abb. 90. Schema der Querschnittsänderung eines runden Drahtes bei der Dehnung.

bandes berechnen. Das hat man getan und gefunden, daß die so berechneten Größen mit den experimentell bestimmten übereinstimmen.

Damit ist der Nachweis erbracht, daß die plastische Verformung in diesem Falle in einer Translation und *nur* in einer solchen besteht. *Die auf der kristallographischen Gleitung aufgebaute Theorie der plastischen Verformung der Kristalle und Metalle ist nicht nur ein qualitativer Ansatz, sondern eine quantitative Beschreibung des Vorganges.*

5.

Zuweilen tritt bei der plastischen Verformung neben der soeben beschriebenen als Translation bezeichneten Form der kristallographischen

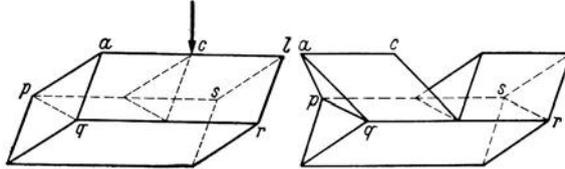


Abb. 91 a.

Abb. 91 b.

Abb. 91 a u. b. Schema der mechanischen Zwillingbildung.  
(Aus E. SCHMID und W. BOAS, Kristallplastizität.)

Gleitung eine andere Art auf, nämlich die sog. mechanische Zwillingbildung, die noch auffallender ist, als die Translation. Sie kann am besten an einem Kalkspatkristall gezeigt werden. Wenn man einen Kalkspatkristall in seinem unteren Teil einspannt und auf die obere Kante *al* (Abb. 91 a) mit einem stumpfen Messer bei *m* drückt, so geschieht etwas Erstaunliches: der Kristall springt links von der Schneide des Messers in die in Abb. 91 b Teil *ac* angedeutete Zwillinglage um. Die Ebene *pqrs* ist nun zu einer Spiegelebene geworden, der obere Teil des sich in der Zwillinglage befindlichen Kristalles läßt sich aus dem unteren durch Spiegelung erhalten. Das ist die Definition der Zwillinglage. In Abb. 93 ist ein wirklich in dieser Weise verformter Kalkspatkristall wiedergegeben. In Abb. 92 ist die Lage der einzelnen Atome im Raumgitter in den beiden Zwillingen schematisch dargestellt. Trotzdem die Atome gegenüber ihrer ursprünglichen Lage sehr erhebliche Verschiebungen erlitten haben, hat der Kristall auch jetzt seinen körperlichen Zusammenhang völlig bewahrt. Der in der Zwillinglage befindliche Teil ist nicht etwa zermürbt oder zerbröckelt, sondern ist wieder ein gesunder Kristall, aber in einer anderen Orientierung als vorher.

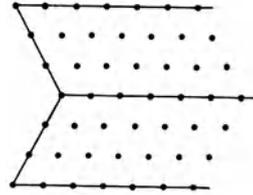


Abb. 92. Schema der Atom-  
anordnung bei der Zwilling-  
bildung.

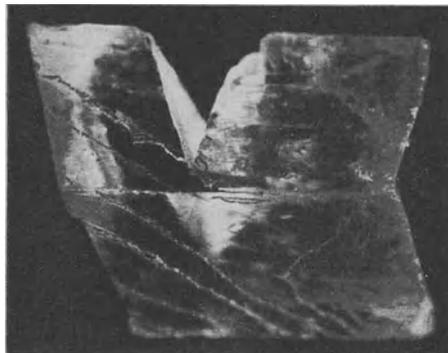


Abb. 93. Zwillingbildung in einem Kalkspatkristall.  
(Aus E. SCHMID und W. BOAS, Kristallplastizität.)

Diesen Vorgang nennt der Kristallograph die *mechanische Zwillingsbildung* oder, vielleicht wenig glücklich, die *einfache Schiebung*, die die zweite mögliche Form der Gleitung darstellt.

Wenn man einen Zinnstab vorsichtig biegt und ihn zugleich an das Ohr hält, hört man ein eigenartiges Knistern, das bekannte *Zinnigeschrei*. Seine Ursache ist weiter nichts als eine mechanische Zwillingsbildung bei der plastischen Verbiegung.

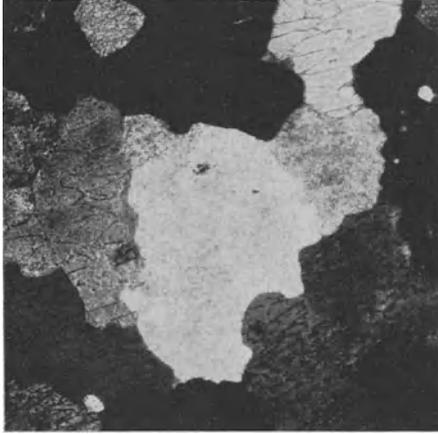


Abb. 94. Struktur einer nicht verformten Zink-Lamelle.  
Vergr. 12×.

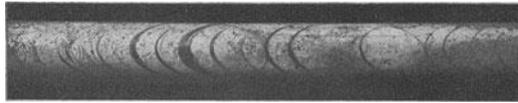


Abb. 95. Zwillinge in einer gebogenen Zink-Lamelle.  
Vergr. 12×.

Wir können die Zwillingsbildung auch unmittelbar auf der Oberfläche des Zinks zeigen. Abb. 94 stellt die mit Kaliumchromat und Salzsäure geätzte Oberfläche eines aus groben Kristallen bestehenden Zinkplättchens dar. Ein anderes eben solches Stück biegen wir etwas und bringen es wieder in eine annähernd plane Form zurück, um es später bequemer beobachten zu können. Wir ätzen es an, um die Kristalle bloßzulegen; wir sehen nun (Abb. 95), daß die einzelnen Kristallite nicht mehr einheitlich reflektieren, sondern zum Teil von Streifen durchzogen sind. Diese Streifen sind die Zwillinge, die bei der Deformation entstanden sind, und die man deshalb auch wohl *Deformationszwillinge* nennt. Abb. 96 zeigt die Entstehung von Zwillingsstreifen bei der Dehnung von Einkristallstäben aus verschiedenen Metallen.

Die mechanische Zwillingsbildung ist der zweite mögliche Mechanismus der plastischen Deformation eines kristallinen Stoffes. Man sieht gleich seine zwei Unterschiede gegenüber der vorher besprochenen Translation: Bei der Zwillingsbildung ändert sich im Gegensatz zur

Translation, wie erwähnt, gänzlich die Orientierung des Kristalles, und der Betrag der Formänderung ist nicht beliebig, wie bei der Translation, sondern durch die Formänderung bei der Einstellung in die Zwillingss-



Bi

Cd

Zn

Abb. 96. Zwillingbildung bei der Verformung von Einkristallen.  
(Aus E. SCHMID und W. BOAS, Kristallplastizität.)

lage vorgeschrieben. Die plastische Verformung kann deshalb durch die Zwillingbildung im allgemeinen nur in beschränktem Umfange stattfinden. Bei den meisten Metallen spielt sie praktisch gar keine Rolle. Besonders wichtig ist sie bei den hexagonalen Metallen Magnesium, Zink und Kadmium.

## 6.

Außer der Translation und der mechanischen Zwillingbildung sind andere Mechanismen der plastischen Deformation des Kristalles, insbesondere des Metallkristalles nicht bekannt. Wir haben gesehen, daß hierbei sehr charakteristische Änderungen der *äußeren* Form des Kristalles stattfinden (Abb. 88, 90 und 91, 93). Wie verhält sich nun ein aus vielen verschieden orientierten Kristalliten bestehendes technisches Metall? Die einzelnen Kristallite sind hier ja mit ihren anders orientierten Nachbarn verwachsen; im freien Zustande würden sie bei einer plastischen Verformung ganz verschiedene Formänderungen infolge der Gleitung erfahren, die miteinander gar nicht verträglich sind und im Kristallhaufwerk gar nicht zustande kommen können! — Was hier stattfindet, sieht man sehr deutlich in Abb. 88 und 97. Die erstere zeigt einen Zinnkristall, in dem im linken Teil eine plastische Verlängerung eingetreten ist, während der rechte Teil noch nicht verformt worden ist. Man sieht, wie im Übergangsbereich zwischen der verformten und der nicht verformten Zone die Translationsflächen und die dazwischenliegenden Gleitschichten verbogen sind. Wir sehen also, daß als Ergänzung der Gleitung bei der plastischen Verformung eine *Verbiegung* einzelner Raumgitterteile stattfinden kann. Diese Verbiegung ist rein elastisch. Würden wir

also das Metall längs der Gleitflächen in einzelne Stücke trennen, so würden sie sich wieder ausrichten. Die Gleitschichten zwischen den einzelnen Gleitflächen sind eben so dünn, daß sie erhebliche elastische Verbiegungen zulassen. In Abb. 97



Abb. 97. Gebogene Zwillingsstreifen in verformter Aluminiumbronze. Vergr. 210 $\times$ .  
(Aus CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

sehen wir einen mit zahlreichen Zwillingen (Streifen) durchsetzten Kristall einer aus homogenen Mischkristallen bestehenden und sich deshalb bei der Verformung wie ein reines Metall verhaltenden Kupfer - Aluminium - Legierung (Aluminium-Bronze); wir sehen, daß die Zwillinge hier verbogen sind.

Die elastische Verbiegung bildet also die notwendige Ergänzung der plastischen Verformung, insbesondere bei vielkristallinen Aggregaten und ermöglicht es ihnen, ihren Zusammenhang bei

der Gleitung zu behalten. Diese Verbiegung ermöglicht auch die eigenartige Erscheinung, die dem Leser auf Abb. 95 vielleicht bereits aufgefallen ist, nämlich, daß die Zwillinge nicht immer einen ganzen Kristallit durchsetzen, sondern in seinem Innern in Spitzen auslaufen. Das ist nur dank der gleichzeitigen Verbiegung möglich. Auch ihre ungleichmäßige Breite wird nur durch eine gleichzeitige Verbiegung erklärt.

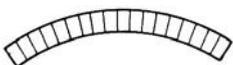


Abb. 98. Orientierungsänderungen bei der Biegung, schematisch.

Diese Verbiegung können wir unmittelbar im DEBYE-SCHERRER-Bild des verformten Metalles (Abb. 81 b, S. 89) wahrnehmen. Wir haben darauf aufmerksam gemacht, daß die DEBYE-SCHERRER-Ringe eines nicht verformten Metalles nicht stetig sind, sondern in eine Reihe von

einzelnen Reflexen zerfallen, die den einzelnen Kristalliten des Metalles mit verschiedenen Orientierungen entsprechen. Im Röntgenbild des verformten Metalles sieht man von diesen einzelnen Schwärzungspunkten dahingegen nichts mehr, die DEBYE-SCHERRER-Ringe sind durchaus kontinuierlich. Das liegt daran, daß die einzelnen Kristallite nun *verbogen* sind, und daß dementsprechend jeder Kristallit nicht eine einzige Orientierung aufweist, sondern eine Reihe von ineinander übergehenden benachbarten Orientierungen, wie das Abb. 98 schematisch darstellt, wo die Querstreifen diese Orientierung andeuten. An einer elastischen Verbiegung als Ergänzung der reinen Gleitung bei der plastischen Verformung ist also nicht zu zweifeln.

## 7.

Wir haben bisher die *Geometrie* der plastischen Verformung der Metalle erörtert und haben gesehen, daß sie durch die Gleitung quantitativ beschrieben werden kann, allerdings unter Zuhilfenahme von Verbiegungen oder allgemeiner ausgedrückt, von *elastischen Deformationen* und entsprechenden Verspannungen. Die mit einer Verbiegung verbundene Gleitung bezeichnet man als *Biegegleitung*. Wir haben gesehen, daß das Raumgitter des Kristalles bei der plastischen Verformung durch Biegegleitung im wesentlichen unverändert bleibt. Wir wenden uns der Frage zu, wie andere Eigenschaften des Metalles, vor allen Dingen die mechanischen, durch die plastische Verformung geändert werden.

Schon bei der Erörterung des Zerreiversuches in der ersten Vorlesung haben wir *eine* Eigenschaftsänderung festgestellt. Wir haben gesehen, daß das Metall (der Kupferdraht) im Verlaufe der plastischen Dehnung zwar natürlich immer dünner wurde, aber trotzdem die Fähigkeit erhielt, ohne neuerliche plastische Deformation mit dem Betrage der bereits stattgefundenen plastischen Dehnung zunehmende Lasten und also Zugspannungen zu tragen: es wurde durch die plastische Deformation verfestigt. Gleichzeitig ist folgendes zu beachten. Der Gesamtbetrag der Dehnung des weichen Drahtes bis zum Bruch betrug 25%. Wenn wir jedoch die Dehnung nicht von Anfang an rechnen, sondern den Draht erst durch eine plastische Dehnung von 15% verfestigen und ihn dann erneut weiter dehnen, so wird die zusätzliche Dehnung nur 10% oder, auf die neue Anfangslänge berechnet, nur etwa 9% betragen. Die Fähigkeit des vorgedehnten Drahtes zur plastischen Verformung, seine *Dehnbarkeit* hat also abgenommen, er ist spröder geworden. Dasselbe wird durch andere plastische Verformungen, wie etwa durch das Drahtziehen erreicht: daher die Bezeichnung *hartgezogener Draht*.

Vergleicht man in Tab. 6, S. 84 den Verlauf der Festigkeitswerte bei einem weichen und bei einem harten Metall, so sieht man, daß das harte kaum eine Dehnung zeigt und beinahe unvermittelt zerreißt. Die gesamte plastische Dehnung beträgt statt 15—60% jetzt nur 2—10%. Es ist in der Tat spröde. Zugleich ist aber die *Zerreißspannung* z. B. beim Kupferdraht nicht mehr 22 kg/mm<sup>2</sup>, wie im weichen Zustand, sondern erheblich höher, sie beträgt etwa 40 kg/mm<sup>2</sup>. Das Kupfer ist *verfestigt* worden.

Die Verfestigung und die Versprödung sind zwei außerordentlich wichtige Begleiterscheinungen der plastischen Deformation. Es gibt viele metallische Werkstoffe, die man *nur* durch plastische Verformung verfestigen kann, und zwar diejenigen, die keine Umwandlungen, oder allgemeiner keine Reaktionen im festen Zustande erleiden, wie eine solche etwa bei Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bei der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung des Eisens auftritt. In diesem Zusammenhang ist die plastische Verformung ein Mittel zur Verbesserung der Eigenschaften eines Metalles oder einer

Legierung. Andererseits werden die Metalle dadurch spröder. Die Folge davon ist, daß ein Metall in der Kälte nicht unbegrenzt verformt, also etwa gewalzt, gezogen, gehämmert usw. werden kann. Es wird durch die Verformung so spröde, daß es bei der weiteren Verformung aufreißen würde. Man muß ihm also seine *Dehnbarkeit* wieder geben. Wir werden in der nächsten Vorlesung sehen, daß das durch eine Erhitzung geschehen kann. Die Versprödung ist eine unliebsame Begleiterscheinung der plastischen Verformung.

## 8.

Wodurch kommt nun die Verfestigung zustande? Worin besteht sie überhaupt? — Sie besteht darin, daß das Metall, trotz stärkerer mechanischer Anspannung, nicht mehr plastisch verformt wird. Die Verfestigung bedeutet somit weiter nichts als einen erhöhten Widerstand des Metalles gegen plastische Verformung, also gegen das Gleiten, insbesondere gegen die wichtige Translation. Wodurch erhöht sich nun dieser Widerstand? Wir erinnern uns daran, daß die Translation niemals eine reine ganz ideale Gleitung, sondern immer eine Biegleitung ist. Die Folge der Biegungen ist eine Verspannung längs der Gleitflächen, eine Verkrümmung und gelegentliche Verhakung, die zusammen mit kleinen atomistischen Störungen auf der Gleitfläche die Reibung auf der Gleitebene erhöhen, also die Bildung von neuen Gleitflächen, aber wohl auch die Translation auf bereits vorhandenen Gleitflächen erschweren. Die Verfestigung ist somit atomistisch verständlich. Aber auch die Versprödung ist damit erklärt. Je schwerer die Gleitung stattfindet, desto leichter kann es vorkommen, daß an Stelle der Gleitung eine *Trennung* des Metalles, also der Bruch stattfindet.

So einfach und einleuchtend diese Überlegungen sind, so schwer ist es, den Umfang der Verfestigung und besonders der Versprödung bei der plastischen Verformung zu berechnen, ähnlich, wie wir das für die Formänderung selbst des Einzelkristalles angedeutet haben.

In dieser Richtung sind in den letzten Jahren erfolgreiche theoretische Versuche gemacht worden, wobei man von den durch die Gleitung in der angedeuteten Weise auftretenden Verspannungen ausgegangen ist. Auch ist es gelungen, einige weitere Zusammenhänge zwischen Verfestigungsbetrag, Art der Verformung und Temperatur dem Verständnis näher zu bringen. Trotzdem sind wir von einer völlig abgeschlossenen quantitativen Theorie der Verfestigung noch weit entfernt, wie man schon aus dem Umstande ersieht, daß die kubischen Metallkristalle sich proportional der Wurzel aus dem Betrage der Gleitung, die hexagonalen dahingegen sich proportional diesem Betrage selbst verfestigen. Für diesen Gegensatz haben wir zur Zeit noch gar keine Erklärung.

Wir wollen uns hier darauf beschränken, für die Verfestigung der Metalle nur das oben angedeutete summarische Bild zu geben.

## VIII. Eigenspannungen.

## 1.

Wir haben gesehen, daß bei der plastischen Verformung der Metalle, wenn sie bei genügend tiefen Temperaturen stattfindet, an den Gleitflächen Verspannungen entstehen. Die Begrenzung auf genügend tiefe Temperatur, auf das Temperaturgebiet der sog. *Kaltreckung*, ist notwendig, da die Verspannungen einen molekularen Zwangszustand darstellen und bei höherer Temperatur infolge lebhafterer thermischer Molekularbewegung abgebaut werden. Wie das geschieht, werden wir bei Besprechung der Rekristallisation (IX. Vorlesung) sehen. Diese Verspannungen sind als solche nicht die Ursache der Verfestigung, also der Erschwerung der Gleitung. Sie rufen jedoch eine Krümmung (Rauhigkeit) der Gleitfläche hervor, die ihrerseits die Gleitung erschwert.

Außer diesen Verspannungen, die auf den Gleitflächen sehr feine bis an molekulare Abmessungen heranreichende Wellen bilden, ruft jede plastische Verformung der Praxis, wie etwa das Ziehen von Draht, das Walzen, das Schmieden usw. im Material außerdem viel gröbere Verspannungen hervor, und zwar einfach als Folge des Umstandes, daß das Metall während der plastischen Verformung in seinen verschiedenen Teilen verschieden stark beansprucht und gestreckt worden ist.

Wir wollen uns die Verhältnisse am Beispiel der Biegung verständlich machen. Wir nehmen einen flachen Metallstreifen, den wir zunächst elastisch biegen.

Nach der Entlastung nimmt er also seine frühere Gestalt an. Da alle Teile jetzt die frühere Form haben und in ihre frühere Lage zurückgekehrt sind, besteht für eine bleibende innere Verspannung des Metalles keine Veranlassung. Wir erinnern uns nämlich, daß nach dem HOOKESchen Gesetz Spannungen proportional den Dehnungen, also den Formänderungen sind. Wo keine Formänderung eingetreten ist, kann auch keine Spannung entstanden sein.

Jetzt biegen wir den Streifen stärker; wenn wir ihn entspannen, kehrt er nicht mehr in seine frühere Gestalt zurück, er bleibt gebogen, er hat also eine bleibende *plastische* Verformung erlitten. Die Beanspruchung der verschiedenen Teile ist hierbei verschieden stark gewesen. Die Biegung besteht nämlich aus einer Kombination einer Dehnung mit einer Stauchung, wie wir sofort sehen werden.

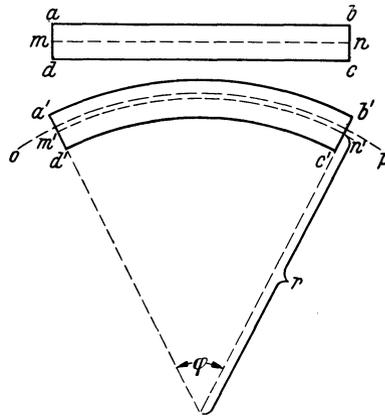


Abb. 99. Schema einer Biegung.

Wir betrachten die Biegung genauer. Ein ebener Streifen (Blattfeder)  $abcd$ , Abb. 99 nimmt im gebogenen Zustand die Gestalt  $a'b'c'd'$  an. Wir sehen uns zunächst die rein elastische Biegung an; für einen solchen Fall ist das Maß der Verbiegung in Abb. 89 stark übertrieben gezeichnet. Für elastische Biegungen, besonders wenn sie gering sind, behält hierbei die sog. neutrale Faser, also die zur Papierebene senkrechte Ebene  $mn$ , ihre Länge. Ihre Abstände bis zu den beiden Begrenzungsebenen  $ab$  und  $cd$  sind untereinander gleich. Die Länge  $m'n'$  dieser Faser nach der Biegung ist also gleich ihrer ursprünglichen Länge  $mn$ . Alle Teile oberhalb der neutralen Faser haben sich bei der Biegung verlängert, alle Teile unterhalb der neutralen Faser verkürzt. Wir sehen schon aus dieser kurzen Betrachtung, daß die Biegung keine einfache Deformation ist, und daß die verschiedenen Teile des Körpers hierbei verschiedene Formänderungen erleiden. Wir nehmen an, daß die gebogene Blattfeder sehr lang ist, und daß das in der Abb. 89 dargestellte Stück nur einen kürzeren Teil dieser Feder wiedergibt, so daß die störende Wirkung der Enden vernachlässigt werden kann. Dann stehen die Querschnitte  $a'd'$  und  $b'c'$  auch nach der Biegung senkrecht zu den Begrenzungsflächen  $a'b'$  und  $c'd'$ , und zur neutralen Faser  $m'n'$  in den betreffenden Punkten. Diese Linien sind alle *Kreisbögen* mit einem gemeinsamen Mittelpunkt. Der Krümmungsradius der neutralen Fasern  $m'n'$  sei  $r$ , und die Dicke  $ad = bc$  des Streifens, die bei der Biegung unverändert bleibt, sei mit  $d$  bezeichnet. Dann sieht man aus Abb. 99, daß der Radius der Kurve  $a'b'$  gleich  $r + \frac{d}{2}$  und derjenige der Kurve  $c'd'$  gleich  $\frac{d}{2} - d$  ist. Der Winkel, über dem die Bogen  $a'b'$ ,  $m'n'$  und  $c'd'$  stehen, ist für alle drei gleich. Wir bezeichnen ihn mit  $\varphi$ .

Dann sind die Längen der Bogen, wenn wir den Winkel im Bogenmaß messen:

$$\left. \begin{aligned} m'n' &= r \cdot \varphi, \\ a'b' &= \left(r + \frac{d}{2}\right) \varphi, \\ c'd' &= \left(r - \frac{d}{2}\right) \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Da  $m'n'$  bei der Biegung seine Länge nicht geändert hat, ist diese Länge gleich der ursprünglichen Länge der Bogen  $a'b'$  und  $c'd'$  vor der Biegung. Die Ausdrücke

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} a'b' - m'n' &= \frac{d \cdot \varphi}{2} \\ c'd' - m'n' &= -\frac{d \cdot \varphi}{2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

stellen deshalb die Längenzunahme von  $a'b'$  bzw. (negativ gerechnet) und die Längenabnahme von  $c'd'$  bei der Biegung dar. Dividieren wir diese Ausdrücke durch die ursprüngliche Länge  $r \cdot \varphi$  dieser Strecken, beziehen wir sie also auf die *Einheit der Länge*, so erhalten wir die *Dehnungen* der

betreffenden Strecke  $ab$  und  $cd$

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{ab} &= \frac{d}{2r}, \\ \lambda_{cd} &= -\frac{d}{2r}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Da es sich im zweiten Falle um eine Verkürzung handelt, ist  $\lambda_{cd}$  negativ.

Wir betrachten jetzt im gebogenen Streifen einen anderen Kreisbogen (eine andere Faser)  $op$ , dessen Abstand von der neutralen Faser gleich  $x$  sei. Dann sehen wir sofort, daß die Dehnung dieser Faser durch den Ausdruck

$$\lambda_x = \frac{x}{r} \quad (4)$$

gegeben ist.

Die Dehnung einer Faser infolge einer Biegung ist also proportional ihrem Abstand von der neutralen Faser; das gilt unabhängig davon, ob die Verformung elastisch oder plastisch gewesen ist. Solange sie elastisch ist, sind die Spannungen auf Grund des HOOKEschen Gesetzes den Dehnungen proportional ( $\sigma = E\lambda$ , Vorlesung VI, S. 83), wir erhalten also für die Faser  $x$  die Spannung

$$\sigma = \frac{Ex}{r}. \quad (5)$$

Die Spannungen in einem elastisch gebogenen Streifen sind somit ebenfalls den Abständen von der neutralen Faser proportional; auf der einen Seite der neutralen Faser handelt es sich um Zugspannungen, auf der anderen um Druckspannungen.

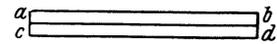


Abb. 100. Bimetallstab, Schema.

Wir können sehr anschaulich zeigen, daß eine Biegung, wie erörtert, tatsächlich dadurch zustande kommt, daß ein Teil eines Streifens zu lang und ein anderer zu kurz wird, und zwar an einem *Bimetallstreifen* (Abb. 100).

Ein solcher Streifen besteht aus zwei Teilen  $ab$  und  $cd$  aus verschiedenen metallischen Werkstoffen, die verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten haben. Wenn wir den Bimetallstreifen über einer Flamme erhitzen, so hat der obere Streifen  $ab$  mit dem höheren Ausdehnungskoeffizienten das Bestreben, sich stärker auszudehnen, als der untere Streifen  $cd$  mit dem geringeren Ausdehnungskoeffizienten. Da sie jedoch gegenseitig verschweißt sind, können sich ihre Längen nicht unabhängig voneinander verändern und passen sich gegenseitig an, indem sich die Streifen verkrümmen (Lage  $a'b'c'd'$  in Abb. 99). Der Streifen  $ab$  bleibt solange *zu lang*, und der Streifen  $cd$  *zu kurz*, als beide höhere Temperatur haben. Sobald sie sich abkühlen, erhalten sie ihre alte Länge wieder, und der Streifen wird wieder gerade.

## 2.

Wie ändern sich nun die Verhältnisse, wenn der Streifen nach der Beseitigung der biegenden Kraft bis zu einem gewissen Betrage gebogen bleibt, wenn die Verformung also nicht rein elastisch gewesen ist? Um

diese Frage zu erörtern, müssen wir die Abhängigkeit der Spannungen von den Dehnungen im plastischen Gebiet verfolgen; diese sind durch die Spannungs-Dehnungs-Kurve Abb. 74 gegeben; ihr Hauptmerkmal besteht für uns im vorliegenden Falle darin, daß die Spannungen langsamer als proportional den Dehnungen ansteigen. Für unsere Erörterungen wollen wir jedoch den Ansatz noch weiter vereinfachen. Wir nehmen nämlich an, daß das Metall bei der Dehnung (oder Stauchung) überhaupt keine Verfestigung erfährt. Dann erhält sein Dehnungsdiagramm die in Abb. 101 dargestellte sehr einfache Gestalt. Bis zum Punkt  $e$  dehnt es sich rein elastisch,  $oe$  ist die HOOKESche Gerade;

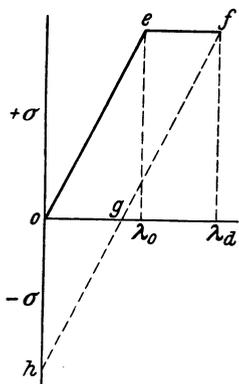


Abb. 101. Zur Entstehung von Eigenspannungen bei plastischer Biegung.

oberhalb der scharf ausgeprägten Elastizitätsgrenze  $e$  steigt dahingegen die Spannung überhaupt nicht mehr an.

Auf Grund der Gleichung (4) sind die Dehnungen der einzelnen Fasern proportional ihrem Abstand  $x$  von der neutralen Faser. Aus der Abb. 101 können wir deshalb bei gegebenem Krümmungsradius  $r$  die Spannungen für die einzelnen Fasern ablesen. Wir sehen, daß für alle Fasern, deren Abstand von der neutralen Faser geringer ist als das der Dehnung  $\lambda_0$  des Punktes  $e$  entspricht, die Beanspruchung rein elastisch ist, für alle von der neutralen Faser weiter abliegenden Fasern jedoch eine plastische Verformung stattgefunden hat. Der Betrag der Gesamtverformung ist dem Abstand  $x$  von der neutralen Faser pro-

portional, die hierdurch entstehende Spannung steigt jedoch nicht über den Wert beim Punkt  $e$  hinaus. Dasselbe, nur mit dem umgekehrten Vorzeichen der Verformungen und Spannungen, gilt auch für den auf der anderen Seite der neutralen Faser liegenden Teil des Streifens. Im ganzen haben wir also im Querschnitt des Streifens vier Teile zu unterscheiden, einen elastisch gedehnten, einen elastisch gestauchten, einen plastisch gedehnten und einen plastisch gestauchten.

Wie wird sich ein so gebogener Streifen verhalten, wenn er entlastet wird? Wir können zunächst sofort zeigen, daß er sich nicht mehr vollkommen strecken kann, wie das der Fall gewesen ist, wenn er nur elastisch gebogen worden war. Wenn er sich völlig streckt, heißt das mit anderen Worten, daß alle Längenänderungen wieder auf Null zurückgehen. Der gesamte elastisch beanspruchte Teil bis zum Abstand  $x_0$ , entsprechend der Dehnung  $\lambda_0$ , wird auch jetzt völlig entspannt werden. Alle Fasern dieses Bereiches, deren Dehnungen, je nach ihrem Abstand von der neutralen Faser, zwischen 0 und  $\lambda_0$  und deren Verspannungswerte zwischen  $o$  und  $e$  gelegen haben, werden sich längs der elastischen

HOOKEschen Geraden  $oe$  wieder verkürzen und im Punkt  $o$  anlangen. Die äußere Faser, entsprechend der Dehnung  $\lambda_a$  wird sich ebenfalls elastisch, d. h. auf einer zur Geraden  $oe$  parallelen Linie  $fg$  (Abb. 101) verkürzen. Bei Erreichung der Restdehnung  $og$  wird ihre Verspannung auf Null gesunken sein. Sie hat sich hierbei aber noch nicht ausreichend verkürzt. Falls die Dehnung auf Null sinken soll, muß sie weiterhin elastisch verkürzt werden, und zwar längs der HOOKEschen Geraden  $hg$ , die eine Fortsetzung der Geraden  $fg$  im Gebiete der negativen Spannungen, also der Stauchspannungen ist. Bei Erreichung der Dehnung Null wird die Druckspannung durch die Strecke  $oh$  dargestellt sein.

Man sieht sofort, daß alle Fasern, deren Dehnungen während der Biegung zwischen  $\lambda_0$  und  $\lambda_a$  liegen, bei völliger Beseitigung der Biegung unter Druckspannung stehen werden, deren Höhe von  $o$  bis  $oh$  ansteigt. Oberhalb der neutralen Faser wird also insgesamt eine gewisse Druckspannung übrigbleiben, die bestrebt ist, diesen Teil des Streifens zu verlängern.

Wir können dieselbe Betrachtung mit umgekehrtem Vorzeichen für den gestauchten Teil des Streifens wiederholen. Auch hier ergibt sich, daß die vorher plastisch gestaucht gewesenen Fasern nach der völligen Wiederausrichtung unter Spannungen umgekehrten Vorzeichens wie vorher, also jetzt unter Zugspannungen stehen würden. Der unterhalb der neutralen Faser liegende Teil des Streifens steht also unter einer Zugspannung und ist bestrebt, sich zu verkürzen. Da das Bestreben des oberen Teiles des Streifens, sich zu verlängern, in derselben Richtung wirkt, ist die wieder völlig ausgerichtete Gestalt keine Gleichgewichtsform des Streifens mehr. Um ins Gleichgewicht zu kommen, muß er sich vielmehr oberhalb der neutralen Faser verlängern und unterhalb dieser Faser verkürzen, also eine gewisse bleibende Verbiegung in demselben Sinne, in dem er ursprünglich gebogen worden ist, behalten.

Unsere Erörterung der Spannungen und Dehnungen führt uns demnach zu dem mit der Erfahrung übereinstimmenden und deshalb richtigen Ergebnis, daß der Streifen nach überelastischer Beanspruchung gebogen bleibt.

In dem oberhalb bzw. unterhalb der neutralen Faser liegenden plastisch beansprucht gewesenen Teil sind die Spannungen hierbei geringer als bei völliger Streckung des Streifens. Im ursprünglich nur elastisch beansprucht gewesenen Teil findet jedoch keine völlige Entspannung statt, da sie ja nur bei völliger Streckung möglich wäre. Das Ergebnis für den oberhalb der neutralen Faser liegenden Teil ist deshalb: eine Zugspannung in den inneren Fasern, eine Druckspannung in den äußeren, und für den unterhalb der neutralen Faser liegenden Teil: eine Druckspannung in den inneren Fasern, eine Zugspannung in den äußeren. Bei der in Wirklichkeit vom Streifen angenommenen Gestalt gleichen sich die Druck- und Zugspannung je für sich unterhalb und oberhalb der

neutralen Faser aus. Diese Verteilung der nunmehr entstandenen Eigenspannungen ist schematisch in Abb. 102 wiedergegeben, wobei die Zugspannungen nach rechts und die Druckspannungen nach links aufgetragen worden sind.

Abgesehen vom Ergebnis der bleibenden Verkrümmung des Streifens kommen wir somit zur Einsicht, daß er jetzt nach Beseitigung der äußeren Kraft nicht frei von Spannungen ist. Diese Spannungen haben in verschiedenen Teilen entgegengesetzte Vorzeichen und halten sich das Gleichgewicht. Der Körper ist jetzt mit inneren Spannungen behaftet, die man ihm nicht ohne weiteres ansieht, und die eine Folge der ungleichmäßigen Beanspruchung bei der plastischen Verformung sind.

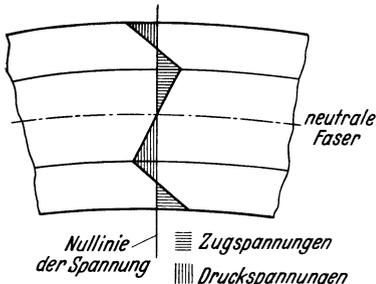


Abb. 102. Verteilung von Eigenspannungen in einem plastisch gebogenen Streifen nach der Entlastung.

Wir können gleich bemerken, daß praktisch jede plastische Verformung ungleichmäßig ist und deshalb zur Entstehung von Eigenspannungen führt. Fernerhin sehen wir, daß der Tatbestand einer *plastischen* Verformung des Körpers eine Voraussetzung für die Entstehung von inneren Spannungen ist; eine elastische Verformung kann dieses Ergebnis nicht haben.

### 3.

Was für eine Veranlassung haben wir denn überhaupt, uns mit den inneren Spannungen, den sog. *Eigenspannungen* zu beschäftigen? Das lehrt uns sofort ein sehr einfacher Versuch.

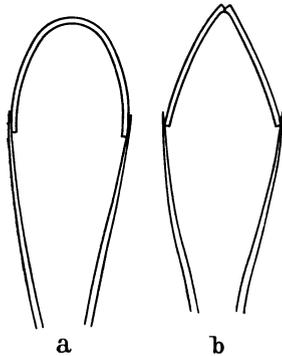


Abb. 103. Aufreißen eines elastisch gebogenen Messingstreifens unter der Einwirkung von Quecksilber.

Wir nehmen einen hart gewalzten Messingstreifen, biegen ihn stark zusammen und halten ihn in der gebogenen Form in einer Zange fest. Durch die Biegung sind im äußeren Teil des Streifens Zugspannungen entstanden. Wir halten nun den Messingstreifen in die Lösung eines Quecksilbersalzes. Hierbei nehmen wir nach kurzer Zeit wahr, daß der elastische Druck des Streifens auf die Zange nachläßt. Gleichzeitig verändert der Streifen seine Form. An Stelle einer über die ganze Länge sich erstreckenden Biegung (Abb. 103a) entsteht an einer Stelle ein Knick (Abb. 103b), in dem man bei genauerer Betrachtung einen *Riß* entdeckt. Der Messingstreifen ist unter der Einwirkung der Zugspannung durch die elastische Biegung und des Quecksilbers aufgerissen.

Dieses Ergebnis haben wir durch Anlegung einer äußeren Spannung erzielt. Genau ebenso können aber auch Eigenspannungen wirken, wie folgender Versuch lehrt.

Wir nehmen ein Stück kalt gewalztes Rundmessing und stecken es in eine Lösung eines Quecksilbersalzes; nach kurzer Zeit hört man ein knackendes Geräusch: der Messingstab ist aufgerissen, was man auch unmittelbar auf seiner Oberfläche feststellen kann.

Das Aufreißen kann nur unter der Wirkung von inneren Kräften, also von Eigenspannungen, stattgefunden haben, die durch das Quecksilber ausgelöst worden sind: das Quecksilber greift das Messing längs seiner Kristallgrenzen an, und es entsteht dort ein haarscharfer Anriß, der ein weiteres Aufreißen bewirkt, ähnlich, wie man ein Stück Papier leicht zerreißen kann, wenn man es erst am Rande angerissen hat, wenn man also eine sog. *Kerbe* erzeugt hat.

Das Aufreißen des Messings durch Eigenspannungen erfolgt zwar, soweit wir es wissen, immer nur unter Mitwirkung eines chemischen Angriffs von außen, und zwar durch ganz bestimmte Stoffe, wie Quecksilber, Ammoniak und Ammoniumbasen. Leider ist aber Ammoniak in der Atmosphäre der Industriegegenden oder der großen Städte, in der Hauptsache aus den Gaswerken stammend, immer in geringen Mengen vorhanden. Deshalb sind alle Konstruktionen, die aus kalt gewalztem Messing bestehen, also Eigenspannungen aufweisen, gefährdet. Eine Voraussetzung für das Aufreißen ist natürlich, daß das Messing an der Oberfläche unter *Zugspannungen* steht; sonst sind die durch den chemischen Angriff erzeugten Anrisse ungefährlich.

Der chemische Angriff, der zum Aufreißen, etwa durch Ammoniak, führt, ist — wie erwähnt — auf die Kristallgrenzen beschränkt. Deshalb kann man keine Änderung der Oberfläche des Stückes wahrnehmen. Es handelt sich hier um die sog. *Spannungskorrosion*, die für viele metallischen Werkstoffe sehr gefährlich werden kann, außer Messing für manche Leichtmetall-Legierungen und Sonderstähle.

Die Eigenspannungen führen also beim Messing und bei einer Reihe von anderen Legierungen leicht zum Aufreißen der Teile und bilden damit eine große technische Gefahr. Auch abgesehen vom Aufreißen ist die Wirkung der Eigenspannungen auf die mechanischen Eigenschaften meistens ungünstig. Denken wir an einen Dehnungsversuch. Wenn der Stab, den wir dehnen, mit Eigenspannungen behaftet ist, heißt das, daß Teile davon bereits vor Beginn des Zugversuches infolge der Eigenspannungen unter Zug, andere unter Druck stehen. Bei den ersteren addiert sich also die äußere Zugspannung zur Eigenspannung, wodurch der Stab vorzeitig fließt und vorzeitig zerreißen kann. Die *Festigkeit* des Werkstoffes ist durch die Eigenspannungen herabgesetzt worden.

## 4.

Wie stellen wir die Eigenspannungen fest und wie beseitigen wir sie? Wir haben gesehen, daß man es einem Metallstück nicht ansehen kann, ob es mit Eigenspannungen behaftet ist oder nicht, auch eine rein elastische Beanspruchung lehrt darüber nichts. Da die Eigenspannungen dadurch zustande kommen, daß einzelne verschieden gespannte Körperteile sich gegenseitig stützen, kann man jedoch ein Verfahren zur Messung von Eigenspannungen grundsätzlich angeben. Man muß die einzelnen Teile des Körpers voneinander trennen, so daß sie sich nicht mehr gegenseitig festhalten können. Sie werden jetzt, nachdem sie befreit sind, sich einzeln entspannen. Indem wir die hierbei auftretenden Formänderungen messen, können wir daraus die vorher vorhanden gewesenen Eigenspannungen berechnen. In einigen einfachen Fällen ist das praktisch durchführbar. In den letzten Jahren hat man außerdem gelernt, die Eigenspannungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen durch Messung der Änderungen der Gitterkonstanten der elastisch verspannten Kristallite zu bestimmen.

Man *beseitigt* die Eigenspannungen ohne Zerstörung des Körpers am besten und sichersten durch Erhitzen des Metalles auf höhere Temperaturen, wobei sie sich ausgleichen. Hierbei sinkt nämlich die Elastizitätsgrenze sehr erheblich, die Spannungen können nicht mehr elastisch gehalten werden, die etwa auf Zug beanspruchten Teile verlängern sich unter dem Einfluß der Eigenspannungen *plastisch*, die auf Druck beanspruchten *verkürzen* sich, bis die zwischen ihnen vorhanden gewesene Verspannung behoben ist. Hierbei vollzieht sich bei höherer Temperatur grundsätzlich derselbe Vorgang, wie wir ihn im 1. Kapitel beim gebogenen Zink bei gewöhnlicher Temperatur betrachtet haben. In manchen Fällen, so z. B. beim Messing, gelingt diese Entspannungsglühung eines kalt gereckten Materials schon bei so niedrigen Temperaturen, daß seine durch die plastische Verformung erzeugte Verfestigung erhalten bleibt. In anderen Fällen tritt hierbei unvermeidlich eine Erweichung des Metalles durch Rekristallisation ein, die wir in dem nächsten Kapitel erörtern werden.

## IX. Rekristallisation.

## 1.

Die durch plastische Verformung in der Kälte verfestigten Metalle und Legierungen befinden sich in einem Zwangszustand, der einem höheren Energiegehalt als dem der weichen Metalle entspricht und thermodynamisch unbeständig ist. Das folgt bereits aus der in der Vorlesung VII erörterten Tatsache, daß die kaltgereckten Metalle immer mit inneren Spannungen behaftet sind, wie sich das etwa aus dem Röntgenbild oder aus der Krümmung der Gleitlamellen ergibt. Diese mecha-

nischen Verspannungen bedingen eine zusätzliche mechanische Spannungsenergie; die Spannungen sind bestrebt sich auszugleichen, wobei dann das Metall die Spannungsenergie verlieren würde. Daß ein kaltgerecktes Metall einen höheren Betrag an innerer Energie enthält, wird unmittelbar dadurch bewiesen, daß es eine höhere Lösungswärme, etwa in Säuren, aufweist. Bei der Erhitzung auf höhere Temperaturen, bei der das durch Kaltreckung verfestigte Metall, wie wir sehen werden, in seinen natürlichen Zustand zurückkehrt, wird eine zwar geringe, aber doch mit aller Sicherheit nachgewiesene Wärmemenge entwickelt. Der sicherste und unmittelbarste Beweis für die geringere thermodynamische Beständigkeit des kaltgereckten und verfestigten Zustandes dem natürlichen weichen gegenüber wird jedoch da-

durch erbracht, daß das elektrochemische Potential des verfestigten Metalles etwas unedler ist. Das bedeutet aber folgendes (Abb. 104). Wenn wir zwei Stäbe aus einem und demselben Metall, von denen der eine hart (verfestigt) und der andere weich ist, in eine Lösung seines Salzes hineinstecken und die beiden Stäbe miteinander metallisch verbinden ( $m$ ), geht der harte Stab in Lösung, wobei er positiv geladene Metallionen in die Lösung abgibt und sich selbst damit negativ auflädt, während gleichzeitig auf dem anderen weichen Stabe sich aus der Lösung Metall abscheidet, indem positive Ionen durch Aufnahme von Elektronen aus dem weichen Stabe entladen werden. Die Abgabe der negativ geladenen Elektronen durch den weichen Stab bedeutet aber seine positive Aufladung. Die positive Aufladung des weichen Stabes und die oben erwähnte negative Aufladung des harten Stabes gleichen sich ständig aus, indem durch den metallischen Schließungsbogen  $m$  positiver Strom in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung fließt. Wir können diese Verhältnisse schematisch auch in Abb. 105 wiedergeben, in der als Ordinate die Potentiale und als Abszisse der Abstand zwischen den beiden Metallstäben aufgetragen ist. Das elektrostatische Potential des harten Metalles sei durch den Punkt  $a$  wiedergegeben. Dann gibt die Differenz  $ac$  zwischen seinem Potential und dem Potential  $c$  der Lösung in Berührung mit ihm sein elektrochemisches Potential  $E_h$  an. Da der weiche Stab mit dem harten kurzgeschlossen ist, muß er im Punkte  $b$  dasselbe elektrostatische Potential haben, wie der harte Stab im Punkte  $a$ : Das Potential der metallischen Verbindung  $m$  ist praktisch konstant.

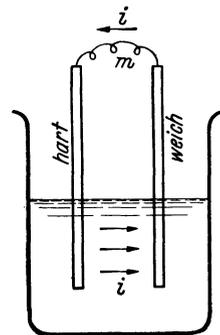


Abb. 104. Schema eines Elementes zwischen kaltgerecktem und weichem Metall.

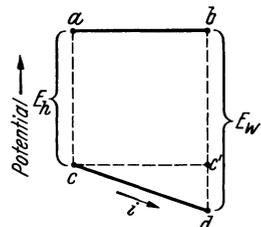


Abb. 105. Potentialverteilung im Element.

der durch den Pfeil angedeuteten Richtung fließt. Wir können diese Verhältnisse schematisch auch in Abb. 105 wiedergeben, in der als Ordinate die Potentiale und als Abszisse der Abstand zwischen den beiden Metallstäben aufgetragen ist. Das elektrostatische Potential des harten Metalles sei durch den Punkt  $a$  wiedergegeben. Dann gibt die Differenz  $ac$  zwischen seinem Potential und dem Potential  $c$  der Lösung in Berührung mit ihm sein elektrochemisches Potential  $E_h$  an. Da der weiche Stab mit dem harten kurzgeschlossen ist, muß er im Punkte  $b$  dasselbe elektrostatische Potential haben, wie der harte Stab im Punkte  $a$ : Das Potential der metallischen Verbindung  $m$  ist praktisch konstant.

Da das weiche Metall edler als das harte ist, muß dahingegen seine Potentialdifferenz  $bd$  gegen den Elektrolyten größer, also sein elektrochemisches Potential  $E_w$  höher sein. Das ist nur möglich, wenn der Punkt  $d$  tiefer liegt als der Punkt  $c$ . Im Elektrolyten besteht also ein Potentialgefälle (Linie  $cd$ ). Entsprechend diesem Potentialgefälle fließt im Elektrolyten der positive Strom von links nach rechts, wie das durch die Pfeile  $i$  in den Abb. 104 und 105 schematisch angegeben ist. Die Stromstärke im Elektrolyten muß natürlich dem OHM'schen Gesetz genügen, nach dem die elektromotorische Kraft gleich dem Produkt aus Widerstand des Leiters  $w$  und der Stromstärke  $i$  ist.

$$e = wi$$

$e$  ist im vorliegenden Fall gleich der Strecke  $c'd$ .

Wenn der Widerstand des metallischen Schließungsbogens  $ab$  nicht zu vernachlässigen ist, ergibt sich auf Grund der obigen Gleichung in der metallischen Verbindung ein endliches Potentialgefälle. An Stelle der Abb. 105 erhalten wir dann die ebenfalls schematische Abb. 106, die weiter keiner Erklärung bedarf.

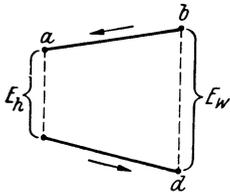


Abb. 106. Potentialverteilung im Element Abb. 104, wenn der Widerstand des metallischen Schließungsbogens nicht zu vernachlässigen ist.

Durch eine Anordnung, bestehend aus einem harten und einem weichen Metall und einem Elektrolyten, fließt, wie wir sehen, ständig Strom. Diese Anordnung stellt somit ein elektrochemisches Element dar. In diesem Element verschwindet beim Stromdurchgang das harte Metall und entsteht in derselben Menge das weiche Metall: das harte Metall

wandelt sich freiwillig in das weiche um, es ist also weniger beständig.

In Wirklichkeit erleiden die Verhältnisse in einem stromdurchflossenen elektrochemischen Element eine gewisse Verschiebung dadurch, daß die elektrochemischen Potentiale selbst, also die Strecken  $ac$  und  $bd$  durch den Strom beeinflußt (polarisiert) werden. Hierdurch wird indes zwar die Stromstärke, nicht jedoch die Stromrichtung beeinflußt, und auf diese kommt es bei unserer Betrachtung allein an.

Wir haben diese Verhältnisse so eingehend erörtert, weil wir bei der Besprechung des chemischen Angriffs von Elektrolyten in der X. Vorlesung ständig mit elektrochemischen Elementen zu tun haben werden.

## 2.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß das durch Kaltreckung verfestigte Metall unbeständig ist und deshalb das Bestreben haben muß, die Zwangsjacke der Verfestigung wieder abzuschütteln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das mit Ausnahme solcher niedrig schmelzenden Metalle, wie Blei, Zink, Kadmium und Zinn nicht möglich — außer mit Hilfe solcher grundsätzlich als *Katalysatoren* wirkender Stoffe wie der

Elektrolyt in einem elektrochemischen Element — wohl werden aber die harten Metalle wieder weich, nachdem man sie auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt hat, wie die Abb. 107 zeigt. Hier sind die bei gewöhnlicher Temperatur nach der Erhitzung eines hartgewalzten Metalles (Flußeisen mit 0,08% C) auf verschiedene Temperaturen während je etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde gemessenen Werte der Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung wiedergegeben. Wir sehen, daß die Erhitzung auf mige Temperaturen bis  $500^\circ$  keinen größeren Einfluß auf diese Eigenschaften ausübt, und daß dann ein Temperaturgebiet kommt, in dem die Festigkeit mit zunehmender Erhitzungstemperatur recht schnell abnimmt. Nach Erhitzung auf

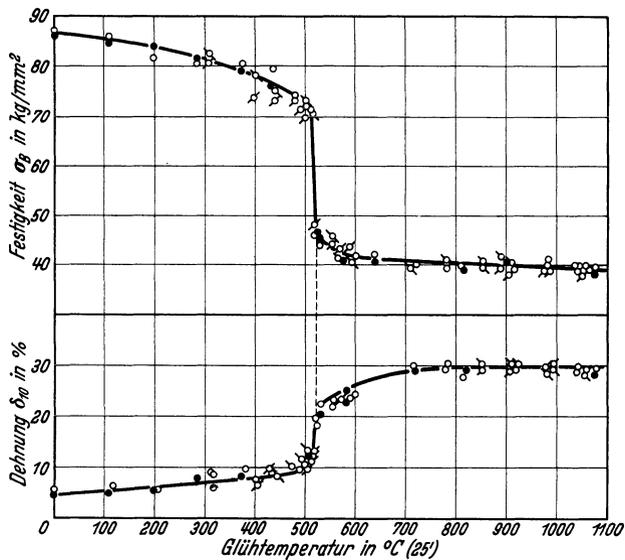


Abb. 107. Erweichung von kaltgestrecktem Flußeisen durch Erhitzung.  
(Aus P. GOERENS, Metallographie.)

Temperaturen oberhalb von  $530^\circ$  sinkt die Festigkeit wieder nur wenig. Hier ist das Metall wieder weich geworden, es hat dieselbe Zerreißfestigkeit  $\sigma_B$  und dieselbe Bruchdehnung  $\lambda_B$  wie vor der plastischen Verformung erlangt. Gleichzeitig verschwinden auch die Verspannungen im Metall. Das sehen wir wieder am besten im Röntgenbild. An Stelle der kontinuierlichen DEBYE-SCHERRER-Ringe Abb. 81 b treten nach dem Erweichen des Metalles wieder Ringe auf, die in einzelne Punkte aufgelöst sind. Jedem Punkt entspricht wieder ein Kristallit bestimmter Orientierung, die sich von Kristallit zu Kristallit sprunghaft ändert, wie das nicht anders sein kann, wenn der Kristallit nicht verspannt (verkrümmt) ist.

Was hat sich hierbei im Metall vollzogen? Wie hat es zustande gebracht, die Verspannungen wieder loszuwerden und die Kristallite

wieder auszurichten, ohne daß ihr Zusammenhang im festen Metall verlorengegangen ist? Wir haben ja gesehen, daß nur die Verkrümmung die gleichzeitige Verformung verschiedener miteinander zusammengewachsener Kristallite ohne ihre Lostrennung ermöglicht.

Sehen wir uns zur Entscheidung dieser Frage das Metallgefüge im geätzten Schliff an.

Abb. 108 stellt das Gefüge einer Legierung aus 80% Cu und 20% Ni dar, die um 88% in einer Flachwalze kalt gewalzt worden ist<sup>1</sup>. Das heißt mit anderen Worten, daß die Dicke des Streifens hierbei auf 12% der ursprünglichen abgenommen hat. Die Kupfer-Nickel-Legierungen bestehen, wie wir in der Vorlesung IV gezeigt haben, aus einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen, also genau ebenso aus homogenen Kristalliten wie ein reines Metall. Die genannte Legierung ist von ADCOCK für die Untersuchung gewählt worden, weil sie sich besonders leicht sauber polieren und ätzen läßt. Wir sehen auf dieser Abbildung zunächst Streifen, die praktisch parallel zur Walzrichtung verlaufen. Das sind die Begrenzungen der Kristallite, die vor dem Walzen ganz unregelmäßige Formen und Richtungen gehabt haben



Abb. 108. Struktur einer kaltgereckten Kupfer-Nickel-Legierung. Vergr. 100×.  
(Nach ADCOCK.)

und sich beim Walzen in der Walzrichtung gestreckt haben. Für die Verformung eines vielkristallinen Metallstückes besteht nämlich die eigentlich selbstverständliche Näherungsregel, daß die einzelnen Kristallite sich genau ebenso verformen (strecken im vorliegenden Falle) wie das gesamte Metallstück. Durch das Kaltwalzen hat die Dicke auf 12% der ursprünglichen abgenommen, das Blech hätte sich also im Verhältnis von  $\frac{100}{12} = 8,3$  gedehnt, wenn es beim Walzen nicht gleichzeitig etwas breiter geworden wäre.

Wir können annähernd annehmen, daß die Kristallite sich im Verhältnis von etwa 8 zu 1 verlängert haben, während ihre Breitenabmessung sich kaum geändert hat.

Außer den genannten Linien, die parallel zur Walzrichtung verlaufen, sehen wir auf dieser Abbildung ein System von anderen Streifen, die *schräg* zur Walzrichtung stehen und von Kristallit zu Kristallit ihre Richtung ändern. Das sind Spuren der im Metall bei der Verformung stattgefundenen Gleitung. Dieser Befund ist im Sinne unserer Erörterung in der VII. Vorlesung, S. 90ff., zunächst überraschend. Da bei der Translation das Raumgitter keine Schädigung erleiden soll und auch seine Orientierung

<sup>1</sup> Die nachfolgenden Mikrostrukturaufnahmen sind der Arbeit von ADCOCK, Journ. Inst. Metals 1922 Nr. 1 entnommen.

sich hierbei nicht ändert, sollte man im verformten Metall nach erneutem Anschleifen die Translation gar nicht mehr feststellen können, wie das auch vielfach bei schwach gereckten Metallen nachgewiesen worden ist. Die hier auftretenden Streifen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Verformung an den verschiedenen Stellen des Metalles verschieden stark gewesen ist. Die Streifen sind dort entstanden, wo eine besonders lebhaftere Gleitung stattgefunden hat; hierdurch ist das elektrochemische Potential an diesen Stellen stärker beeinflußt worden als an anderen. Beim Ätzen des Metalles, also beim Hineinbringen des Metalles in einen Elektrolyten, ist zwischen den verschiedenen Teilen deshalb ein kurzgeschlossenes elektrochemisches Element (*Lokalelement*), ähnlich wie wir es oben geschildert haben, entstanden. Deshalb werden die verschieden edlen Teile von Ätzmitteln verschieden stark angegriffen, und wir erhalten als Folge dieses Unterschiedes der Angreifbarkeit die in Frage kommende Streifung.

Der Umstand, daß die einzelnen Kristallite meistens eine Streifung nur in einer Richtung aufweisen, zeigt, daß die Gleitung in ihnen vorzugsweise nur in dieser Richtung stattgefunden hat. Nur in einigen wenigen Kristalliten nimmt man Gleitspuren in zwei Richtungen wahr, ein Zeichen dafür, daß sich besonders starke Wirkungen der Kaltreckung bei Gleitung in zwei Richtungen ausgewirkt haben.

### 3.

Wenn wir die Legierung mit einem derartigen Gefüge auf Temperaturen bis etwa  $450^{\circ}$  erhitzen, zeigt das Gefüge keine Änderungen. Eine Härteuntersuchung lehrt uns zugleich, daß wir uns noch in dem dem linken Teil der Abb. 107 analogen Feld befinden, wo die Verfestigung noch voll bestehen geblieben ist. Sobald wir eine Probe jedoch auf eine Temperatur von  $460\text{--}480^{\circ}$  erhitzen, nehmen wir im Gefüge eine sehr merkwürdige Änderung wahr. Längs der Spuren der bevorzugten Gleitung sind winzige Polygone entstanden, wie man sie auf Abb. 109 bei stärkerer Vergrößerung sieht. Erhitzen wir das Metall auf höhere Temperaturen, so werden diese Polygone längs der Gleitschichten größer und zahlreicher. Nach einer Erhitzung auf  $490\text{--}500^{\circ}$  und  $520^{\circ}$  (Abb. 110 und 111) haben diese Polygone, von den Schichten bevorzugter Gleitung ausgehend schon größere Teile des Gefüges überflutet; gleichzeitig sinkt die Härte des Stückes. Nach einer Erhitzung auf  $550\text{--}570^{\circ}$  (Abb. 112) besteht das ganze Gefüge aus den neuen Polygonen, von dem ursprünglichen charakteristischen Gefüge des plastisch verformten Metalles ist nichts mehr übriggeblieben. Gleichzeitig stellt man fest, daß die Härte den ursprünglichen Wert erreicht hat, das Metall ist wieder weich geworden.

Diese neuen Polygone stellen nun weiter nichts als Kristallite dar. Diese Kristallite sind unverspannt, wie das Röntgenbild lehrt (S. 89). Sie

sind also thermodynamisch beständiger als das verfestigte und verspannte Gefüge; es ist deshalb verständlich, daß sie auf Kosten des letzteren,



Abb. 109. Gewalzte Kupfer-Nickel-Legierung nach Erhitzung auf 460–480°. Vergr. 650×. (Nach ADCOCK.)

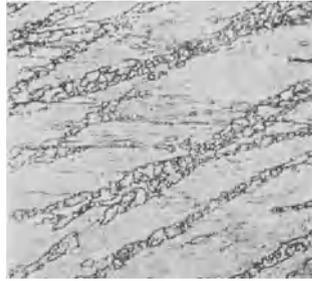


Abb. 110. Gewalzte Kupfer-Nickel-Legierung nach Erhitzung auf 490–500°. Vergr. 350×. (Nach ADCOCK.)

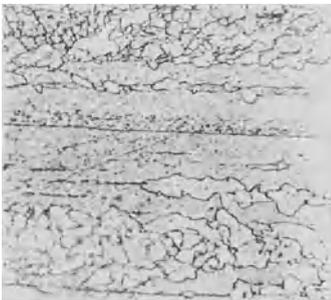


Abb. 111. Fortschreitende Rekristallisation in einer Kupfer-Nickel-Legierung nach Erhitzung auf 520°. Vergr. 350×. (Nach ADCOCK.)

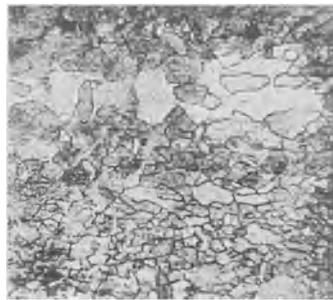


Abb. 112. Abgeschlossene Rekristallisation einer Kupfer-Nickel-Legierung nach Erhitzung auf 550–570°. Vergr. 350×. (Nach ADCOCK.)

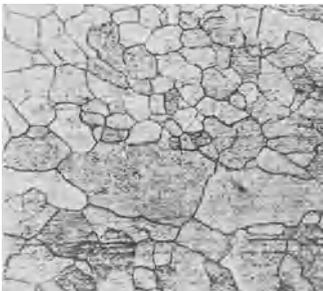


Abb. 113. Kornwachstum in einer Kupfer-Nickel-Legierung nach abgeschlossener Rekristallisation (erhitzt auf 630–640°). Vergr. 350×. (Nach ADCOCK.)

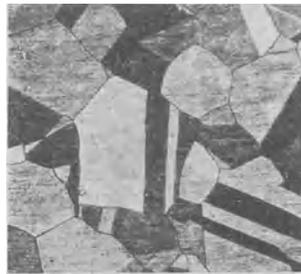


Abb. 114. Kornwachstum mit Zwillingsbildung in einer Kupfer-Nickel-Legierung nach Erhitzung auf 960–980°. Vergr. 100×. (Nach ADCOCK.)

ähnlich, wie das am Modell des elektrochemischen Elementes gezeigt wurde, wachsen, wenn auch natürlich durch einen anderen molekularen

Mechanismus. Wie entstehen sie aber überhaupt? Hier müssen wir eine Keimbildung annehmen, ähnlich wie eine solche in einer unterkühlten übersättigten Lösung eines Salzes stattfindet. Eine solche Lösung kann sich vielfach längere Zeit unverändert erhalten, bis sie plötzlich sehr schnell auskristallisiert. Diese Auskristallisation können wir künstlich hervorrufen, indem wir einen Keim des festen Salzes in die übersättigte Lösung bringen. Ähnlich verhalten sich vielfach unter ihren Schmelzpunkt unterkühlte Schmelzen. In diesem Falle ist die kaltgereckte thermodynamisch unbeständige Form der Materie (Phase, vgl. Vorlesung III, S. 31) der unterkühlten Schmelze analog, der Kristall entspricht dahingegen der weichen beständigen Form des Metalles. Die Entstehung des Keimes einer neuen beständigeren Form ist offenbar ein schwieriger Vorgang, der nur unter besonderen Umständen zustande kommt, mit anderen Worten wenig wahrscheinlich ist. Diesem entspricht der Umstand, daß die Keimbildung oft längere Zeit auf sich warten läßt. Sobald sie erst einmal stattgefunden hat, findet die weitere Umwandlung der unbeständigen Phase in die beständigere, im Rahmen des erwähnten Beispielles also die Kristallisation der Schmelze, verhältnismäßig sehr schnell statt.

Zahlreiche Beobachtungen sprechen nun dafür, daß die Rekristallisation eines stark verfestigten Metalles durch eine ganz ähnliche *Keimbildung* eingeleitet wird. Hierbei entsteht als beständigere Form der Materie der *entspannte* Kristall. Seine erste Entstehung ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Sobald er aber erst als Keim entstanden ist, wächst er, da er beständiger ist, auf Kosten des umgebenden durch Kaltreckung verfestigten und „beschädigten“ Materials.

Wir haben einen sehr eigenartigen Vorgang vor uns. Das „beschädigte“ Gefüge des durch plastische Verformung verfestigten Metalles wird beseitigt, indem es einfach durch ein anderes, ganz oder beinahe ganz schädigungsfreies *ersetzt* wird. Es entstehen hierbei im Innern oder an den Grenzen der ursprünglichen Kristallite, ganz vorwiegend an den unbeständigsten Stellen, die bei der Kaltreckung die stärkste „Schädigung“ erlitten haben, Keime neuer Kristallite, die auf Kosten der beschädigten Umgebung wachsen.

Eine derartige *Neubildung* des Gefüges wird *Rekristallisation* genannt. Allgemeiner wird darunter jede Gefügeänderung ohne Modifikationsänderung (wie beim Übergang vom  $\gamma$ - zum  $\alpha$ -Eisen) oder allgemeiner ohne Bildung von neuen *Kristallarten* verstanden, wobei Kristallite mit bestimmten Korngrenzen entstehen oder Verschiebungen von Korngrenzen stattfinden.

Mit der in Abb. 112 dargestellten Neubildung des Gefüges sind seine Änderungen, die es bei höheren Temperaturen erleidet, eigenartigerweise noch nicht abgeschlossen. Wir sehen das in den Abb. 113 und 114. Auf eine je höhere Temperatur das rekristallisierte Metall erhitzt wird,

desto größer sind die Kristallite, aus denen das Metall besteht. An den Vorgang der Neubildung des Gefüges schließt sich der Vorgang des Kristallwachstums an. Wie die Neubildung des Gefüges, ist auch das Kristallwachstum nicht umkehrbar. Wenn wir ein auf hohe Temperaturen erhitztes Metall späterhin auf eine tiefere Temperatur bringen, wird sein Gefüge nicht etwa feiner, sondern bleibt unverändert. Wir können uns also der Schlußfolgerung nicht entziehen, daß das in Abb. 112 dargestellte Gefüge noch nicht *ganz stabil* ist, und sich deshalb unter Vergrößerung der Kristallite freiwillig in ein stabileres verwandelt. Man nimmt deshalb heute am besten an, daß die Kristallite der Abb. 112 noch geringe, von einem Kristalliten zum anderen sich ändernde Verspannungsreste aufweisen, und daß die damit zusammenhängenden Unterschiede der Stabilität ausreichen, um das Wachstum eines stabileren Kristalles auf Kosten der etwas weniger stabilen Nachbarn herbeizuführen. Allerdings ist es trotz aller Bemühungen bisher nicht gelungen, diese Reste der Stabilitätsunterschiede, die nur sehr klein sein können, unmittelbar nachzuweisen.

Auch das Kornwachstum fällt, wie die Neubildung des Gefüges, unter den Begriff der Rekristallisation, die somit aus diesen zwei nacheinander eintretenden (und teilweise ineinander greifenden) Vorgängen besteht.

In Abb. 114 nimmt man Bänder wahr, die die Kristallite durchqueren. Es handelt sich hier um Zwillinge, die jedoch im Gegensatz zu den Deformationszwillingen S. 96 und Abb. 95 nicht mechanisch durch Verformung, sondern bei der Rekristallisation bei hoher Temperatur entstanden sind, man nennt sie deshalb *Rekristallisationszwillinge*.

#### 4.

Die Korngröße eines rekristallisierten Metalles hängt, wie wir gesehen haben, von der Temperatur ab, auf die wir es erhitzen. Da die Rekristallisation, wie jeder Vorgang, Zeit erfordert, muß sie natürlich auch von der Zeitdauer der Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur abhängen. Über diese letztere Abhängigkeit kann man sagen, daß normalerweise mit der Zeit asymptotisch eine gewisse Korngröße angestrebt wird, etwa im Sinne der Abb. 115. Wenn wir also die Erhitzungszeit nicht zu kurz wählen, etwa entsprechend der Abszisse des Punktes  $a$ , so wird die weitere Erhöhung der Erhitzungsdauer in mäßigen Grenzen nur geringen Einfluß auf die Korngröße haben.

Um die Erörterung zu vereinfachen, können wir deshalb vorschreiben, daß die Erhitzungszeiten auf verschiedene Temperaturen gleich sein sollen, und fragen uns, in welcher Weise dann die durchschnittliche Korngröße, die wir durch Zählen der Kristallite innerhalb einer bestimmten Fläche feststellen können, von den Bedingungen abhängt.

Die Korngröße steigt nun zunächst mit zunehmender Erhitzungstemperatur stark an. In der Regel erhalten wir für sie Kurven nach Art der Abb. 116. Der Ausgangspunkt *a* entspricht der Temperatur, bei der in der vorgeschriebenen Zeit gerade das gesamte Gefüge rekristallisiert ist. Bei tieferen Temperaturen, bei denen nur Teile des Metalles rekristallisiert sind, während andere Teile noch das unveränderte Verfestigungsgefüge zeigen, ist es sehr schwierig, und hat meistens auch nicht allzuviel Sinn, eine durchschnittliche Korngröße des rekristallisierenden Metalles zu bestimmen. Es kommt nun ein Temperaturgebiet, in dem die durchschnittliche Korngröße nur mäßig ansteigt, bis bei wesentlich höheren Temperaturen ein sehr erhebliches Kornwachstum stattfindet.

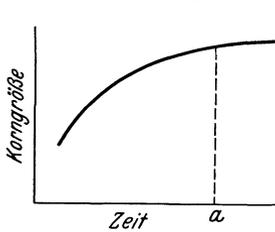


Abb. 115. Zeitabhängigkeit der Korngröße bei Rekristallisation bei konstanter Temperatur. Schema.

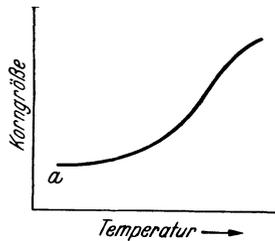


Abb. 116. Temperaturabhängigkeit der Korngröße bei der Rekristallisation. Schema.

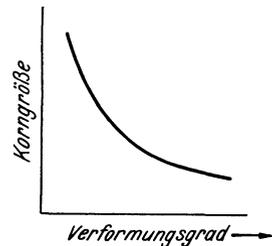


Abb. 117. Abhängigkeit der Korngröße vom Kaltreckungsgrad nach gleicher Rekristallisationsbehandlung. Schema.

Die Kristallgröße eines rekristallisierten Metalles hängt fernerhin in starkem Maße vom *Betrage* der voraufgegangenen Verfestigung, also vom Grade der plastischen Deformation ab, wie er etwa durch die *Dehnung* beim oben eingehend besprochenen Dehnungsversuch, durch die prozentische Höhenabnahme beim Stauchen oder etwa durch die Dickenabnahme beim Flachwalzen bestimmt wird. Allgemein gilt das Gesetz, daß die Zahl der Kristallite mit dem Betrage der voraufgegangenen Verformung zunimmt, also ihre Größe abnimmt. Diese Gesetzmäßigkeit ist im Rahmen unserer bisherigen Erörterungen durchaus verständlich. Die Bildung von neuen Kristalliten, die Keimbildung, muß um so lebhafter erfolgen, je größer der Zwangszustand des Metalles ist; dieser nimmt aber mit zunehmendem Grade der plastischen Verformung zu. Wenn auch bei der späteren Erhitzung auf höhere Temperaturen ein Kornwachstum einsetzt, so bleibt die Korngröße eines stärker verformt gewesenen Metalles im Normalfall doch immer hinter der Korngröße eines schwächer verformt gewesenen zurück. Man erhält deshalb für die Korngröße nach der Erhitzung verschieden stark verformter Proben auf *eine und dieselbe* Temperatur während einer einheitlich vorgeschriebenen Zeit etwa die Abb. 117.

Die beiden Abhängigkeiten von der Verformung und von der Rekristallisationstemperatur kann man in einem räumlichen Diagramm zu-

sammenfassen, indem man etwa die Temperatur auf der  $y$ -Achse, den Verformungsgrad auf der  $x$ -Achse und die Korngröße nach oben auf der  $z$ -Achse aufträgt. Man erhält dann ein räumliches Diagramm, wie es in Abb. 118 für das Zinn wiedergegeben ist. Ein solches räumliches Diagramm pflegt man das *Rekristallisationsdiagramm* eines Metalles zu

nennen. Man sieht, daß bei geringen Verformungsgraden und nach Erhitzungen auf hohe Temperaturen sehr grobe Kristallbildung auftritt und daß fernerhin der Beginn der Rekristallisation mit zunehmenden Verformungsgraden zu tieferen Temperaturen hin rückt.

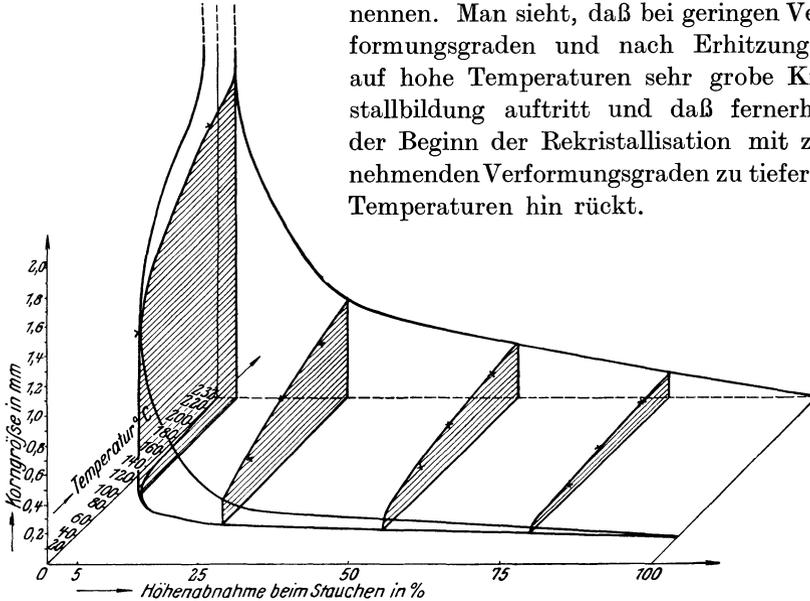


Abb. 118. Rekristallisationsdiagramm von Zinn. (Aus CZOCHRALSKI, Moderne Metallkunde.)

## 5.

Wir sehen, daß die Rekristallisation ein erhebliches theoretisches Interesse hat. Probleme, wie die, wie und warum die Keimbildung hierbei zustande kommt, ob sie nur im Anfang der Rekristallisation oder auch in ihrem späteren Verlauf stattfindet, warum die neu entstehenden Kristallite noch nicht ganz frei von einem Zwangszustand sind usw., bilden den Gegenstand der *Kinetik* des kristallisierten Zustandes und sind von einer befriedigenden Lösung noch weit entfernt. Aber auch die praktische Bedeutung der Rekristallisation ist sehr groß. Wir haben schon hervorgehoben, daß man mit ihrer Hilfe dem kalt gereckten Metall seine Bildsamkeit wiedergeben kann. Hierbei ist nun die entstehende Kristallgröße von erheblicher Bedeutung. Grobe Rekristallisation mit großen Kristalliten ist allgemein gefürchtet, und zwar, je nach dem Metall, aus verschiedenen Gründen. Die einzelnen Kristallite eines Metalles sind, wie wir gesehen haben (Vorlesung VII, S. 97), bestrebt, bei einer plastischen Beanspruchung je nach ihrer Orientierung unterschiedliche Formänderungen auszuführen. Im Innern des Metalles sind sie daran

restlos durch ihre Nachbarn behindert. An der freien Oberfläche kann sich dieses Bestreben jedoch in einem gewissen Umfange auswirken. Die glatte Oberfläche eines jeden vielkristallinen Metalles muß deshalb bei jeder plastischen Verformung grundsätzlich aufgeraut werden. Das haben wir ja auch in der VII. Vorlesung, S. 90, bereits gesehen, als wir die Spuren der Translation auf der Oberfläche eines geätzten Kristalles betrachteten (Abb. 84). Sind die Kristallite mikroskopisch klein, so entzieht sich diese Aufrauung der Wahrnehmung mit dem bloßen Auge, oder ist, allgemeiner gesprochen, praktisch belanglos. Haben die Kristallite jedoch eine makroskopische Größe erreicht, so wird diese *Rauhigkeit* des verformten Metalles auch mit bloßem Auge sichtbar, der Gegenstand wird dadurch technisch unbrauchbar. Beispiele hierfür sieht man in den Abb. 119 und 120. Es handelt sich um Aluminium- und Eisenpäpfchen, von denen der eine sehr grobkörnig, der andere feinkörnig ist. Aus den Abb. 119 und 120 sieht man, daß das feinkörnige Näpfchen zwar beim Tiefziehen etwas matt geworden ist, aber im makroskopischen Sinne durchaus glatt geblieben ist, daß das grobkörnige jedoch grob gerippt ist.

Eine andere Ursache für die Abneigung der Technik gegen grobkristallines Gefüge liegt in seiner *Brüchigkeit*. Die Erfahrung lehrt, daß der Bruch eines Metalles, wie er

etwa beim Zerreißversuch auftritt, bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel nicht längs der Korngrenzen („interkristallin“), sondern *innerhalb* der einzelnen Kristallite („intrakristallin“, besser „transkristallin“) verläuft. Bei hohen Temperaturen findet er jedoch meistens längs der *Korngrenzen*, also interkristallin statt, wahrscheinlich weil ein technisches Metall nie ganz rein ist und mit den Verunreinigungen leichter schmelzende Legierungen bildet, die sich, etwa in der Form eines Eutektikums, an den Kristallgrenzen ansammeln. Je größer nun die Kristallite sind, desto geringer ist insgesamt ihre Berührungsfläche und desto mehr Verunreinigungen müssen sich an ihr ansammeln. Die Gefahr der interkristallinen Brüche nimmt deshalb mit der Korngröße zu. Wahrscheinlich spielt hier auch die Form der Berührungsfläche der Kristallite eine gewisse Rolle. Bei manchen Metallen, insbesondere den hexagonalen Zink, Kadmium und Magnesium und bei ihren Legierungen spielt aber noch ein anderer Umstand eine Rolle. Die Kristalle aller dieser Metalle lassen sich leicht *spalten*, die Spaltfläche ist die Basisebene, ebenso übrigens wie die Gleit-

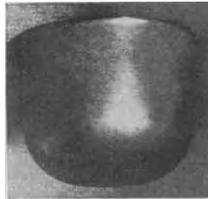


Abb. 119. Grobkörniges Metall, das nach dem Näpfchenziehen narbig geworden ist.



Abb. 120. Feinkörniges Metall, das beim Tiefziehen glatt bleibt.

(Aus G. SACHS, Praktische Metallkunde.)

ebene (VII. Vorlesung, S. 92). Je größer ein Kristall ist, desto weniger wird er von seinen Nachbarn gehalten, desto größer ist also die Gefahr, daß unter dem Einfluß einer Zugspannung eine Spaltung eintritt, die dann den Zerreißvorgang des ganzen Stückes einleiten kann.

Aus dem Rekristallisationsdiagramm lesen wir die Regel ab, daß besonders große Kristallite bei der Rekristallisation von ganz schwach verformten Metallen auftreten. Deshalb gilt die wichtige technische Regel: Man hüte sich vor geringen plastischen Verformungen, wenn man gezwungen ist, das Metall nachher zu rekristallisieren. Man hat zunächst den Eindruck, daß nichts leichter sein kann, als diese Regel zu befolgen. Wir wollen aber an nur zwei Beispielen zeigen, daß dem keineswegs so ist, und daß in manchen technischen Fällen die Vermeidung geringer Verformungen im Gegenteil äußerst schwierig ist.

Einer der üblichen technischen Formgebungsvorgänge ist das Tiefziehen. Man spannt ein ebenes Blech über einer geeigneten Hohlform (*Negativ*) aus Stahl ein und drückt von oben auf das Blech mit einem dem *Negativ* entsprechenden *Positiv*, ebenfalls aus gehärtetem Stahl. Auf diese Weise formt man die verschiedensten Gegenstände, Blechteller, Lampenfüße, Aschenbecher usw. Man sieht nun ohne weiteres, daß es hierbei sehr leicht vorkommen kann, daß gewisse Teile des Bleches nur sehr geringe Verformungen erleiden, während andere stärker verformt werden. Das wäre nun nicht schlimm, wenn man die gesamte technisch verlangte Verformung in einem Arbeitsgang durchführen könnte. Vielfach reicht die Plastizität des Metalles indessen hierzu nicht aus, es würde an den am stärksten verformten Stellen infolge seiner *Verfestigung* und *Versprödung* zu Bruch gehen, das Blech würde also reißen. Um diese Gefahr zu beseitigen, ist man gezwungen, das Tiefziehen in zwei oder mehrere Arbeitsgänge zu spalten und eine *Rekristallisation* dazwischen zu legen. Hierbei kommt man aber aus dem Regen in die Traufe. Die stark verformt gewesenen Teile werden zwar wieder weich und biegsam, die Gefahr des Zerreißens ist gebannt, sie rekristallisieren auch feinkörnig. Die vielleicht danebenliegenden nur ganz schwach verformten Teile rekristallisieren aber grob und ergeben bei der nachträglichen plastischen Verformung bei der endgültigen Formgebung durch Tiefziehen eine narbige, also technisch unbrauchbare Oberfläche. Die Kunst des Technikers besteht in diesem Falle darin, das Tiefziehen durch verschiedene Kunstgriffe, die oft sehr schwierig sind und auf die hier nicht eingegangen werden kann, so zu gestalten, daß dabei kein wichtiger Teil des Bleches die gefürchtete schwache Verformung erleidet.

Das zweite sehr instruktive Beispiel für den Einfluß einer geringen Verformung haben wir in der ersten Vorlesung kennengelernt; wir haben damals gesehen, daß es genügt, ein weiches Zinkplättchen mit der

Schere abzuschneiden, um im angrenzenden Teil eine grobe Rekristallisation herbeizuführen. Das liegt natürlich daran, daß beim Zerschneiden des Plättchens sich die angrenzenden Teile etwas verbogen haben. Ein anderes ebenfalls in der ersten Vorlesung gezeigtes Beispiel ist eine weiche, mit einer Revolverkugel durchgeschossene Zinnplatte, deren Gefüge wir jetzt in allen Einzelheiten verstehen können. Man sieht in Abb. 9, daß hierbei in einem gewissen Abstände vom Durchschußloch ein Kranz großer Kristallite entstanden ist. Das ist diejenige Zone, die ganz schwach plastisch verformt worden ist. In der Nähe des Durchschußloches werden die Kristallite kleiner. Das ist uns jetzt verständlich, da sie ja hierbei zunehmend stärkere Verformungen erlitten haben und zunehmend feiner rekristallisieren müssen. Die groben Kristalle werden abrupt durch das unveränderte feinkörnige Gefüge unverformten Zinns abgelöst. Dort haben nur elastische Verformungen stattgefunden, oder die plastischen Verformungen liegen unterhalb der *Rekristallisationsschwelle*, also unterhalb derjenigen Verformung, die bei der in Frage kommenden Erhitzungstemperatur und Zeit auf Grund des Rekristallisationsdiagrammes Abb. 118 zu einer Rekristallisation führen kann. Eine *lokale* Verformung bringt somit an ihrem Rande, also im Übergangsbereich zum unverformten Werkstoff, die Gefahr einer groben Rekristallisation mit sich.

## 6.

Man sieht auf Abb. 107, daß bereits unterhalb der bis etwa 520° liegenden Rekristallisationsschwelle nach dem Erhitzen ein gewisser Rückgang der Verfestigung und eine gewisse Zunahme der Dehnung eintreten. Auch andere Wahrnehmungen beweisen, daß es sich hier als Vorstufe der Rekristallisation um eine beginnende Beseitigung des Zwangszustandes der Verfestigung handelt, die jedoch nur gering ist und ohne sichtbare Änderung des Gefüges verläuft.

Diese Erscheinung nennt man *Erholung*. Wir können sie hier nicht eher erörtern.

## X. Chemisches Verhalten der Metalle nichtmetallischen Angriffsmitteln gegenüber.

## 1.

Wir wollen uns wieder mit chemischen Eigenschaften der Metalle beschäftigen, aber in einem anderen Sinne, als in den den Beziehungen der Metalle zueinander gewidmeten Vorlesungen. Jetzt wollen wir die Reaktionen der Metalle mit nichtmetallischen Stoffen kennenlernen, wobei die Reaktionsprodukte auch nichtmetallisch sind. Wir haben die Frage des Widerstandes der Metalle gegen chemische Angriffe dieser Art zu behandeln, mit anderen Worten, die mehr oder weniger große Leichtig-

keit, mit der die verschiedenen Metalle den metallischen Zustand aufgeben und Verbindungen mit Nichtmetallen eingehen. Der bekannteste Vorgang dieser Art ist das Rosten des Eisens, wobei Oxyde und Hydroxyde des Eisens entstehen, ein anderer das Verzundern eines glühenden Eisenstabes. Man bezeichnet allgemeiner mit *Korrosion* den von der Oberfläche ausgehenden Angriff der Metalle durch nichtmetallische Angriffsmittel. Ein drittes Beispiel der Korrosion ist der Angriff von Blei in Berührung mit alkalischen Zementen, ein viertes der in der II. Vorlesung gezeigte Zerfall der Magnesium-Blei-Verbindung  $Mg_2Pb$  in Berührung mit feuchter Luft.

Schon aus den Beispielen des Rostens und Verzunderns ergibt sich, wie ungemein groß die wirtschaftlich-technische Bedeutung der Korrosion und ihrer Verhütung ist. Da die allermeisten Metalle der Technik unedel sind, kehren sie gern aus dem metallischen Zustand in den chemischer Verbindungen zurück, aus denen sie mehr oder weniger gewaltsam gewonnen worden sind. Es gibt deshalb kaum einen Metallfachmann in der Technik, der sich nicht mit Korrosion zu beschäftigen hat und der mit ihr nicht hin und wieder schwere Sorgen hat.

Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, die Einzelheiten des Korrosionsangriffes zu erörtern. Wir wollen nur versuchen, die Grundsätze des chemischen Angriffes auf massive Metalle klarzustellen.

Wir bringen einen technischen Zinkstab in verdünnte Salzsäure. Es findet sofort Wasserstoffentwicklung statt. Wir verbinden jetzt den Zinkstab durch einen Draht leitend mit einem Platinblech, das in dieselbe Lösung taucht. Jetzt entwickelt sich der Wasserstoff nicht nur am Zink, sondern auch am Platin (Abb. 121).

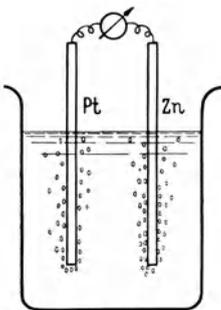
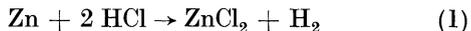
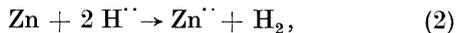


Abb. 121.  
Schema elektrochemischer Auflösung des Zinks in Salzsäure.

Die Wasserstoffentwicklung am Zink ist sofort verständlich. Wir sind geneigt, sie als Folge einer einfachen chemischen Umsetzung



aufzufassen, oder korrekter in Ionenform geschrieben



wenn man bedenkt, daß die Salzsäure und das Zinkchlorid praktisch vollständig in ihre Ionen gespalten sind. Die Wasserstoffentwicklung am Platin ist aber nicht so einfach zu deuten, da das Platin selbst ja von Salzsäure nicht angegriffen wird.

Die Wasserstoffentwicklung am Platin hört sofort auf, wenn wir die metallische Verbindung zwischen dem Zink und dem Platin lösen. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß diese Wasserstoffentwicklung am

Platin eine Folge des Angriffes der Salzsäure auf das Zink ist. Wie ist es aber möglich, daß die Reaktion (1) oder (2) nicht an *einem bestimmten Orte*, wo auch das Reaktionsprodukt entstehen sollte, abläuft, sondern daß das Reaktionsprodukt in einer größeren Entfernung von mehreren Zentimetern von der Stelle entweicht, wo das Zink in Lösung geht? Es scheint sich hier um einen großen Widerspruch gegen das Grundgesetz der Chemie zu handeln, das jede chemische Fernwirkung negiert. Zwei Stoffe können miteinander nur in Wechselwirkung treten, wenn sie in molekulare Berührung kommen. Wie kann aber der Zinkstab mit den am Platinblech befindlichen Wasserstoff-Ionen reagieren, die ja weit von ihm entfernt sind?

Der Schlüssel zum Verständnis dieses rätselhaften Verhaltens liegt darin, daß sich zwischen Zink und Platin ein *elektrochemisches Element* bildet, ähnlich wie zwischen dem weichen und harten Metall, Vorlesung IX, S. 109. Ein einfaches Beispiel dafür bildet das Daniellelement, Abb. 112. In einem solchen Element befindet sich eine Zinkelektrode in einer etwas angesäuerten Zinksulfatlösung, die durch ein poröses Diafragma *d*, das die Vermischung der beiden Lösungen hintanhaltend soll, von einer Lösung von Kupfersulfat getrennt ist, in die ihrerseits eine Kupferelektrode eintaucht. Solange das Kupfer und das Zink miteinander nicht metallisch stromleitend verbunden sind, findet keine Reaktion statt. Sobald wir jedoch die beiden Metallstäbe durch einen Draht *mm* miteinander verbinden, setzt eine Reaktion ein: Das Zink geht in Lösung, und am Kupferstab scheidet sich Kupfer ab. Die Gesamtreaktion können wir in diesem Falle in der Ionenform



schreiben, und wieder reagiert die Zinkelektrode scheinbar mit den sich am *Kupferstab* befindlichen Kupferionen.

Ein solches Element hat, wie bekannt, eine bestimmte elektromotorische Kraft, und zwar rührt sie daher, daß Kupfer und Zink verschieden edle Metalle sind. Das heißt, daß die Potentialdifferenz zwischen Zink und der im Liter ein Mol Zinksulfat enthaltenden Lösung (das Normalpotential des Zinks) eine andere ist, als die Potentialdifferenz zwischen metallischem Kupfer und der einmolaren Kupfersulfatlösung (also das Normalpotential des Kupfers). Wenn wir die erste Potentialdifferenz mit  $E_{\text{Zn}}$  und die zweite mit  $E_{\text{Cu}}$  bezeichnen, so ist

$$E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 1,04 \text{ V.}$$

Wir tragen diese Potentiale in Abb. 123 auf. Solange durch das Element kein Strom fließt, besteht im Elektrolyten, also im Zinksulfat und im Kupfersulfat kein Potentialgefälle, wie es in einem Metallstab

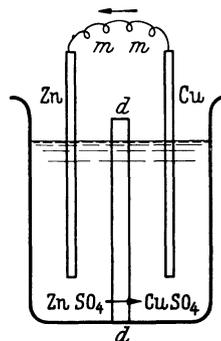


Abb. 122. Das Zink-Kupfer-Element.

infolge seines Widerstandes entstehen würde, wenn es vom Strom durchflossen wäre. Die in Wirklichkeit vorhandene kleine Potentialdifferenz zwischen den beiden Sulfaten am Diafragma können wir vernachlässigen. Das Kupfer habe gegen den Elektrolyten die Potentialdifferenz  $ab$  und Zink die Potentialdifferenz  $cd$ . Dann sieht man sofort, daß zwischen dem metallischen Kupfer und dem metallischen Zink infolge des Umstandes,

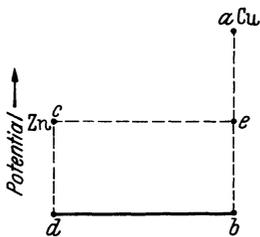


Abb. 123. Potentiale im geöffneten Zink-Kupfer-Element.

daß sie in die in Frage kommende Lösung eingetaucht worden sind, eine Potentialdifferenz  $ae$  entstanden ist. Verbindet man Kupfer und Zink durch einen Draht  $m$ , so muß durch ihn ein Strom fließen (vgl. Abb. 122). Im Elektrolyten muß der Strom in umgekehrter Richtung fließen, wie das durch Pfeile angedeutet ist, und dort ein Potentialgefälle erzeugen. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich, wie in dem in der Vorlesung IX erörterten Element (vgl. Abb. 104, S. 109).

Damit ist auch der besprochene eigenartige Ablauf der Reaktion erklärt. Im Elektrolyten bewegen sich unter dem Einfluß des Potentialgefälles die positiv geladenen Ionen  $Zn^{++}$  und  $Cu^{++}$  von links nach rechts, von der Zink- zur Kupferelektrode, die negativ geladenen  $SO_4^-$ -Ionen in der umgekehrten Richtung. An dem Zinkstab findet die Reaktion statt



Das Zink wird also ionisiert, während die nach dieser Reaktionsgleichung entstehenden zwei negativen Ladungen in den metallischen Leiter abfließen. An der Cu-Elektrode findet umgekehrt die Reaktion



statt, die negativen Ladungen werden hier der Metallelektrode *entnommen*. Im metallischen Schließungsbogen ergibt sich so ein Strom negativer Ladungen (der Elektronen) in der Richtung entgegengesetzt der wie üblich durch den Pfeil angegebenen positiven Stromrichtung.

Ganz ähnlich arbeitet nun das Element Zn-Pt, das wir vorher erörtert haben. Der Unterschied besteht hier darin, daß sich an der Platinelektrode an Stelle des Kupfers Wasserstoff abscheidet, der in Gestalt von Gasblasen entweicht. Eine solche Betätigung des Elementes ist natürlich nur möglich, weil das Zink unedler als der Wasserstoff ist. Das Potential des Zinks gegen eine molare Lösung seiner Ionen etwa in Gestalt von Zinksulfat ist geringer als das Potential des Wasserstoffs gegen eine molare Lösung seiner Ionen, etwa in Gestalt von Schwefelsäure, in der die Wasserstoffionen bekanntlich an Stelle der Metallionen in den Salzen treten. Das Zink ist um etwa 0,76 V unedler als der Wasserstoff.

Wir haben gesehen, daß der Wasserstoff am Platin genau dieselbe Rolle spielt, wie das Zink an der Zinkelektrode oder das Kupfer an der Kupferelektrode des Daniellelementes. Man spricht deshalb entsprechend von einer *Wasserstoffelektrode* und versteht darunter eine solche, an der Wasserstoffionen unter Bildung von neutralen  $H_2$ -Molekülen entladen werden oder — bei umgekehrter Stromrichtung — aus  $H_2$ -Molekülen  $H^+$ -Ionen entstehen. Im letzteren Falle müssen  $H_2$ -Moleküle natürlich in genügender Menge vorhanden sein. Man sorgt dafür, indem man die Metallelektrode, die sich als solche an der Reaktion nicht beteiligt (z. B. Pt), mit Wasserstoff bespült.

Statt die Potentiale der Metalle untereinander zu vergleichen, kann man sie alle auf die Wasserstoffelektrode beziehen. Man erhält auf diese Weise die sog. Spannungsreihe der Normalpotentiale, in der die Differenz zwischen dem Potential eines Metalles gegen eine einmolare Lösung seiner Ionen und dem der normalen Wasserstoffelektrode angegeben ist, Tab. 7.

Nur diejenigen Metalle, die unedler sind als Wasserstoff, können in einem Element nach der Art des Elementes Zn-Pt in Lösung gehen, indem an der unedlen Elektrode sich Wasserstoff entwickelt. Bei den Metallen, die edler sind, als der Wasserstoff hat die Potentialdifferenz in einer Anordnung analog Abb. 123 das umgekehrte Vorzeichen s. Abb. 124;

hier würde umgekehrt der Wasserstoff in Ionenform in Lösung gebracht werden, und die Metallionen würden sich am Metall ausscheiden, wenn sie in der Lösung in genügender Menge vorhanden sind. Für uns ist hier wichtig, festzustellen, daß solche Metalle sich in einem elektrochemischen Element in Säuren unter Wasserstoffentwicklung nicht auflösen können.

Das elektrochemische Potential eines Metalles hängt von der Konzentration seiner Ionen im Elektrolyten ab und wird mit abnehmender Konzentration unedler, und zwar um je  $\frac{0,057}{n}$  Volt pro Zehnerpotenz der Konzentration eines  $n$ -wertigen Ions. Hierdurch können gewisse, in der Regel geringe Verschiebungen in der Spannungsreihe auftreten. Auf diese Verhältnisse kann hier nicht eingegangen werden.

Tabelle 7. Normalpotentiale.

K	— 2,92	Pb	— 0,12
Na	— 2,71	Sn	— 0,10
Mg	— 1,55	$H_2$	+ 0,00
Al	— 1,27	Cu	+ 0,34
Zn	— 0,76	Ag	+ 0,80
Fe	— 0,43	Hg	+ 0,86
Cd	— 0,40	Au	+ 1,50

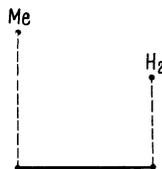


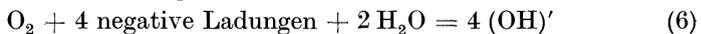
Abb. 124.  
Schema der Potentiale bei der Wasserstoffentwicklung durch ein Metall.

## 2.

Der *elektrochemische* Ablauf der betrachteten Reaktion bringt also durch den mit ihm verbundenen Stromtransport eine Art *chemische Fernwirkung* zustande, die praktisch von der größten Bedeutung ist.

Diese Tatsache ist besonders wichtig, wenn wir berücksichtigen, daß in den Fällen der praktischen Korrosion der Angriff elektrochemisch und nur so erfolgt. Das heißt, daß eine Reaktion des Zinks mit Salzsäure nicht etwa so erfolgt, daß einfach ein Zink-Kation an Stelle von zwei Wasserstoff-Kationen tritt, sondern, daß dieser Ablauf unter Zuhilfenahme eines Stromdurchganges im Metall und im angrenzenden Elektrolyten zustande kommt, indem an *einer* Stelle das Metall in Lösung geht (ionisiert wird, *Anode*) und an einer *anderen* Stelle die Abscheidung (eine Entladung) der Wasserstoffionen stattfindet (*Kathode*). Nicht ein Ladungsaustausch als solcher macht die elektrochemische Reaktion aus, sondern erst der Umstand, daß die anodische und die kathodische Reaktion an zwei verschiedenen Orten vor sich gehen.

Außer der Entwicklung des Wasserstoffs gibt es noch verschiedene andere kathodische Reaktionen, die den elektrochemischen Ablauf eines Angriffes auf Metalle ermöglichen. In erster Linie ist hier die Reaktion



zu nennen. Es handelt sich um die Ionisierung des Sauerstoffes, also um seine Reduktion zum Hydroxyl  $\text{OH}'$ , ähnlich wie es sich an der Kupferelektrode, Abb. 122, um die Reduktion der Kupferionen zu metallischem Kupfer gehandelt hat. In beiden Fällen werden, wie man durch Vergleich der Gleichungen (5) und (6) sieht, Elektronen, also negative Ladungen aus der Elektrode in den Elektrolyten übergeführt, was einem positiven Stromdurchgang in der entgegengesetzten Richtung entspricht. Wir haben also die Reaktion (6) als kathodische Reaktion zu betrachten und sprechen von einer *Sauerstoffelektrode*. Das der Reaktion (6) entsprechende Potential ist viel edler als das Potential der Wasserstoffelektrode. Wenn wir deshalb in einem Element, bestehend aus einem unedleren Metall, z. B. Kadmium und Platin, in einer verdünnten Essigsäure an das Platin Sauerstoff bringen, so genügt das, um das Element in Tätigkeit zu setzen: am Platin findet die Reaktion (6) statt, das Kadmium geht in Lösung, und der notwendige Ausgleich der Ladungen wird durch den Ionentransport im Elektrolyten und durch den Stromdurchgang im metallischen Schließungsbogen bewirkt (Abb. 125).

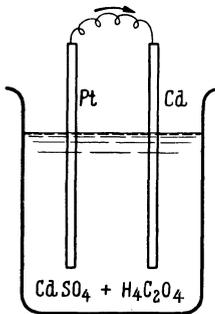


Abb. 125. Anordnung zur Untersuchung der Korrosion an Kadmium.

In diesem Falle haben wir das Kadmium an Stelle des Zinks und eine verdünnte Essigsäure an Stelle von Salzsäure gewählt, um die Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, die sonst den Effekt der kathodischen Sauerstoffreduktion verdeckt hätte.

In dieser Anordnung ist auch der Nachweis dafür geführt worden, daß die Natur den elektrochemischen Mechanismus der Korrosion bevorzugt,

In dieser Anordnung ist auch der Nachweis dafür geführt worden, daß die Natur den elektrochemischen Mechanismus der Korrosion bevorzugt,

auch wenn zugleich die Möglichkeit zu einem chemischen besteht. Auch wenn der Sauerstoff Zutritt zum Kadmium (Abb. 125) hat, findet der Sauerstoffverbrauch immer noch ausschließlich am Platin statt. Das wird dadurch bewiesen, daß die Angriffsgeschwindigkeit des Kadmi- umms proportional der Oberfläche des Platins ist. Der „rein chemische“ Ablauf des Vorganges ist in diesem Falle aus noch nicht geklärten Gründen stark erschwert. In einem Elektrolyten, also in einer stromleitenden Flüssigkeit, erfolgt der Angriff somit normalerweise elektrochemisch.

Eine Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß verschiedene Stellen des Metalles als Kathoden und als Anoden wirken können. Wenn sich zwei verschiedene Metalle berühren, die verschieden edel sind, ist die Entstehung eines Elementes selbstverständlich. Auch verschieden stark verformte Stellen können, wie wir in der Vorlesung IX, S. 113, gesehen haben, zur Elementbildung führen. Aber auch bei einem einheitlichen Metall, wie vor allen Dingen Eisen und bei Eisenlegierungen, entstehen lokale Kathoden, und zwar sind es mit Oxyd überzogene Stellen, zu denen der Sauerstoff den leichtesten Zutritt hat („passivierte Stellen“, wie man es auch ausdrücken kann, vgl. weiter unten). Auch ein einheitliches Metall wird also in einem Elektrolyten normalerweise *elektrochemisch* angegriffen.

Diese Tatsache hat die größte praktische Bedeutung. Sie erklärt nämlich die vom Praktiker so gefürchtete Neigung der Metalle zum *Lochfraß*. Statt daß das angreifende Medium das Metall auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig und vorwiegend dort, wo etwa der Sauerstoff am leichtesten Zutritt zum Metall hat, abträgt, konzentriert sich der Angriff auf einzelne Stellen, wo er in die Tiefe geht und oft in Blechen Löcher erzeugt, die den betreffenden Metallgegenstand unbrauchbar machen. Abb. 126 zeigt schematisch einen solchen Lochfraß.



Abb. 126. Schema des Lochfraßes.

Der Sauerstoff tritt an die freie Oberfläche des Metalles, wo er durch Reaktion mit dem Metall eine Oxydhaut bildet, die das Metall abdeckt und es vor einem weiteren Angriff schützt. Am Grunde einer Vertiefung *a* ist die Sauerstoffzufuhr jedoch sehr gering oder ganz unterbunden, insbesondere im Fall des Eisens, wie wir gleich sehen werden. Dort bei *a* befindet sich die Anode; das Eisen geht dort, zunächst in Form von zweiwertigen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, in Lösung, während der Sauerstoff auf der freien Oberfläche des Metalles kathodisch zu Hydroxylionen reduziert wird. Die Eisenoxydulionen  $\text{Fe}^{2+}$  diffundieren nach oben und begegnen hier dem Diffusionsstrom des Sauerstoffes, der nach unten gerichtet ist. Der Sauerstoff wird für die Oxydation des zweiwertigen Eisens zum dreiwertigen völlig verbraucht und gelangt nicht an die tiefer liegenden Stellen *a*, wo der anodische Angriff des Eisens, ungestört durch die Bildung von Oxydhäuten, vor sich gehen kann. Es ist nachgewiesen worden, daß der elektrochemische

Angriff des Eisens so verläuft, daß zur Zeit immer der allergrößte Teil der Oberfläche, 95% und mehr, sich als Kathode betätigt und nur an wenigen anodischen Stellen das Eisen in Lösung geht. Die Angriffsstellen werden durch Rost oder anderweitig zugebaut, die schützende Oxydhaut platzt jedoch an anderen Stellen immer wieder auf, so daß nach und nach praktisch die ganze Eisenoberfläche angegriffen wird.

### 3.

Die Bildung schützender Oxydhäute bei sehr energischer Oxydation der Oberfläche äußert sich am besten in der *Passivität* der Metalle. Wir bringen ein Stück Eisen in verdünnte Salpetersäure; an der Grün-Braunfärbung der Lösung nimmt man wahr, daß eine Auflösung des Eisens eingesetzt hat. Wenn man das Eisenstück nach einiger Zeit aus der Lösung entfernt, ist es stark aufgeraut und angefressen. Wenn wir das Stück jedoch in reine konzentrierte Salpetersäure hineinbringen, schäumt diese zwar unter reichlicher Entwicklung von braunem Dampf von Stickstoffdioxid zuerst auf, die Reaktion hört dann aber beinahe sofort auf. Das Metall ist chemisch *passiv* geworden. Ähnlich verhält sich Nickel und übrigens auch Aluminium. FARADAY, der die Passivität entdeckt hat, hat sie durch die Bildung einer schützenden Oxydhaut erklärt. Dieses Problem ist indes sehr lange umstritten gewesen, da es nicht gelingen wollte, das Vorhandensein einer solchen Haut nachzuweisen. Erst in neuerer Zeit ist es EVANS gelungen, durch Ablösen des darunterliegenden Eisens den Nachweis zu erbringen, daß das Eisen, das sich an der Luft befindet, normalerweise *immer* mit einer unsichtbaren Oxydhaut bedeckt ist, und erst recht also auch im passiven Zustand<sup>1</sup>. Hierfür konnte von HEDGES auch ein indirekter Beweis in folgender Weise erbracht werden<sup>1</sup>. Das Eisenoxyd ist unterhalb etwa 72° in Salpetersäure unlöslich, bei höherer Temperatur geht es in Lösung. Bei Überschreitung etwa derselben Temperatur hört aber auch die Passivität auf, das Eisen wird bei höherer Temperatur von der Salpetersäure angegriffen.

Das einmal passiv gewordene Eisen wird auch von verdünnter Salpetersäure nicht mehr angegriffen. Wenn man aber das Eisen mit einem Stück Zink berührt, sieht man, daß diese flüchtige Berührung die Passivität in verdünnter Salpetersäure aufgehoben hat. Das Eisen geht wieder in Lösung. Das Zink hat wie ein Zauberstab gewirkt; das erklärt sich dadurch, daß das Zink bei der Berührung mit Eisen als Anode in Lösung geht, während auf der Oberfläche des Eisens kathodisch die Reduktion des Eisenoxyds stattfindet. Dadurch wird das Eisen von der Oxydhaut entblößt und damit wieder aktiv. Auch genügt es, das passive Metall zu kratzen, um am Kratzer die Passivität aufzuheben.

<sup>1</sup> Vgl. U. EVANS-E. PIETSCH, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen, bei J. Springer 1939.

#### 4.

Ein besonders wichtiger Fall der Korrosion findet beim Messing statt, das, wie in Vorlesung V, S. 67, erörtert, bei geringeren Zinkgehalten aus homogenen Mischkristallen besteht. Das Messing wird von chemischen Angriffsmitteln als Ganzes in Lösung gebracht, indem aus Zink und Kupfer Ionen entstehen. Die Kupferionen können, da Kupfer ein viel edleres Metall ist, wieder an der Oberfläche des Messings reduziert werden. Damit ist aber bereits ein elektrochemisches Element Kupfer-Messing entstanden. In einem solchen geht das Messing anodisch in Lösung, während Kupfer kathodisch abgeschieden wird. Auf diese Weise dringt der Angriff an der Berührungsfläche des Kupfers mit Messing in die Tiefe, um nach und nach einen porösen Kupferpropfen zu bilden, wie er in Abb. 127 dargestellt ist. Diese gefürchtete Art der Korrosion nennt man zu Unrecht die „Entzinkung“ des Messings, da eine Auslaugung des Zinks aus dem Messing ausgeschlossen ist. Wenn die „Entzinkung“ einmal eingesetzt hat, ist sie kaum aufzuhalten; es kann oft eine Rohrwand in ihrer ganzen Stärke durchgefressen werden.

#### 5.

Wie schützt man ein Metall vor Korrosion? Das einfachste und bekannteste Mittel ist, seine Oberfläche abzudecken. Das tut man im größten

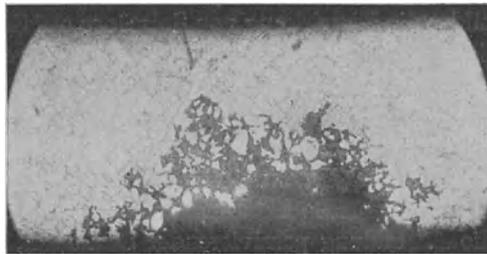


Abb. 127. „Entzinkung“ des Messings (in Wirklichkeit Wiederabscheidung des Kupfers).  
(Aus KRÖHNKE-MASING, Korrosion II.)

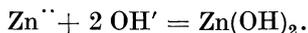
Umfang, insbesondere beim Eisen, durch Anstriche, oder auch durch Überzüge aus edleren Metallen. Diese letztere Maßnahme ist jedoch nicht unbedenklich. Wenn nämlich der edlere Metallüberzug an einer Stelle zufällig porös geworden ist, und der Elektrolyt an das darunterliegende unedlere Metall dringen kann, entsteht ein lokales Element, und die elektrochemische Zersetzung beginnt.

Ein anderes Mittel besteht darin, daß man die Metalle *passiv* macht. Der passive Zustand des Eisens ist unbeständig. Wir haben gesehen, daß er bereits durch die Berührung mit Zink aufgehoben werden kann; ebenso braucht man die schützende Oxydhaut nur abzukratzen, um das Eisen wieder zu aktivieren. Die Neigung der Metalle zur Passivität ist jedoch sehr verschieden. Während das Eisen nur unter dem Einfluß einer sehr energischen Oxydation passiv wird, ist das *Chrom* unter normalen Bedingungen, an feuchter Luft, in allen Sauerstoffsäuren, in Wasser immer passiv. Diese Eigenschaft hat nicht nur das reine Chrom, sondern bereits auch seine Legierungen mit Gehalten von 12—20% Cr. Auf diese Weise

werden nun die säurebeständigen und nichtrostenden Stähle hergestellt. Der bekannte von KRUPP entwickelte V2A-Stahl besteht neben Eisen aus 18—20% Cr und 6—8% Ni.

Es gibt noch ein drittes Mittel, um ein Metall, etwa Eisen, vor dem Angriff zu schützen. Man braucht es nur mit einem unedleren Metall, in diesem Falle mit Zink in Berührung zu bringen. Dann bildet sich zwischen dem Eisen und dem Zink ein elektrochemisches Element, in dem das unedlere Zink anodisch in Lösung geht; am Eisen wird der Sauerstoff für die Oxydation des Zinks verbraucht, ehe er das Eisen angegriffen hat. Der Schutz des Eisens geht unter diesen Bedingungen natürlich auf Kosten des Zinks, und das Zink muß von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Wenn ein Metall chemisch angegriffen wird, so besteht der natürlichste Schutz darin, daß das unlösliche Reaktionsprodukt das Metall abdeckt und vor weiterem Angriff schützt. Eine Erscheinung dieser Art bildet ja auch die besprochene Passivität. Andere Beispiele hierfür bildet die Einwirkung von Salzsäure auf Silber, das sich sofort mit einer Schicht von Silberchlorid bedeckt, wodurch der Angriff zum Stillstand kommt, oder das Verhalten des Bleis in Schwefelsäure, wo es sich mit dem schwer löslichen Bleisulfat überzieht, wodurch der Angriff ebenfalls zum Stillstand kommt. Wir sagen deshalb, daß auch das Silber in Salzsäure oder das Blei in Schwefelsäure *passiv* wird. Im allgemeinen ist jedoch der elektrochemische Mechanismus des Angriffes durchaus nicht günstig für die Ausbildung passivierender Schichten, was wir, dem Korrosionsforscher EVANS folgend, an einem Beispiel zeigen wollen. Wenn der gasförmige Sauerstoff auf Zink einwirkt, bildet sich auf der Oberfläche Zinkoxyd, das das Metall bedeckt und zunächst einen weiteren Angriff verhindert. Wenn dahingegen Zink in einer Kochsalzlösung dem Angriff des in ihr gelösten Sauerstoffes ausgesetzt ist, so geht an den anodischen Stellen das Zink in Gestalt von  $Zn^{++}$ -Ionen in Lösung, während an den kathodischen Stellen Sauerstoff zu Hydroxyd  $OH'$  reduziert wird. Damit wird die Lösung in der Nähe der Kathode alkalisch. Die Zinkionen und die Hydroxylionen diffundieren nun gegeneinander; sobald die Zinkionen in eine alkalische Region kommen, wird dort das Zinkhydroxyd ausgefällt:



Das in lockerer Form an einem von den Stellen des eigentlichen Angriffes entfernten Ort ausfallende  $Zn(OH)_2$  kann, wie leicht ersichtlich ist, keinen wesentlichen Schutz gegen weiteren Angriff ausüben.

Im Falle des Rostens kommt als weiterer erschwerender Umstand hinzu, daß das schwer lösliche dreiwertige Eisenoxydhydrat sich erst durch weitere Oxydation aus dem zweiwertigen Oxydulhydrat in einem endlichen Abstand von der Angriffsstelle am Eisen bildet.

## 6.

Ganz anders verläuft der Angriff, wenn das Metall sich in einem angreifenden Gase oder in einem Nichtelektrolyten (z. B. in einem sauerstoffhaltigen Treibstoff) befindet. Wir wollen uns gleich überlegen, wie ein solcher Angriff verlaufen muß, wenn das Metall gleichmäßig mit dem Reaktionsprodukt bedeckt wird. Nehmen wir an, daß wir Joddampf auf Silber wirken lassen; das Silber bedeckt sich mit einer dünnen Schicht  $\text{AgJ}$ . Das Silberjodid vermag eine gewisse Menge Silberatome abzugeben, so daß an der mit dem Joddampf im Gleichgewicht stehenden Oberfläche ein gewisser Jodüberschuß (oder Silberunterschluß) im Silberjodid entsteht. An der Berührungsfläche mit Silber ist dahingegen dieser Fehlbetrag an Silber vollständig aufgefüllt. In der Silberjodidschicht entsteht also ein Konzentrationsgefälle der Silberionen. Da ihre Konzentrationen an den beiden Flächen der Jodsilberschicht während des ganzen Angriffsvorganges im Gleichgewicht einerseits mit Silber und andererseits mit Joddampf stehen und gleich bleiben, ist die Steilheit des Konzentrationsgefälles und damit die Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers durch das Silberjodid umgekehrt proportional seiner Schichtdicke. Die Angriffsgeschwindigkeit, mit der das Jod das Silber angreift, muß im einfachsten Falle nun einfach proportional der Geschwindigkeit sein, mit der das Silber in das Silberjodid hineindiffundiert. Die Angriffsgeschwindigkeit des Silbers wird also auch umgekehrt proportional der Schichtdicke des Silberjodids sein. Diese Angriffsgeschwindigkeit ist andererseits proportional der Geschwindigkeit, mit der die Schichtdicke des  $\text{AgJ}$  wächst. Wenn wir diese Schichtdicke mit  $x$  bezeichnen, erhalten wir deshalb für die Angriffsgeschwindigkeit  $v$ :

$$v = K_1 \frac{dx}{dt} = \frac{K_2}{x},$$

wo  $K_1$  und  $K_2$  Konstanten und  $t$  die Zeit ist. Durch Integration ergibt sich

$$x^2 = K_3 t,$$

wo  $K_3$  wieder eine Konstante ist. Das ist die Gleichung einer liegenden Parabel; deshalb bezeichnet man das betrachtete Anlaufgesetz als das parabolische (Abb. 128, gestrichelte Vergleichskurve).

Auch die Oxydation der Metalle erfolgt, wenigstens in dickeren Schichten, soweit bisher untersucht worden ist, meistens nach diesem Gesetz. Eigenartigerweise scheint für die Oxydation der Metalle, solange die Oxydschicht noch sehr dünn ist, nach den Arbeiten von G. TAMMANN und seinen Schülern ein anderes Gesetz zu gelten, nach dem die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Dicke der Oxydschicht noch schneller abnimmt, als beim Anlaufen nach dem parabolischen Gesetz, vgl. Abb. 128, ausgezogene Kurve für Eisen in Luft. Der mathematische Ausdruck,

der in diesem Falle die Abhängigkeit der Anlaufgeschwindigkeit  $v$  von der Schichtdicke  $x$  darstellt, lautet

$$v = \frac{dx}{dt} = v_0 e^{-bx}.$$

Es ist bisher nicht gelungen, eine theoretische Deutung für diese Formel zu finden. Es ist anzunehmen, daß die exponentielle Beziehung nicht ein wahres Naturgesetz, sondern eine Interpolationsformel darstellt. Die mit der Schichtdicke stark abnehmende Oxydationsgeschwindigkeit ist außer auf andere Umstände wohl auf das fortschreitende Altern der Oxyde zurückzuführen, welches die Diffusion im Oxyd erschwert.

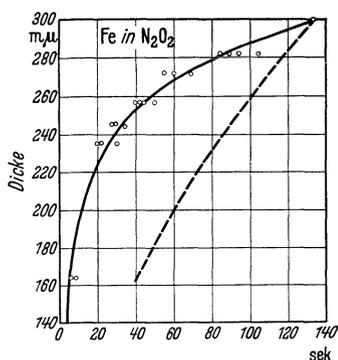


Abb. 128. Parabolische (gestrichelt) und logarithmische (ausgezogen) Zeitabhängigkeit der Anlaufschichtdicke.

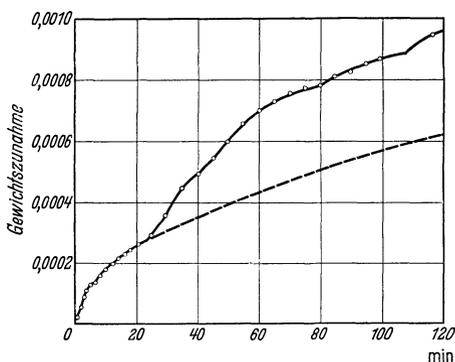


Abb. 129. Anlaufen von Kupfer an Luft. (Nach PILLING und BEDWORTH.)

Die Oxydation verläuft nach dem parabolischen oder exponentiellen Gesetz nur, solange die sich dabei bildende Oxydschicht dicht und fehlerfrei ist. Vielfach ist diese Forderung nicht erfüllt: die Oxydschicht *platzt ab*, sobald sie eine gewisse Dicke erreicht hat. Das bewirkt eine erneute Bloßlegung der metallischen Oberfläche und damit eine Beschleunigung des chemischen Angriffs, wie das für Kupfer in Abb. 129 dargestellt ist. Auch das bekannte Zundern des Eisens erfolgt in dieser Weise.

Ein zunderbeständiges Metall muß also vor allen Dingen eine Oxydschicht bilden, die zähe ist und nicht zum Abbröckeln neigt. Fernerhin muß die Löslichkeit und damit die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs oder des Metalles in ihr möglichst gering sein. Diesen Forderungen genügen vor allen Dingen das Aluminium und das Chrom und ihre Legierungen. Während das Kupfer stark zundern, ist die Aluminiumbronze (eine Legierung von Kupfer mit 7—10 % Al, vgl. S. 4) bereits sehr zunderbeständig, weil sich auf ihrer Oberfläche bei der Oxydation vorwiegend das sehr zähe und mechanisch festhaftende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet. Ein gewisser Chromgehalt ist andererseits die technische Grundlage beinahe aller zunderbeständigen Stähle.

## Anhang.

**Bemerkung über Legierungen mit drei und mehr Bestandteilen.**

Die meisten Legierungen der Technik bestehen nicht aus zwei, sondern aus drei und mehr Bestandteilen. Als Beispiele seien nur die Stähle erwähnt, die alle außer Eisen und Kohlenstoff noch andere Zusätze enthalten (vgl. S. 65). Die Übersicht über die Konstitution derartiger Legierungen wird um so schwieriger, je mehr Bestandteile sie enthalten. Wir verfügen noch über eine eingehende Theorie der *Dreistoffsysteme* (ternäre Systeme), für die Systeme mit mehr Bestandteilen gibt es nur weniger systematische Ansätze. Das liegt neben der zunehmenden Mannigfaltigkeit der möglichen Konstitutionsfälle vor allen Dingen daran, daß uns das anschauliche Hilfsmittel zur Übersicht über das ganze System, wie es bei binären Legierungen durch das ebene Zustandsdiagramm gegeben ist, fehlt.

In der Tat, die Zusammensetzung eines binären Systems wird durch *eine* Konzentrationsangabe bestimmt, da ja die Konzentration des zweiten Bestandteils durch die des ersten zugleich gegeben ist. Bei einem ternären System ist es dahingegen notwendig, zwei Konzentrationen der Bestandteile *A* und *B* anzugeben, um die Zusammensetzung des Systems festzulegen. Die Konzentration des dritten Bestandteiles *C* bestimmt sich dann aus der Differenz zu 1. Hieraus folgt schon, daß wir für die Konzentrationsangaben in einem ternären System eine zweidimensionale Darstellung (Ebene) brauchen, während für das binäre System hierfür eine Linie (die Abszissenachse des Diagrammes) genügt. Für die Temperaturachse hat man dann auf der Ebene keinen Platz mehr, man ist gezwungen, sie senkrecht auf das Papier zu setzen. Damit gelangt man aber anstatt zu einer *ebenen* zu einer *räumlichen* Darstellung, die sehr viel weniger übersichtlich ist.

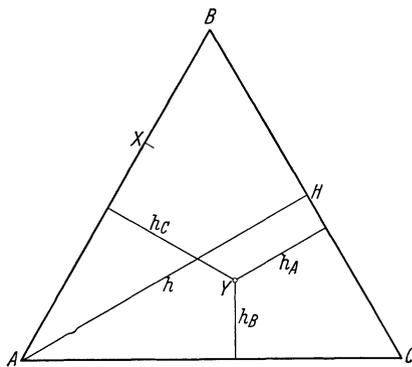


Abb. 130. Konzentrationsdreieck für ein ternäres System.

Zur Darstellung der Zusammensetzungen im ternären System pflegt man ein gleichseitiges Dreieck, das sog. *Konzentrations-Dreieck* zu benutzen (Abb. 130). Auf den Seiten *AB*, *BC* und *CA* dieses Dreiecks liegen die entsprechenden binären Legierungen, deren Zusammensetzungen durch die Abstände von den Punkten *A*, *B* oder *C* bestimmt

werden. So besteht z. B. die Legierung  $X$  nur aus  $A$  und  $B$ , und zwar enthält sie  $100 \frac{BX}{AB} \% A$  und  $100 \frac{AX}{AB} \% B$ , genau wie bei der Darstellung in allen bisher betrachteten Zustandsdiagrammen. Für die Darstellung der ternären Legierungen bedient man sich des Satzes, daß die Summe der drei Lote aus einem Punkt  $Y$  auf die drei Seiten für alle Punkte des Dreiecks konstant und gleich der Höhe des Dreiecks sind:

$$h_A + h_B + h_C = h.$$

Wir erhalten die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile, indem wir vom Konzentrationspunkt der Legierung  $Y$  aus Lote auf die entgegengesetzten Seiten des Dreiecks fällen. Die Länge  $h_A$  ergibt auf diese Weise den Gehalt an  $A$ , die Länge  $h_B$  den Gehalt an  $B$  und die Länge  $h_C$  den Gehalt an  $C$ . Für die binäre Legierung  $X$  geben die Strecken  $h_A^0$  und  $h_B^0$  die Gehalte an  $A$  und an  $B$  an, die den Strecken  $AX$  und  $XB$  proportional sind. Die gewählte Bestimmung der Zusammensetzung ist also im Einklang mit der in binären Systemen üblichen und unterscheidet sich von ihr nur durch eine abweichende Wahl der Einheit.

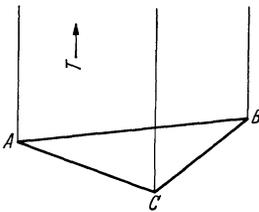


Abb. 131. Schema eines ternären räumlichen Diagrammes.

Die Temperatur wird, wie erwähnt, auf der Ebene des Konzentrations-Dreiecks senkrecht aufgetragen. Man erhält auf diese Weise ein räumliches Diagramm, Abb. 131, in das man die Temperaturen der heterogenen Umsetzungen für die verschiedenen Zusammensetzungen der Legierungen einträgt.

Im Rahmen der vorangehenden elementaren Darstellung ist es nicht möglich, weiter auf die Theorie der ternären Systeme einzugehen. Es sei in diesem Zusammenhang auf das Buch des Verfassers „Ternäre Systeme“ verwiesen<sup>1</sup>, wo der Gegenstand elementar behandelt wird.

<sup>1</sup> MASING, G.: Ternäre Systeme. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1933.

## Sachverzeichnis.

- Abkühlungskurve 13, 14.  
Ätzen 4.  
Ätzfiguren 5.  
Aggregation 1.  
Aluminium-Bronze 4, 98, 132.  
Amorpher Körper 85, 86, 88.  
Anlaufgesetz, exponentielles 131.  
—, parabolisches 130.  
Anode 126, 127.  
Anodische Reaktion 126.  
Aufreißen des Messings 106, 107.  
Austenit 61, 65.  
Aushärtbare Legierungen 79.  
Automatenlegierungen 55.
- Beginn der Erstarrung (der Kristallisation) 16, 17, 25, 42, 44.  
Bestandteil 33, 34, 35.  
—, unabhängiger 35.  
Biegegleitung 99.  
Biegung 101.  
Bimetall 103.  
Bleibende Formänderung 6, 83, 104.  
Braggsche Gleichung 87.  
Brinellhärte 84, 85.  
Bruch, interkristalliner 119.  
—, intrakristalliner 119.  
Bruchdehnung 9, 84.
- Chrom 129.  
Curie-Punkt 10, 63.
- Daniellelement 123.  
Debye-Scherrer-Ringe 87, 89, 111.  
— — — Röntgenaufnahmen 87, 89.  
Deformationszwillinge 96.  
Dehnbarkeit 84, 99, 100.  
Dehnung 8, 84, 94, 102.  
Dehnungs- und Zerreißkurve 83.  
Dendrit 39.  
Diffusion 44, 45, 52.  
Diffusionsgeschwindigkeit 131.  
Distektische Reaktion 54.
- Doppeldiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen 66.  
Dreistoffsystem 133.
- Eigenstressungen 7, 101 ff.  
Einfache Schiebung 96.  
Einschnürung 84.  
Eisen,  $\alpha$ - 57, 60.  
—,  $\delta$ - 60.  
—,  $\gamma$ - 57, 60.  
Elastische Formänderung (— Verformung) 83, 88.  
— Verbiegung 101.  
Elastizitätsgrenze 84.  
Elastizitätsmodul 83.  
Elektrochemisches Element 109, 122.  
— Potential 109, 125.  
Elementarwürfel 57.  
Emulsion 31, 55.  
Ende der Erstarrung (der Kristallisation) 17, 44, 45.  
Entzinkung des Messings 129.  
Erstarrung 12.  
Erstarrungspunkt 15.  
Eutektikum 20, 26.  
Eutektische Haltezeiten 20, 27, 29.  
Eutektische Horizontale 20.  
— Kristallisation, Reaktion, Umsetzung 26, 37, 38, 49.  
Eutektischer Haltepunkt 49.  
— Punkt 20.  
Eutektisches System 21, 22.  
Eutektoid 59, 62, 64, 69.  
Eutektoider Punkt 59.  
— Stahl 64.  
Existenzgrenzen einer Kristallart 3.  
Exponentielles Anlaufgesetz 132.
- Federung 6.  
Ferrit 63, 64.  
Ferromagnetismus 10, 63.  
Feste Lösung 42.  
Festigkeitswerte 84.

Formänderung, bleibende 6, 88.  
 —, elastische 83.  
 —, plastische 83, 88.  
 Freiheitsgrad 32, 33, 34.

Gasgesetz 32.  
 Gaskonstante 32.  
 Gefüge, eutektisches 20, 23.  
 —, eutektoides 59.  
 Gleichgewichtsdiagramme 36.  
 Gleitlinien 90, 91.  
 Gleitung 92, 112.  
 Graphit 66, 67.  
 Graphitsystem 66, 67.  
 Grauguß 67.  
 Gußeisen, graues 67.  
 —, weißes 67.

Härte 84, 85, 113.  
 Haltepunkt 14, 15, 17, 18, 39.  
 Haltezeit 27, 39.  
 Hartgezogener Draht 99.  
 Hebelbeziehung 28.  
 Heterogenes System 6, 31.  
 Höchstlast 84.  
 Homogenes System 6, 31.  
 Hookesche Gerade 83, 84, 104, 105.  
 Hookesches Gesetz 83, 101.

Identitätsperiode 86, 87.  
 Interferenz 87.  
 Interkristaliner Bruch 119.  
 Intermediäre Kristallarten 50.  
 Intermetallische Verbindung 41.  
 Intervall (Erstarrungs-, Schmelz-, Temperatur-) 15, 17, 33, 46.  
 Intrakristalliner Bruch 119.  
 Isotherme 43.

Joddampf 131, 132.

Kalkspat 95.  
 Kaltreckung 11, 100.  
 Kathode 125, 126.  
 Kathodische Reaktion 125, 126.  
 Keimbildung 115.  
 Kerbe 107.  
 Kinetik 36, 118.  
 Kohäsion 92.  
 Konode 43.  
 Konstitutionslehre 3.  
 Konvektion 44.  
 Konzentrationsdreieck 133.

Kornfelderätzung 5.  
 Korngrenzenätzung 5.  
 Korngröße 116.  
 Kornwachstum 116.  
 Korrosion 121.  
 —, Schutzmittel gegen 129.  
 Kristallarten 3.  
 —, intermediäre 31.  
 Kristalle, primäre 19.  
 Kristallisation, Beginn der 16, 17, 42, 44.  
 —, Ende der 17, 44, 45.  
 —, eutektische 20, 26.  
 Kristallisationswärme 14.  
 Kristallite 5.  
 Kristallwachstum 116.  
 Kritischer Punkt 53.  
 Kurve des Beginnes der Kristallisation 44.  
 — des Endes der Kristallisation 44.

Ledeburit 62.  
 Legierung 1, 12.  
 Legierungen, Ag-Sr 31.  
 —, Al-Be 24.  
 —, Al-Cu-Mg-Mn 79.  
 —, Al-Si 22.  
 —, Al-Zn 71.  
 —, aushärtbare 79.  
 —, Be-Cu 82.  
 —, Bi-Cd 23.  
 —, Bi-Ni 39.  
 —, Bi-Pb 23.  
 —, Bi-Sn 23.  
 —, C-Fe 60.  
 —, Ca-Mg 31.  
 —, Cd-Zn 12, 14, 15, 33.  
 —, Cu-Ni 48, 101.  
 —, Cu-Si 41.  
 —, Cu-Zn 67.  
 —, Fe-Pb 55.  
 —, H-C-Fe 60.  
 —, Hg-Na 2.  
 —, leicht schmelzende 23.  
 —, Mg-Pb 31.  
 —, Mg-Sb 31.  
 —, Pb-Sb 24.  
 —, Sb-Si 24, 25.  
 —, Woodsche 24.  
 Letternmetall 24.  
 Liquiduskurve 44.  
 Lochfraß 127.  
 Lokalelement 113.

- Magnetische Umwandlung (Curiepunkt)** 10, 63.  
**Martensit** 65.  
**Maximum der Schmelzkurve** 26, 46, 47.  
**Messing** 106, 129.  
 —,  $\alpha$ - 6, 70.  
 —,  $\alpha + \beta$  6, 70.  
 —,  $\beta$ - 6, 70.  
**Metastabiles System** 66.  
**Minimum der Schmelzkurve** 46, 47.  
**Mischkristall** 41, 42.  
**Mischkristallgebiet, begrenztes** 50.  
**Mischungslücke** 50.  
 —, im flüssigen Zustand 53.  
**Monochromatischer Strahl** 87.  
  
**Netzebene** 86, 87, 92.  
**Nickel** 10.  
**Normalpotential** 125.  
**Nullklemmen** 13.  
  
**Ohmsches Gesetz** 110.  
  
**Parabolisches Anlaufgesetz** 131.  
**Passivität** 128, 129.  
**Peritektikum** 37.  
**Peritektische Reaktion** 37, 38, 51, 61, 67.  
**Perlit** 59, 63, 64, 65.  
**Phase** 31, 58.  
**Phasenregel** 31, 33, 34, 35, 39.  
**Plastische Deformation** 8, 82, 88, 89, 99.  
**Potential, elektrochemisches** 109, 125.  
**Primäre Kristalle** 19.  
**Proportionalitätsgrenze** 84.  
  
**Raumgitter** 86, 87, 89.  
 —, flächenzentriertes kubisches 57.  
 —, raumzentriertes kubisches 57.  
**Reaktion, eutektische** 37, 38, 51.  
 —, peritektische 37, 38, 40, 51.  
**Reflexion** 86.  
**Rekristallisation** 9, 108, 116.  
 —, grobe 8, 9.  
**Rekristallisationsdiagramm** 118.  
**Rekristallisationsschwelle** 121.  
**Rekristallisationszwillinge** 116.  
**Röntgenbild** 86, 89, 111.  
**Röntgenometrische Raumgitterbestimmung** 86.  
**Rosten** 121.  
**Rückstandsanalyse** 12.  
**Sättigungsgrenze** 49, 53, 59.  
**Säume von Kristallen** 39.  
**Sauerstoffelektrode** 115.  
**Schichten, flüssige** 53.  
**Schmelzpunkt** 16, 25, 85.  
**Schmelzwärme** 14.  
**Silberjodid (AgJ)** 131.  
**Silumin** 22.  
 —, Veredelung von 23.  
**Solidus-Kurve** 44.  
**Spaltfläche** 119.  
**Spannbildung** 55.  
**Spannung, mechanische** 8, 82, 99.  
**Spannungskorrosion** 107.  
**Spannungsreihe, elektrochemische** 125.  
**Sprödigkeit** 84, 99.  
**Stahlbehandlung** 62.  
**Stahlhärtung** 65.  
**Stauchung** 101.  
**Streckgrenze** 84, 85.  
**System** 31.  
 —, bivariantes 34.  
 —, einphasiges 31.  
 —, heterogenes 31.  
 —, homogenes 31.  
 —, körperliches 31.  
 —, mehrphasiges 31.  
 —, metastabiles 66.  
 —, nonvariantes 34.  
 —, ternäres 123.  
 —, univariantes 34.  
 —, zweiphasiges 33.  
  
**Thermische Analyse** 12, 29.  
**Thermoelement** 12.  
**Thermokraft** 12.  
**Transkristalliner Bruch** 119.  
**Translation** 92, 93, 94, 112.  
**Translationsfläche** 92.  
**Tripelpunkt** 33.  
  
**Übereutektoide Stähle** 64.  
**Umhüllungen** 40, 52.  
**Umhüllungsstruktur** 40.  
**Umkristallisation des Eisens** 64.  
**Umwandlung,  $\gamma$ - $\alpha$ -, des Eisens** 57, 62.  
 — des Zinns 58.  
**Umwandlungen** 58.  
**Untereutektoide Stähle** 64.  
  
**Verbindung** 2, 3, 25.  
 — CuAl<sub>2</sub> 41.

- Verbindung  $\text{Fe}_3\text{C}$  62.  
 —  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  41.  
 Veredelung (des Silumins) 23.  
 Verfestigung 8, 83, 100.  
 Verformung (plastische), bleibende 6,  
 8, 83, 88, 89, 99.  
 Verlängerung, bleibende 8, 83.  
 Verteilungsgleichgewicht 43.  
 Verzundern 122.  
 Wärmetönung 2, 14.  
 Wasserstoffelektrode 125.  
 Weißes Gußeisen 67.  
 Woodsche Legierung 24.  
 Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 62, 65, 66.  
 Zerreißfestigkeit 9.  
 —, technische 84.  
 Zerreikurve 83.  
 Zerreißspannung 99.  
 Zerreißversuch 82, 99.  
 Zinngeschrei 96.  
 Zinnpest 58.  
 Zonenkristalle 45.  
 Zugspannung 82.  
 Zugversuch 7.  
 Zustandsdiagramm 15, 16.  
 Zustandsdiagramme der  
   Ag-Sr-Legierungen 30.  
   Al-Si- „ 22.  
   Al-Zn- „ 71.  
   Bi-Ni- „ 39.  
   C-Fe- „ 60, 66.  
   Ca-Mg- „ 30.  
   Cd-Zn- „ 17.  
   Cu-Zn- „ 68.  
   Fe-Pb- „ 55.  
   Sb-Si- „ 24.  
 Zustandsgleichung 32.  
 Zweiphasensystem 33.  
 Zwillinge 95, 97, 116.  
 Zwillingsbildung, mechanische 95.  
 Zwillingslage 95.
-