

Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen

Von

Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer

Direktor im Staatl. Materialprüfungsamt,
stellv. Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts
für Metallforschung

Dr. phil. M. Hansen

Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Kaiser Wilhelm-Institut
für Metallforschung

Mit 172 Abbildungen



Berlin
Verlag von Julius Springer
1927

ISBN-13: 978-3-642-89322-3 e-ISBN-13: 978-3-642-91178-1
DOI: 10.1007/978-3-642-91178-1

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1927

Als Sonderheft IV der „Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem“ erschienen.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	1
A. Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild	1
I. Die Gleichgewichtslinien und Zustandsfelder der verschiedenen Kristallarten (Phasenschaubild), vornehmlich auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchungen	1
a) Geschichtlicher Überblick	1
b) Kritische Zusammenfassung der einzelnen Ergebnisse	16
1. Die Peritektikale BCD ($\alpha + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \beta$)	16
2. Die Kurven AD und AB des Beginns und des Endes der Erstarrung der α -Mischkristalle	17
3. Die $\alpha(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve BE	18
4. Die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve CF	19
5. Die Kurven DH und CG des Beginns und des Endes der Erstarrung der β -Mischkristalle	25
6. Die Peritektikale GH ($\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$)	26
7. Die $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve GJ	26
8. Die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve HK	28
9. Die Kurven HN und HL des Beginns und des Endes der Erstarrung der γ -Mischkristalle	29
10. Die Peritektikale LMN ($\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$)	29
11. Die Peritektikale OPQ ($\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \varepsilon$)	30
12. Die Kurven NQ und MO des Beginns und des Endes der Erstarrung der δ -Mischkristalle	31
13. Die Dystektikale RST ($\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon$), die $\delta(\delta + \gamma)$ -Grenzkurve MS , die $\delta(\delta + \varepsilon)$ -Grenzkurve OS , die $\gamma(\delta + \gamma)$ -Grenzkurve LR und die $\varepsilon(\delta + \varepsilon)$ -Grenzkurve PT	31
14. Das $(\gamma + \varepsilon)$ -Zustandsfeld $R'RTT'$	33
15. Die Kurven QW und PU des Beginns und des Endes der Erstarrung der ε -Mischkristalle	34
16. Die Peritektikale UVW ($\varepsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$)	34
17. Das $(\varepsilon + \eta)$ -Zustandsfeld $U'UVV'$	34
18. Die Kurven WZ und VZ des Beginns und des Endes der Erstarrung der η -Mischkristalle	35
19. Haben Zink und Kupfer Umwandlungspunkte?	35
c) Das Kombinationsschaubild	35
d) Anhang. Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach einer Arbeit von E. Crepaz (1926)	36
II. Die Umwandlungen im β - und γ -Mischkristall und über die vermutete Umwandlung im α -Mischkristall	37
a) Die Umwandlung im β -Mischkristall bei 453° bis 470°	37
1. Geschichtlicher Überblick	37
2. Kritische Zusammenfassung	59
3. Schlußwort	62
b) Die Umwandlung im γ -Mischkristall bei 280°	63
c) Über die vermutete Umwandlung im α -Mischkristall	65
B. Die vermuteten Verbindungen des Kupfers mit Zink.	66
I. Einleitung	66
II. Über die Anwendbarkeit von Spannungs- und Leitfähigkeitskurven zur Konstitutionsforschung. (Nachweis von Verbindungen.)	70
a) Die Spannungs-Konzentrationskurve	70
b) Die Leitfähigkeits-Konzentrationskurve	72

III. Kritische Besprechung der einzelnen vermuteten Kupfer-Zinkverbindungen	
a) Die Zusammensetzung Cu_2Zn mit 66,67 Atom-% Cu = 66,07 Gew.-% Cu	
b) Die Zusammensetzung CuZn mit 50,0 Atom-% Cu = 49,31 Gew.-% Cu	
c) Die Zusammensetzung Cu_2Zn_3 mit 40,0 Atom-% Cu = 39,37 Gew.-% Cu	
d) Die Zusammensetzung CuZn_2 mit 33,33 Atom-% Cu = 32,74 Gew.-% Cu	
e) Die Zusammensetzung Cu_4Zn_9 mit 30,76 Atom-% Cu = 30,18 Gew.-% Cu	
f) Die Zusammensetzung CuZn_4 mit 20,0 Atom-% Cu = 19,56 Gew.-% Cu	
g) Die Zusammensetzung CuZn_6 mit 14,29 Atom-% Cu = 13,95 Gew.-% Cu	
IV. Schlußwort	
C. Die Röntgenstruktur der Kupfer-Zinklegierungen	
I. Einleitung	
II. Die einzelnen Versuchsergebnisse	
a) Die α -Kristallart	
b) Die β -Kristallart	
c) Die γ -Kristallart	
d) Die ε -Kristallart	
e) Die η -Kristallart	
III. Schlußwort	
D. Eigene Untersuchungen zur endgültigen Festlegung der noch zweifelhaften Teile des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes der Kupfer-Zinklegierungen	
I. Einleitung	
II. Experimentelles	
a) Herstellung der Schmelzen	
b) Abkühlungskurven	
c) Gießen	
d) Wärmebehandlung	
e) Ätzmittel	
f) Analyse	
III. Versuchsergebnisse	
a) Die vermutete Umwandlung im α -Mischkristall	
b) Die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve	
1. Der Kurventeil von 905° bis 500°	
2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur	
c) Die $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve	
1. Der Kurventeil von 833° bis 500°	
2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur	
d) Ergänzende Untersuchung über die Umwandlung im β -Mischkristall	
e) Die Erstarrung der Schmelzen mit 36 bis 45% Kupfer	
f) Die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve	
g) Die Erstarrung und Umwandlung der Kupfer-Zinklegierungen mit 33 bis 0% Kupfer	
1. Thermische Untersuchung	
2. Mikroskopische Untersuchung	
IV. Zusammenfassung und Schlußergebnis	
<hr/>	
Literatur	
Namenverzeichnis	
Sachverzeichnis	

Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen.

Eine Monographie

von

O. Bauer und M. Hansen

Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Einleitung.

Die Grundlage der Erkenntnis der Eigenschaftsänderungen von Legierungsreihen in Abhängigkeit von der Konzentration ist und bleibt das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild.

Seit dem Einsetzen der exakten metallographischen Forschung ist der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen, entsprechend ihrer besonderen Bedeutung für die Technik, in umfangreichstem Maße Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Angaben der verschiedenen Forscher widersprechen sich jedoch in vielen Punkten; zudem sind die einzelnen Arbeiten in zahlreichen Zeitschriften des In- und Auslandes verstreut und daher weiteren Kreisen nur schwer zugänglich.

K. Bornemann¹⁾ hat bereits im Jahre 1909 und W. Guertler²⁾ im Jahre 1912 den Versuch gemacht, das damals bekannte Tatsachenmaterial zu sichten und kritisch zu bearbeiten.

Beide Autoren gelangten dabei zu Zustandsschaubildern, die zwar in den wesentlichsten Teilen gut übereinstimmen, bei denen aber noch Fragen offen bleiben mußten. Inzwischen sind zahlreiche weitere, darunter sehr wertvolle Arbeiten erschienen, durch die die alten Zustandsschaubilder zum Teil in wesentlichen Punkten umgestaltet wurden.

Eine erneute kritische Sichtung und Zusammenfassung des vorliegenden Tatsachenmaterials unter einheitlichen Gesichtspunkten erschien daher gerechtfertigt. Im einzelnen soll dabei so verfahren werden, daß, unter Berücksichtigung des Schrifttums der letzten 30 Jahre, zunächst ein historischer Überblick über die Entwicklung des Zustandsschaubildes der Kupfer-Zinklegierungen gegeben wird; daran anschließend soll dasjenige zusammengefaßt werden, was auf Grund wiederholter und eindeutiger Feststellungen als einwandfrei feststehend angesehen werden darf; überall da, wo noch Fragen offen oder zweifelhaft erschienen, ist der Versuch gemacht, sie durch eigene Versuche und Untersuchungen zu klären. Zum Schluß wird unter Zugrundelegen fremder und eigener Untersuchungen das Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen, wie es sich nach dem heutigen Stande der Erkenntnis darstellt, gegeben.

A. Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild.

I. Die Gleichgewichtslinien und Zustandsfelder der verschiedenen Kristallarten, vornehmlich auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchungen.

a) Geschichtlicher Überblick.

Die erste eingehendere Beschreibung des mikroskopischen Feingefüges von Kupfer-Zinklegierungen rührt wohl von H. Behrens³⁾ (1894) her. Er macht Mitteilungen über Kristallisationserscheinungen und die Färbung einiger Legierungen und schließt aus seinen Beobachtungen auf die Existenz von den drei Verbindungen CuZn (49,3% Cu)*), CuZn_2 (32,7% Cu)

*) Überall, wo Prozente angegeben sind, sind Gewichtsprozente gemeint.

und CuZn_4 (19,6% Cu). Seine Auslassungen sind heute jedoch nur noch von historischem Interesse.

In einer umfangreichen Arbeit hat dann G. Charpy⁴⁾ im Jahre 1896 neben Angaben über die mechanischen Eigenschaften, ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung und ihre Beeinflussung durch Warmbehandlung (Ausglühen) die erste Kurve des Beginns der Erstarrung (Abb. 1) und zahlreiche Photographien des Feingefüges veröffentlicht. Da die pyrometrische Temperaturmessung damals noch in den ersten Anfängen steckte, so hatten seinen Temperaturbestimmungen naturgemäß große Fehler an*). Aus der Richtungsänderung der Erstarrungskurve bei der Zusammensetzung CuZn_2 folgerte er in Übereinstimmung mit Behrens³⁾ (Härtemaximum), A. P. Laurie¹⁰⁸⁾ (1888) (plötzliche Änderung des Potentials) und H. Le Chatelier¹¹⁰⁾

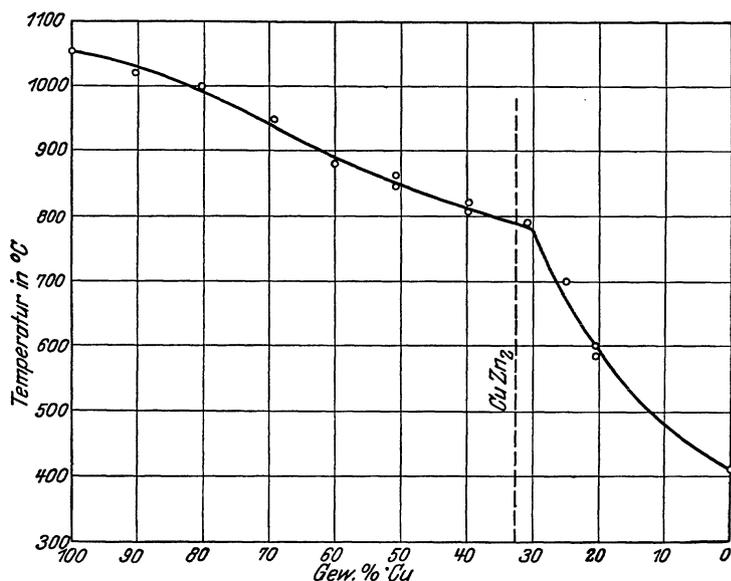


Abb. 1. Die Kurve des Beginns der Erstarrung der Kupfer-Zinklegierungen nach Charpy.

sich einheitlicher und bekamen geradlinige Umgrenzungen, eine Tatsache, die das Vorhandensein fester Lösungen in diesem Konzentrationsbereich erweist, was auch schon von Charpy ausgesprochen wurde.

2. Legierungen mit 35 bis 45% Zink, die aus zwei vom Ätzmittel verschieden angreifbaren Kristallarten bestanden: „einem amorphen Magma“ (β) und Kristallen, die „schlecht ausgebildet und unregelmäßig umgrenzt waren“ (α). Mit wachsendem Zinkgehalt nahm die Menge der im „Magma“ eingelagerten Kristalle ab.

3. Eine Legierung mit 45% Zink bestand wieder nur aus einer Kristallart (homogene Polyeder).

4. Über Mischungen mit mehr als 45% Zink macht Charpy nur lückenhafte Angaben. Während er eine Legierung mit 67% Zink für homogen hielt, beobachtete er bei noch höherem Zinkgehalt wieder zwei Kristallarten, die sich gegenüber Kalilauge verschieden verhielten.

Zusammenfassend sprach er über die Konstitution der CuZn -Legierungen die folgende Ansicht aus: „Die Legierungen mit 0 bis 34,5% Zn werden aus isomorphen Mischungen von Kupfer und der Verbindung Cu_2Zn (34% Zn) gebildet. Die Legierungen mit 34,5–67,3% Zn

*) Er gibt z. B. den Schmelzpunkt des Kupfers zu 1054° an.

(1895) (Rückstandsanalyse) die Existenz einer Verbindung von dieser Formel. Heute wissen wir, daß ein solcher Schluß auf Grund dieser Tatsachen allein nicht möglich ist.

Das Feingefüge von gegossenem, kaltbearbeitetem und geglühtem Material wird von Charpy⁴⁾ (1896) eingehend beschrieben. Er unterscheidet dabei schon verschiedene Legierungsgruppen, und zwar:

1. Legierungen mit 0 bis 35% Zink, die im gegossenen Zustande aus zonigen, dendritischen Kristallen aufgebaut waren. Durch Glühen, vornehmlich nach voraufgegangener Kaltbearbeitung, wurden diese Kristalle in

sind Mischungen aus wechselnden Mengen von Cu_2Zn und CuZn_2 und die mit mehr als 67,3% Zn solche von Zink mit der Verbindung CuZn_2 .“

In einer zweiten Abhandlung⁵⁾ (1897) werden diese Anschauungen ein wenig verändert und erweitert.

Das Jahr 1897 brachte einen großen Fortschritt. Unmittelbar nacheinander veröffentlichten C. T. Heycock und F. H. Neville⁶⁾ und W. C. Roberts-Austen⁷⁾ die Ergebnisse ihrer thermischen Untersuchungen. Abb. 2 gibt den von Heycock und Neville ermittelten Teil des Erstarrungsschaubildes wieder.

Hiernach wird der Erstarrungspunkt des Zinks schon durch den kleinsten Kupferzusatz erhöht. Die Horizontale bei 423 bis 424°*) kann daher nur eine Peritektikale sein, bei deren

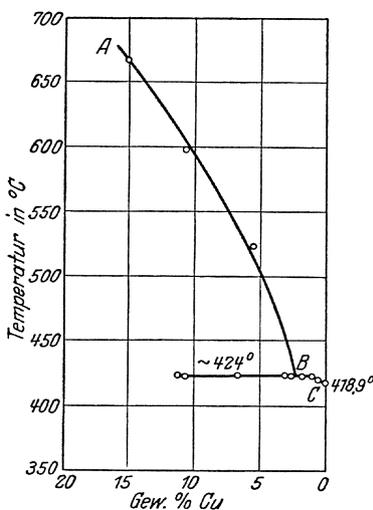


Abb. 2. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung der Kupfer-Zinklegierungen mit 15–0% Cu nach Heycock und Neville.

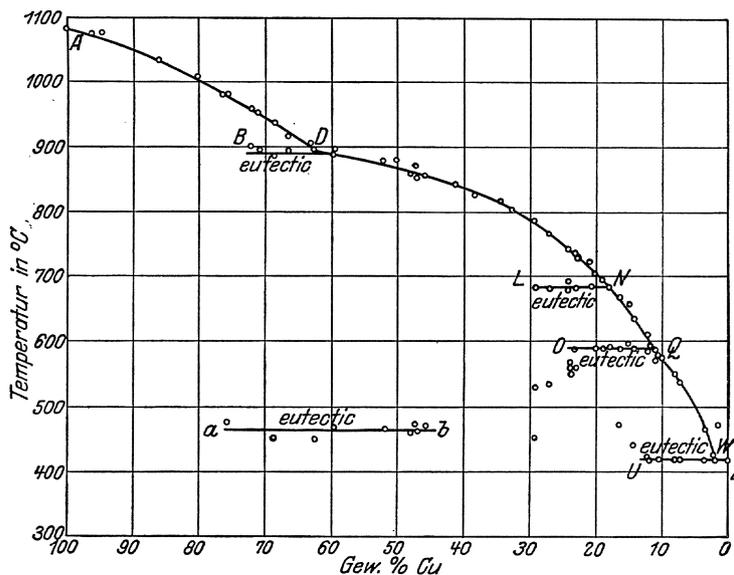


Abb. 3. Erstarrungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Roberts-Austen.

Temperatur eine längs AB primär ausgeschiedene Kristallart mit einer Schmelze von etwa 2,3% Cu (Punkt B) unter Bildung einer zinkreichen Kristallart reagiert. Über die Lage des peritektischen Punktes und den Verlauf der Löslichkeitsgrenze der zinkreichsten Kristallart sagt das Schaubild nichts aus.

Die erste vollständige Erstarrungskurve wurde von Roberts-Austen angegeben (s. Abb. 3). Nach Roberts-Austen besteht sie aus den 5 Ästen AD , DN , NQ , QW und WZ und den 4 Horizontalen BD , LN , OQ und UW , die er irrtümlich für eutektische Gerade hielt. Für eine weitere Horizontale zwischen 45 und 40% Cu findet sich in einer von ihm veröffentlichten Abkühlungskurve einer Legierung mit 41,2% Cu ein deutlicher Hinweis, dem er aber keine Beachtung geschenkt hat. Die Roberts-Austensche Erstarrungskurve ist bis auf den heutigen Tag kaum berichtigt worden; hinsichtlich der zinkreichsten Legierungen ist sie gegenüber der von Heycock und Neville gegebenen (Abb. 2) als ein kleiner Rückschritt anzusehen, da aus der von Roberts-Austen veröffentlichten Tabelle der thermischen Daten nicht eindeutig hervorgeht, daß der Erstarrungspunkt des Zinks durch Kupferzusatz unmittelbar erhöht wird.

*) Der Schmelzpunkt des Zinks wurde bei 418,93° gefunden.

Zwischen 76 und 46% Cu beobachtete Roberts-Austen weiterhin schwache thermische Effekte bei Temperaturen zwischen 473 und 450°, durch die er auf eine Eutektikale bei 465 bis 470° schloß.

Schon jetzt mag erwähnt werden, daß das Vorhandensein einer solchen Horizontalen als bald in Abrede gestellt wurde. Erst 14 Jahre später gelang der einwandfreie Nachweis ihrer Existenz. In der Folgezeit hat sich dann um die Festlegung und Deutung dieser thermischen Effekte ein Streit der Meinungen entwickelt, der noch heute nicht als abgeschlossen angesehen werden kann.

Einen vorläufigen Abschluß fanden die Untersuchungen über die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge durch die grundlegende Arbeit von E. S. Shepherd⁸⁾, die im Jahre 1904 erschien. Sein Gleichgewichtsschaubild ist in Abb. 4 wiedergegeben.

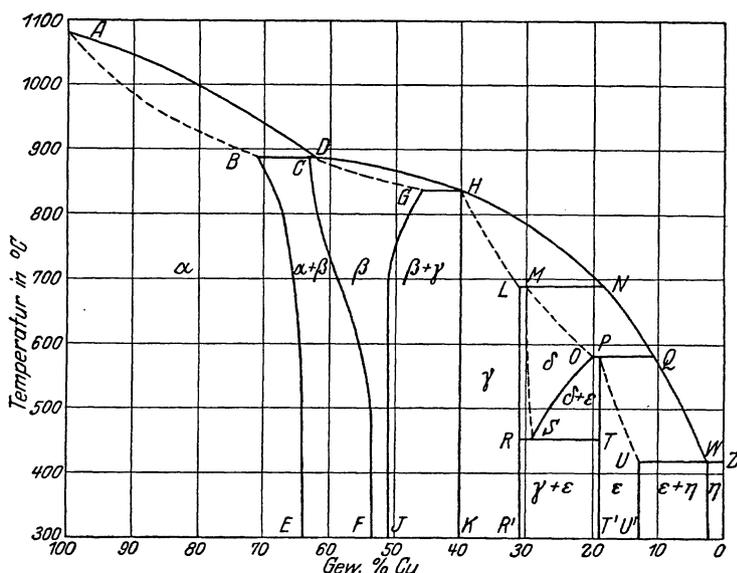


Abb. 4. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Shepherd.

Sein Gleichgewichtsschaubild ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Sieht man von Abweichungen von höchstens $\pm 10^\circ$ ab, so ist seine Kurve des Beginns der Erstarrung eine volle Bestätigung der Kurve von Roberts-Austen. Dasselbe gilt für die Temperaturen und die Ausdehnung der Peritektikalen, als welche die horizontalen Geraden *BD*, *GH*, *LN*, *OP* und *UW* erkannt wurden. Neu war der Beweis der Existenz der Peritektikalen *GH* bei 840° zwischen 45 und 40% Cu. Der große Fortschritt dieser Arbeit aber lag darin, daß Shepherd zum ersten Male die Natur der Reaktionen unter-

suchte, die sich nach beendeter Erstarrung im festen Zustande in den Legierungen abspielen.

Shepherd erkannte, daß die Temperaturen der 6 Kurvenabschnitte *AD*, *DH*, *HN*, *NQ*, *QW* und *WZ* der Abscheidung von ebenso vielen Mischkristallarten (α , β , γ , δ , ϵ und η) entsprechen. Bei den Temperaturen der Horizontalen, *BD*, *GH*, *LN*, *OQ* und *UW* setzen sich die primär ausgeschiedenen Mischkristalle der Konzentrationsbereiche dieser Horizontalen mit der jeweils übriggebliebenen kupferärmeren Schmelze unter Bildung der nächstfolgenden kupferärmeren Kristallart um, z. B. $\alpha + \text{Schmelze} \rightarrow \beta$. Beim Erhitzen erfolgt die Umsetzung in entgegengesetzter Richtung. Bei Temperaturen unterhalb der gebrochenen Soliduslinie *ABCGHLMOPUWZ* ist alles erstarrt. Im festen Zustande finden nach Shepherd in den verschiedenen Konzentrationsgebieten folgende Vorgänge statt:

Die Löslichkeit des Kupfers für Zink (α -Mischkristall) nimmt mit fallender Temperatur längs *BE* zu (*B* = 71,0% Cu, *E* = 64,0% Cu).

Das Zustandsgebiet des β -Mischkristalls wird begrenzt von den Kurven *CF* und *GJ*, längs denen bei fallender Temperatur unter Ausscheidung von α - bzw. γ -Kristallen Entmischung der β -Kristallart eintritt. *F* und *J* liegen bei 53,5 bzw. 51,0% Cu.

Die δ -Kristallart ist bei Raumtemperatur nicht existenzfähig: sie zerfällt bei 445° unter Bildung eines Eutektoids aus den gesättigten γ - und ϵ -Mischkristallen *R* und *T*.

Entgegen den sorgfältigen Messungen von Heycock und Neville liegt die Temperatur der Peritektikalen *UW* nach Shepherd bei 419°.

Die von Roberts-Austen gefundene Horizontale bei etwa 465° zwischen 76 und 46% Cu konnte Shepherd trotz zahlreicher Versuche weder thermisch noch mikroskopisch bestätigen; er schrieb sie einem experimentellen Fehler zu: „Eine Legierung mit 52% Cu ist nach dreitägigem Glühen bei 300° noch homogen, so daß sich die Kurvenzüge *DF* und *GJ*, wenigstens bis herunter zu Raumtemperatur, nicht treffen.“ Das Vorhandensein von chemischen Verbindungen wird von Shepherd verneint; er hält alle Kristallarten für feste Lösungen. Auf weitere zahlenmäßige Einzelheiten soll bei der zusammenfassenden Darstellung aller Arbeiten eingegangen werden.

Der Verlauf der Entmischungs- oder Löslichkeitskurven konnte wegen der schwachen Effekte und der Verzögerungen, die solchen Vorgängen naturgemäß anhaften, nicht thermisch ermittelt, sondern mußte durch Gefügebeobachtung von geglühten und darauf abgeschreckten Probestücken festgestellt werden. Die Kurven wurden bis herunter zu 400° verfolgt. Die Möglichkeit der genauen Festlegung dieser Kurven ist eine Frage der Abschreckgeschwindigkeit. Erfolgt das Abschrecken nicht schnell genug, so kann, wenn überdies die Entmischungsneigung groß ist, unter Umständen ein Fehler von etwa 100° auftreten. Diese Schwierigkeiten mögen ein Grund dafür gewesen sein, daß sich die

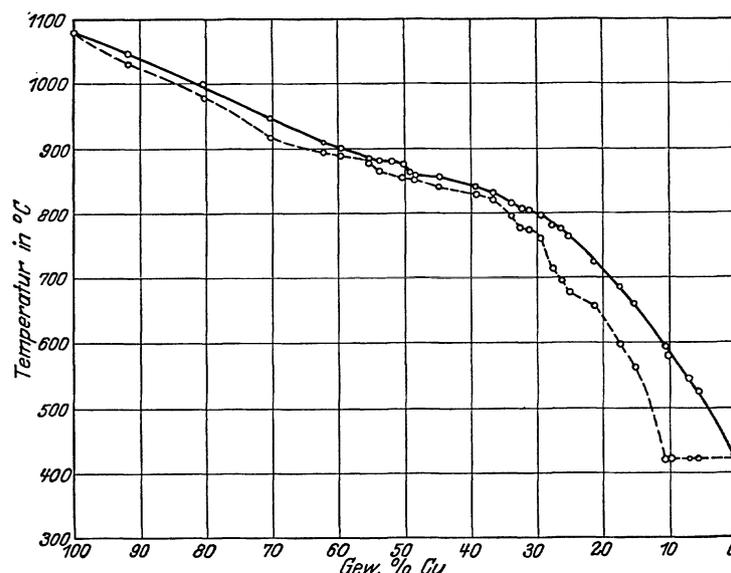


Abb. 5. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung der Kupfer-Zinklegierungen nach Sackur.

späteren Forscher fast gar nicht mit Abschreckversuchen befaßt haben. Bis in die neueste Zeit ist allgemein nach dem Schaubild von Shepherd gearbeitet worden; auch die Kombinationsschaubilder von Bornemann und Guertler (s. w. u.), die besonders in Deutschland angenommen wurden, unterscheiden sich von dem Shepherdschen Schaubild nur in wenigen Einzelheiten. Immerhin mag es wundernehmen, daß man trotz der Bedeutung der Kupfer-Zinklegierungen erst in allerneuester Zeit die Notwendigkeit erkannt hat, die Shepherdschen Angaben nachzuprüfen, die zwar im Prinzip bestätigt wurden, quantitativ jedoch von den neueren Ergebnissen abweichen.

Im Jahre 1905 veröffentlichte O. Sackur⁹⁾, ohne Kenntnis der Arbeiten von Roberts-Austen und Shepherd die Ergebnisse seiner Untersuchungen an Kupfer-Zinklegierungen. An dieser Stelle haben nur seine Bestimmungen der Erstarrungspunkte Interesse. Abb. 5 zeigt die von ihm gefundenen Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung. Da die Arbeit keine neuen Gesichtspunkte bringt, so mag die Wiedergabe des Schaubildes genügen. In Abschnitt B wird auf die Arbeit noch zurückzukommen sein.

Anläßlich einer Arbeit über den Einfluß von dritten Metallen auf die mechanischen Eigenschaften der Messinglegierungen konnte L. Guillet¹⁰⁾ (1906) die Angaben von Shepherd über das Feingefüge der binären Cu-Zn-Legierungen mit der einen Ausnahme

bestätigen, daß er die Sättigungskonzentrationen des β -Mischkristalls zu 54,75% und 50,5% Cu bestimmte.

Einen weiteren Beitrag veröffentlichte 1908 V. E. Tafel¹¹⁾, dessen Erstarrungsschaubild Abb. 6 zeigt. Wie aus dem Schaubild ersichtlich ist, hat Tafel sich vor allem auf die genaue Festlegung der liquidus-Kurve und eines Teiles der solidus-Äste beschränkt. Die Abschnitte *AB*, *CG* und *GL* der solidus-Kurve sind von ihm erstmalig angegeben worden. Die Endpunkte und die peritektischen Punkte der verschiedenen Peritektikalen bestimmte er durch Messung der Haltezeiten. Die Peritektikale bei 830 bis 840° konnte Tafel nicht bestätigen, obgleich die solidus-Kurve bei ihm in diesem Bereich ein Stück horizontal verläuft. Er gelangt so zu einer theoretisch unmöglichen Lösung, da die Löslichkeitskurve *GJ* unmittelbar in der liquidus-Kurve endet.

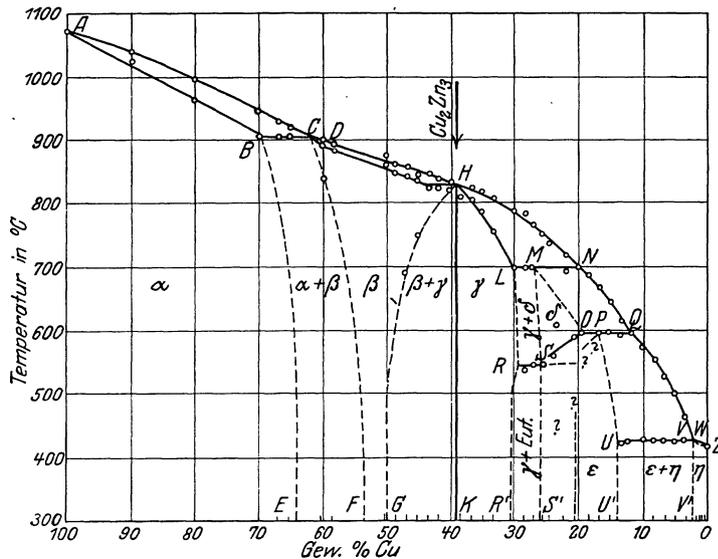


Abb. 6. Erstarrungs- und Umwandelungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Tafel.

endet. Die annähernde Richtung der beiden Löslichkeitskurven *CF* und *GJ* wurde von ihm durch einige thermische Effekte auf den Abkühlungskurven bestimmt*). Die Punkte *E* und *F* wurden der Shepherdschen Arbeit entnommen. Die Horizontale bei 460 bis 470° konnte ebenfalls nicht bestätigt werden.

Nicht ganz aufgeklärt werden die Verhältnisse zwischen 30 und 15% Cu. Auf Grund der Haltezeiten bei 700° findet er den peritektischen Punkt *M* dieser Horizontalen bei etwa 27% Cu, während Shepherd auf die Möglichkeit hinweist, daß die Linien *LR* und *MS* (vgl. Abb. 4) zusammen-

fallen. Die Dystektikale *RS*, bei deren Temperatur die Reaktion $\delta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$ erfolgt, findet Tafel bei etwa 545° (Shepherd 455°), das Maximum der Haltezeiten (Punkt *S*) bei 26% Cu. Gegenüber Shepherds Befunden bei den zinkreichsten Legierungen gelangt Tafel zu einer vollen Bestätigung der von Heycock und Neville gegebenen Verhältnisse (s. Abb. 2). Die Konzentrationen der Punkte *K*, *R'*, *T'*, *U'* und *V'* weichen nur unerheblich von den entsprechenden Punkten des Schaubildes von Shepherd ab. Hinsichtlich der Existenz von Verbindungen gehen dagegen die Meinungen von Shepherd und Tafel auseinander. Nach eingehender Würdigung des über diesen Gegenstand vorhandenen Schrifttums (s. Abschnitt B) hält Tafel den an Kupfer gesättigten γ -Mischkristall für die Verbindung Cu_2Zn_3 .

Zur Bewertung der Tafelschen Arbeit dürfte die Angabe unerläßlich sein, daß seine Reguli (30g) recht erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung zeigten. Dem in Abb. 6 wiedergegebenen Schaubild wurden daher von Tafel die aus der Ein- und Auswage berechneten Werte zugrunde gelegt, wobei die Gewichts-differenz als Zinkverlust (Abbrand) in Anrechnung gebracht wurde.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch eine Arbeit von P. Arnemann¹²⁾ (1910) erwähnt, die sich auf Legierungen bis zu 15% Cu beschränkt und eine Bestätigung der Befunde von Heycock und Neville sowie Tafel erbringt.

*) Bezüglich der damit verbundenen Unsicherheit vgl. das auf S. 5 Gesagte.

Im Jahre 1909 hat Bornemann¹⁾ es unternommen, aus den Arbeiten von Roberts-Austen, Shepherd und Tafel ein Idealgleichgewichtsschaubild aufzustellen (s. Abb. 7). Aus dem Vergleich der Abb. 3, 4 und 6 geht hervor, in welchem Grade die genannten Arbeiten im einzelnen berücksichtigt wurden.

Auch auf das von Guertler²⁾, nach kritischer Bearbeitung der älteren Arbeiten, angegebene Zustandsschaubild (Abb. 8) kann hier nicht näher eingegangen werden. Die von beiden Verfassern offengelassenen Fragen sind in den Schaubildern 7 und 8 gestrichelt gezeichnet. Sie unterscheiden sich in der Hauptsache hinsichtlich der Legierungen mit 30 bis 20% Cu. Während Bornemann die Dystektikale ($\delta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$) mit Shepherd bei 455° annahm und auf diese Verhältnisse das von Tafel gefundene Zustandsgebiet ($\gamma + \delta$) übertrug, entschloß sich Guertler für die von Tafel angegebene Lage der Gleichgewichtslinien in diesem Gebiet. Erwähnt mag noch werden, daß Guertler einer Umwandlung des Zinks bei etwa 360° in seinem Schaubild (s. Abb. 8) Rechnung trägt. Hierauf wird unter A, I, b, Abschnitt 19 noch zurückgekommen.

Schien es, als hätten die Arbeiten über die Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen durch die kritische Bearbeitung von Bornemann und Guertler einen vorläufigen Abschluß gefunden, so trat doch bald ein neues Problem in den Vordergrund des Interesses und gab den Anstoß zu einer großen Anzahl von fruchtbaren Arbeiten.

Es gelang nämlich H. C. H. Carpenter und C. A. Edwards¹³⁾ im Jahre 1911 durch sorgfältig aufgenommene Erhitzungs- und Abkühlungskurven zu beweisen, daß die von Roberts-Austen zuerst festgestellte, von den späteren Bearbeitern jedoch bestrittene Reaktion

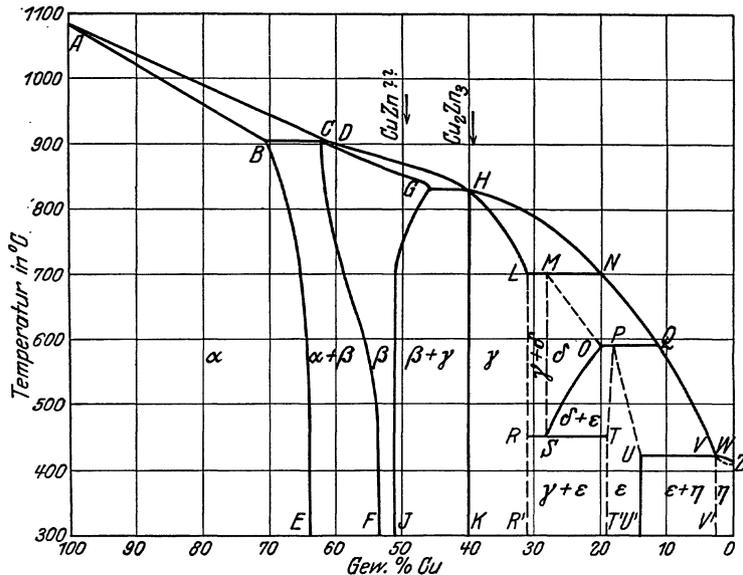


Abb. 7. Kombiniertes Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Bornemann.

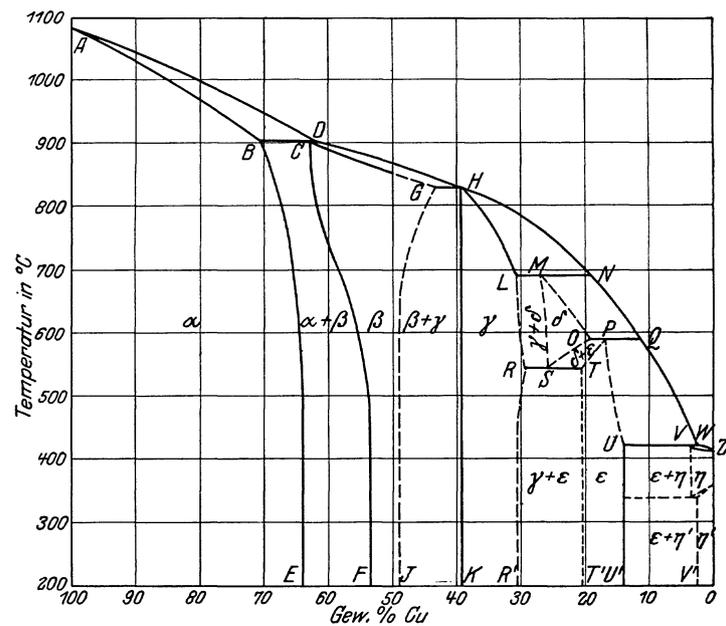


Abb. 8. Kombiniertes Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Guertler.

bei 460 bis 470° (s. Abb. 3: Horizontale *ab*) tatsächlich stattfindet. Sie stellten weiterhin fest, daß die Wärmetönungen, die sowohl beim Erhitzen als beim Erkalten auftraten, nur auf die Legierungen beschränkt blieben, die die β -Kristallart enthielten, während Roberts-Austen auch auf den Abkühlungskurven einiger Legierungen des α -Gebietes (62,6% Cu: 450°; 68,6% Cu: 450°; 75,4% Cu: 473°) schwache thermische Effekte gefunden zu haben glaubte.

Carpenter und Edwards schrieben diese Wärmetönung beim Erkalten dem Zerfall des β -Mischkristalles in ein Eutektoid ($\alpha + \gamma$) zu. Das Schaubild von Shepherd wurde daher von ihnen in der in Abb. 9 angegebenen Weise geändert.

Den eutektoiden Punkt *X*, bei dem sich die Kurvenzüge *CF* und *GJ* (s. Abb. 9) bei 470° schneiden, nahmen sie bei 52,25% Cu, der Mitte des Shepherdschen β -Zustandfeldes bei dieser Temperatur, an.

Die Kritik, welche die Erklärung von Carpenter-Edwards hervorrief, veranlaßte Car-

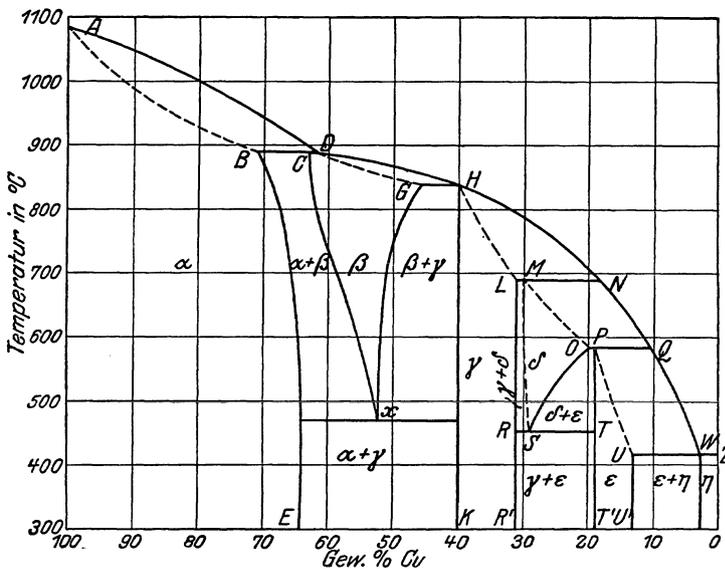


Abb. 9. Erstarrungs- und Umwandelungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Carpenter und Edwards.

penter¹⁴⁻¹⁶) zu weiteren drei Arbeiten über den gleichen Gegenstand, die kurz nacheinander erschienen. Wenn es ihm auch, wie wir sehen werden (Abschnitt A, II, a), nicht gelang, einen einwandfreien Beweis für einen solchen Zerfall zu erbringen, so konnten die von ihm veröffentlichten Photographien des Feingefüges von lange unterhalb 460° geblühten Probestücken doch so überzeugend wirken, daß seine Deutung bald darauf fast allgemein anerkannt wurde.

Neben dem Zustandsschaubild von Carpenter sind seit jener Zeit in einigen Arbeiten und Büchern Diagramme wieder-

gegeben, in denen außer dem von Carpenter gezeichneten Verlauf der Kurven *CX* und *GX* (Abb. 9) auch die von Shepherd festgestellten Löslichkeitskurven *CF* und *GJ* gestrichelt gezeichnet sind. Eine solche Wiedergabe erscheint berechtigt, weil der Zerfall des β -Mischkristalls, wie ihn Carpenter gezeigt haben will, wenn überhaupt, so erst durch äußerst langes Glühen bei 445° erzwungen werden konnte, so daß die β -Kristallart unterhalb 470° für praktische Zwecke auch weiterhin als homogen angesehen werden durfte.

Durch die Wiederentdeckung des thermischen Effektes bei 460 bis 470° gelangte die Konstitutionsforschung der Kupfer-Zinklegierungen in ein neues Entwicklungsstadium. Die große Zahl der Arbeiten, die sich daran anschlossen, macht es notwendig, die Umwandlung im β -Mischkristall in einem besonderen Abschnitt (A, II, a) zu behandeln. In diesem Abschnitt sollen auch die Carpenterschen Arbeiten ausführlich besprochen werden. Es mag an dieser Stelle nur der Hinweis genügen, daß die Deutung der Wärmetönung bei 460—470° durch Carpenter und Edwards in neuerer Zeit fast allgemein wieder fallengelassen wurde. In den folgenden Ausführungen werden wir kurz von der „Umwandlung im β -Mischkristall“ sprechen.

1914 erschien eine Arbeit von N. Parravano¹⁷⁾, die sich in erster Linie mit der Festlegung der Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation auf thermischem Wege unter Anwendung von 100 g-Schmelzen beschäftigt. Das Schaubild ist in Abb. 10 wiedergegeben. Die Kurven des Endes der Erstarrung der α -, β - und γ -Mischkristalle stimmen mit denen von Tafel angegebenen recht gut überein. Der Erstreckungsbereich der verschiedenen Horizontalen wurde lediglich mit Hilfe der Haltezeiten bestimmt; er weicht daher naturgemäß von den Bestimmungen Shepherds und Tafels ein wenig ab. In Übereinstimmung mit Tafel und im Gegensatz zu Shepherd fand Parravano die Dystektikale RST (Abb. 10) bei 545° . Die Löslichkeitskurven der verschiedenen Kristallarten wurden von ihm nicht ermittelt. Hinsichtlich der Reaktion im β -Mischkristall, für die er einige thermische Belege fand, schloß er sich der Deutung von Carpenter-Edwards an (Einzelheiten sind dem Schaubild zu entnehmen).

Im folgenden Jahre veröffentlichte W. Broniewski¹⁸⁾ eine Arbeit, in der die thermischen und mikrographischen Ergebnisse von Charpy, Roberts-Austen, Shepherd und Tafel und die Befunde anderer Untersuchungsmethoden (Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, der thermoelektrischen Kraft, der elektromotorischen Kraft, der Wärmeleitfähigkeit, des spezifischen Volumens, des Ausdehnungskoeffizienten und der Bildungswärme) besprochen und miteinander verglichen werden. In der irrigen Ansicht, daß sich die von ihm angenommenen Verbindungen CuZn (49,3% Cu), CuZn_2 (32,7% Cu) und CuZn_6 (14,0% Cu) unmittelbar aus der Schmelze ausscheiden und daher bei konstanter Temperatur erstarren müßten, kommt Broniewski zu einer anderen Auslegung der thermischen Ergebnisse Tafels (vgl. Abb. 11).

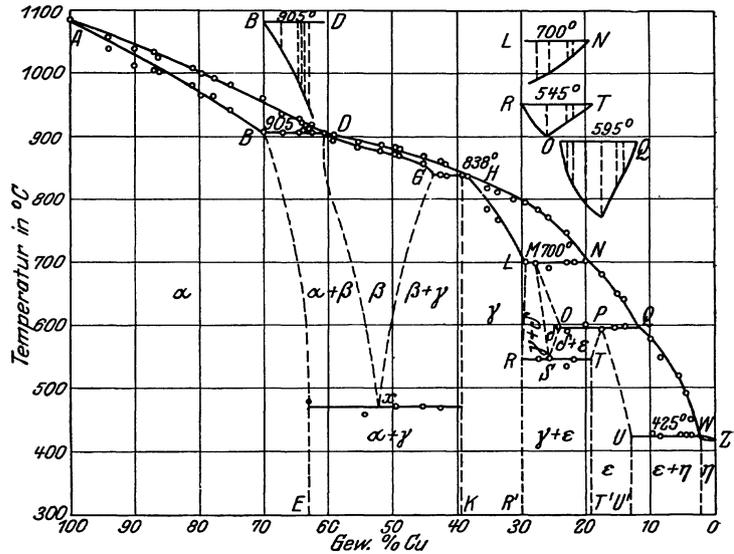


Abb. 10. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Parravano.

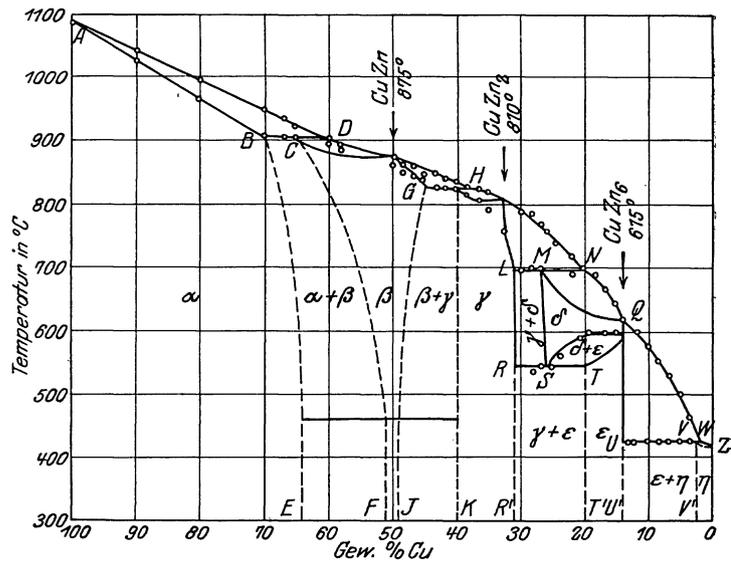


Abb. 11. Kombiniertes Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Broniewski.

Aus dem von Broniewski veröffentlichten Schaubild geht nicht hervor, wie er sich die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge im Konzentrationsbereich von 10—20% Cu vorstellt. Die Gleichgewichtskurven sind von ihm so breit gezeichnet, daß sie alle in dem Punkte *Q* zusammenzutreffen scheinen; die thermischen Effekte bei 590° führt er auf eine polymorphe Umwandlung der Verbindung CuZn_6 zurück. In Wirklichkeit ist keine dieser beiden Deutungen aufrechtzuerhalten, da sie der theoretischen Grundlage entbehren. Auch die Auslegung der thermischen Daten hinsichtlich der Verbindung CuZn_2 erscheint gewaltsam und unberechtigt. Die Reaktion bei 460° im Konzentrationsgebiet von 64—40% Cu hält Broniewski für eine Umwandlung der Verbindung CuZn .

Auf Grund einer eingehenden Untersuchung über die Messinglegierungen mit 71—50% Cu haben C. H. Mathewson und P. Davidson¹⁹⁾ und ihre Mitarbeiter Änderungen quantitativer

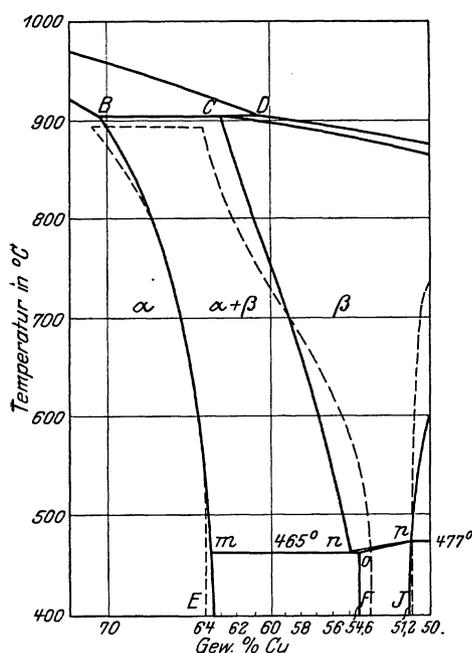


Abb. 12. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 70—50% Cu nach Mathewson-Davidson. ----- Kurven von Shepherd.

Art in jenem Teil des Zustandsschaubildes angebracht (vgl. Abb. 12). Mathewson-Davidson untersuchten die Entmischungs- und Lösungsvorgänge, die in den Legierungen des genannten Konzentrationsbereiches stattfinden, sowohl mikrographisch, als auch hinsichtlich ihrer Einwirkung auf die mechanischen Eigenschaften. Sie gelangten dabei zu einer Abänderung der von Shepherd angegebenen $\alpha(\alpha + \beta)$ - und $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurven.

Drähte von etwa 1,5 mm Durchmesser mit 70, 67, 65 und 64% Cu wurden bei Temperaturen zwischen 920° und 600° in Abständen von 10° gegläht, möglichst schnell in Wasser von 15° abgeschreckt und dann mikroskopisch untersucht. Die Drähte wurden vor und nach der Wärmebehandlung analysiert. Für Temperaturen bis abwärts zu etwa 700° erwies sich eine Glühdauer von 10—20 Minuten als ausreichend, um die β -Kristalle in den Legierungen, die ursprünglich alle aus der α -Kristallart bestanden, zur Ausscheidung zu bringen (vgl. Abb. 12).

Durch Abschreckversuche wurde der Punkt *B* bei 70,5% Cu, die peritektische Temperatur bei 905° gefunden. In einer zweiten Versuchsreihe wurden von den Mitarbeitern Crampton und Pilling die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve von 800° abwärts und einige Punkte der $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve bestimmt. Die Glühdauer betrug hier für Temperaturen zwischen 600° und 500° 5 bis 15 Tage. Oberhalb 800° wurde für die $\beta(\alpha + \beta)$ -Kurve der Punkt bei 880° durch sorgfältige Bestimmung der Flächenanteile von α und β in einer Legierung mit 65,3% Cu gefunden. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung und der Punkt *D* (60,5% Cu) wurden der Arbeit von Parravano entnommen. Die Festlegung des Punktes *C* bei 62,8% Cu geschah durch Extrapolation des von Crampton gefundenen Teiles der $\beta(\alpha + \beta)$ -Kurve über 800° hinaus. Die Gleichgewichtskurven für Temperaturen unterhalb 500° wurden nach sorgfältigen thermischen Bestimmungen (Hatch) und mikroskopischer Untersuchung nach 74tägigem Glühen bei 445° gezeichnet*) (vgl. Abb. 12). Die Sättigungs-

*) Auf die Deutung der Umwandlung im β -Mischkristall wird im Abschnitt A, II, zurückgekommen werden.

konzentrationen der α - und β -Kristallarten bei 400° (Punkte E , F und J) liegen bei 63,5; 54,5 und 51,2% Cu*).

Die Verfasser untersuchten außerdem an Legierungen mit 70, 67 und 65% Cu den Einfluß der Zeit auf die Ausscheidung der β -Kristallart und auf die Lösung der β -Kristalle beim Wiedererhitzen der Legierungen, sowie den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit von hohen Temperaturen auf das Feingefüge.

Im Jahre 1921 lieferten J. L. Haughton und K. E. Bingham²⁰⁾ einen wertvollen Beitrag. Sie bestimmten die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung für Legierungen von 0–10% Cu und den Verlauf der Sättigungskurve des η -Mischkristalls. Das in Abb. 13 dargestellte Schaubild ist auf Grund von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, Widerstands-Temperaturkurven und der mikroskopischen Prüfung von gegliihten und abgeschreckten Probestücken gezeichnet. Die liquidus-Kurve stimmt gut mit der von Tafel überein; die Temperatur der peritektischen Reaktion $\epsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$ wurde bei 426° gefunden. Der genaue Verlauf der solidus-Kurve zwischen 0 und 2% Cu ist durch Abschrecken von Proben mit 0,26; 0,95; 1,30 und 1,8% Cu bei Temperaturen, die sich um 1° unterschieden, gewährleistet und durch eine Widerstands-Temperaturkurve einer Legierung mit 1% Cu bestätigt.

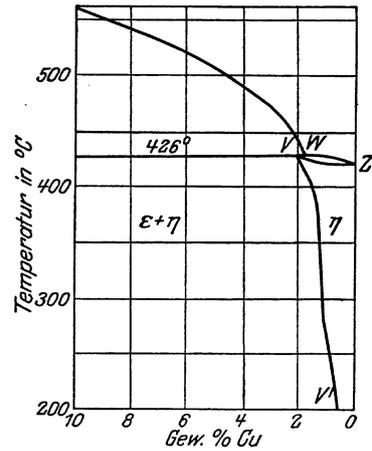


Abb. 13. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 10–0% Cu nach Haughton und Bingham.

Die Sättigungskonzentration des η -Mischkristalls bei 426° (peritektischer Punkt V) liegt bei 2,1% Cu, die Änderung der Löslichkeit mit sinkender Temperatur geht aus dem Schaubild hervor.

Einen weiteren wichtigen Beitrag brachte eine Arbeit von H. Imai²¹⁾, die im Jahre 1922 erschien. Zum Unterschied von allen früheren Forschern benutzte Imai die in Japan häufig bei Konstitutionsuntersuchungen angewandte Methode der Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur. Das in Abb. 14 dargestellte Zustandsschaubild ist somit eine wertvolle Bestätigung der mit Hilfe der thermischen Analyse gefundenen Schaubilder.

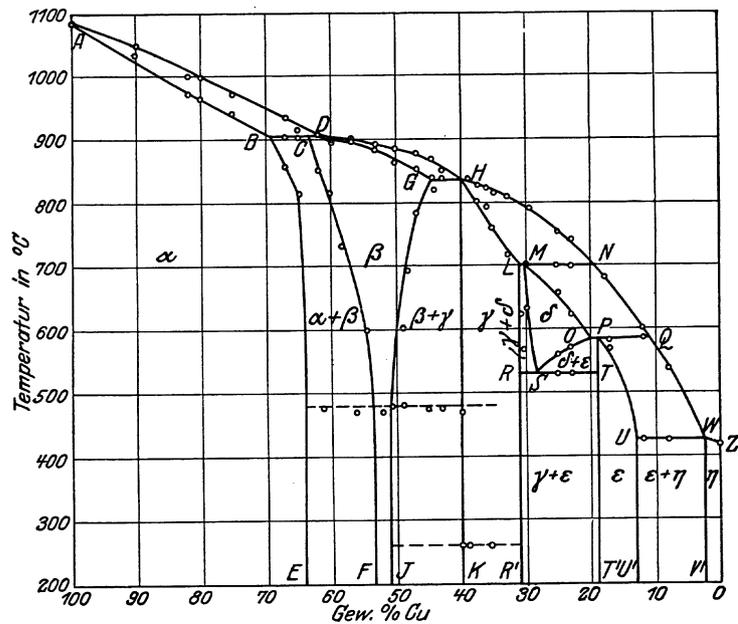


Abb. 14. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Imai.

Hinsichtlich der Ausdehnung der peritektischen Horizontalen und des Verlaufes der meisten Grenzkurven ist das Schaubild jedoch nicht quantitativ auszuwerten, da die Punkte von nur

*) Von Mathewson-Davidson wird bemerkt, daß die Bestimmung des unteren Teiles der α -Grenze und des Punktes E keine endgültige sein könne.

25 Schmelzen bestimmt und mikroskopische Untersuchungen nicht angestellt wurden. Die Sättigungsgrenzen bei Zimmertemperatur sind dem Schaubild von Shepherd entnommen. Die $\alpha(\alpha + \beta)$ -, $\beta(\alpha + \beta)$ - und $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurven wurden durch einige Punkte annähernd festgelegt. Zu ihrer Bewertung dürfte die Angabe notwendig sein, daß trotz des geringen Wärmeflusses von 4–5° pro Minute die Knicke auf den Widerstands-Temperaturkurven, die dem Lösungs- bzw. Ausscheidungsvorgang entsprechen, zwischen Erhitzung und Abkühlung 25–40° auseinander lagen. Die Mittelwerte dieser Temperaturen sind in die Abb. 14 und 16 eingetragen.

Außer der Umwandlung in der β -Kristallart, die Imai thermisch und mit Hilfe der Widerstandsmessungen bestätigen konnte, stellte er eine Umwandlung der γ -Kristallart bei 260° fest, die seiner Meinung nach von ähnlicher Natur ist wie diejenige des β -Mischkristalls. (Näheres s.

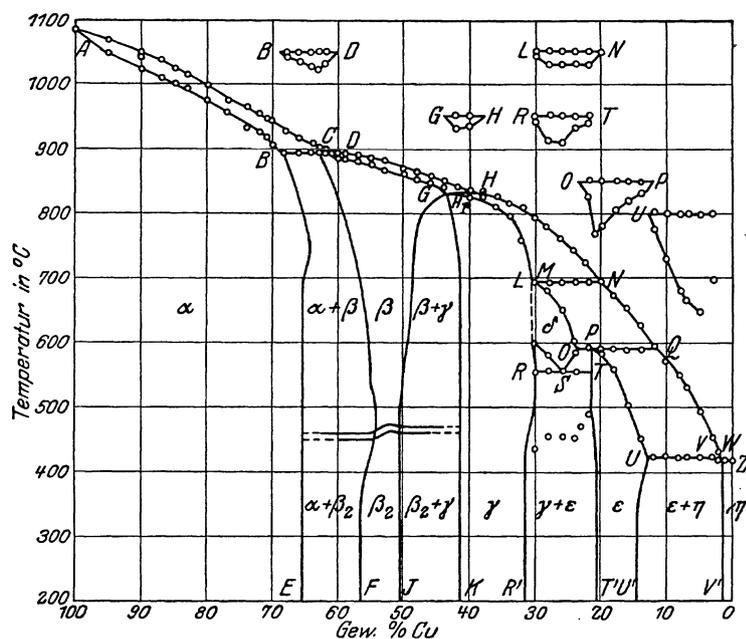


Abb. 15. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Jitsuka.

unter A, II, b). Die von Imai gezeichnete Umwandlungshorizontale bei 480° erstreckt sich möglicherweise in das γ -Feld hinein.

Eine im gleichen Jahre von T. Matsuda²²⁾ erschienene Arbeit über die Umwandlung im β -Mischkristall und über die Konstitution der Legierungen mit 70–30% Cu mag hier noch erwähnt werden. Da die von ihm auf Grund der mikroskopischen Prüfung gezeichneten Grenzkurven der α -, β - und γ -Zustandsfelder nicht wesentliche Abweichungen bringen, kann auf die Wiedergabe seines Schaubildes verzichtet werden. (Näheres s. unter A, II.)

In einer weiteren japanischen Arbeit jüngsten Datums veröffentlichte D. Jitsuka²³⁾ (1925) die Ergebnisse seiner umfangreichen thermischen und mikroskopischen Untersuchungen. Wie aus seinem Zustandsschaubild (Abb. 15) ersichtlich ist, unterscheidet es sich nicht grundsätzlich von denjenigen der früheren Autoren, weicht aber in manchen Einzelheiten recht erheblich davon ab.

Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung und die horizontalen Gleichgewichtskurven wurden durch eine große Anzahl von Abkühlungskurven ermittelt und dabei die Dauer der Kristallisation zur Deutung herangezogen. Da die Analyse der Legierungen gegenüber der Einwage im Mittel nur einen Zinkverlust von 0,2–0,5% ergab, wurden die aus Ein- und Rückwage berechneten Gehalte zugrunde gelegt und die Analyseergebnisse nicht berücksichtigt.

Die Grenzkurven der verschiedenen Zustandsfelder wurden durch die Beobachtung des Feingefüges einer sehr großen Anzahl von abgeschreckten Probestücken festgelegt. Die Kurven des Endes der Erstarrung und die Ausdehnung der Horizontalen wurden auf die gleiche Weise ermittelt und dadurch die Ergebnisse der thermischen Analyse berichtigt. Über die Art und Dauer der Wärmebehandlung werden jedoch keinerlei Aussagen gemacht.

Es liegt auf der Hand, daß durch diese Tatsache und den Umstand, daß die Analyseergebnisse nicht in Rechnung gestellt wurden, der Wert der Arbeit beeinträchtigt wird. Man darf daher der Vermutung Ausdruck geben, daß die von den Ergebnissen der früheren Autoren stark abweichenden Befunde durch ungenügendes Glühen oder zu wenig schroffes Abschrecken verursacht sind, und daß trotz der großen Zahl der untersuchten Legierungen, die sich zum Teil nur um 1% Cu voneinander unterscheiden, die gefundenen Grenzkonzentrationen der einzelnen Zustandsfelder von den tatsächlichen Verhältnissen abweichen.

Als Bestätigung der oben ausgesprochenen Vermutung von einer ungenügenden Wärmebehandlung darf vielleicht die Tatsache angesehen werden, daß Jitsuka die Sättigungsgrenze des α -Mischkristallgebietes bei 65,5% Cu fand. Bei allen anderen Autoren liegt sie jedoch bei geringeren Kupfergehalten. Auf andere Einzelheiten wird in der Zusammenfassung zurückgekommen werden.

In neuester Zeit ist die quantitative Seite der Konstitutionsforschung der Kupfer-Zinklegierungen durch eine Reihe weiterer, sehr sorgfältiger Arbeiten wesentlich gefördert worden, die, da sie sich überdies zum Teil gegenseitig bestätigen, den Anspruch machen können, die endgültige Lösung einiger bisher noch offener Fragen gebracht zu haben.

So beschäftigt sich eine Arbeit von R. Genders und G. L. Bailey²⁴⁾ (1925) mit der Nachprüfung der von Shepherd und Mathewson-Davidson gegebenen Sättigungsgrenze des α -Mischkristalls. Weil die Arbeit eigene, neue Wege geht, und außerdem ihr Ergebnis hohe technische Bedeutung hat, erscheint es angebracht, näher auf sie einzugehen.

Aus Elektrolytkupfer (99,977% Cu) und reinem Zink (99,952%) wurden 8 Stäbe der verlangten Zusammensetzung, um 1% Cu abnehmend, von etwa $229 \times 51 \times 25$ mm Abmessung, durch Gießen in eine eiserne Form hergestellt und darauf etwa $305 \times 58 \times 15$ mm kalt heruntergearbeitet. Der Kupfergehalt wurde an beiden Enden mehrmals bestimmt. Um die durch Verdampfung von Zink möglicherweise eintretende Konzentrationsverschiebung an der Oberfläche des Probestückes auszuschalten, wurde die mikroskopische Prüfung nach der Wärmebehandlung auf einer Ebene durchgeführt, die wenigstens 2,5 mm unterhalb der Oberfläche lag. Die zylindrischen Probestücke waren 6,4 mm lang und hatten einen Durchmesser von 12,7 mm.

Entgegen der allgemeinen Praxis, den Gleichgewichtszustand für Temperaturen um 400° bis 500° wegen der mangelnden Diffusion bei diesen Temperaturen durch oft mehrere Monate dauernde Glühungen zu erzwingen, haben Genders-Bailey eine neue Methode benutzt, die zum ersten Male von V. O. Homerberg und R. S. Williams²⁵⁾ (1924) gelegentlich einer Untersuchung über die Wirkung von fein verteilten α -Kristallen auf die mechanischen Eigenschaften von 60:40 Messing angewandt worden war. Nach dieser Methode wurde der Gleichgewichtszustand aus dem unstabilsten Zustand schnell und sicher erreicht. Die Durchführung geschah wie folgt:

Legierungen mit weniger als 62% Cu, die noch β -Kristalle enthielten, wurden 45 Minuten auf 820° erhitzt und von dieser Temperatur möglichst schroff (in ein Eis-Seewassergemisch von ca. — 8°) abgeschreckt. Das Feingefüge bestand dann ausschließlich aus der β -Kristallart oder zeigte feine Säume von α an den Ecken der β -Kristallite. Nach nur einstündigem Anlassen bei 450° und darauffolgendem Abschrecken einer Legierung mit 61,1% Cu bestand das Gefüge ausschließlich aus der α -Kristallart. In den kupferärmeren Legierungen schied sich beim Anlassen auf 400—450° die α -Kristallart in sehr feiner Form aus. In einer Legierung mit 60,5% Cu blieben z. B. nach der gleichen Wärmebehandlung 6 Flächenprozent an β -Kristallart ungelöst; durch einwöchentliches Glühen bei 450° wurde keine Mengenänderung erzielt. Es konnte

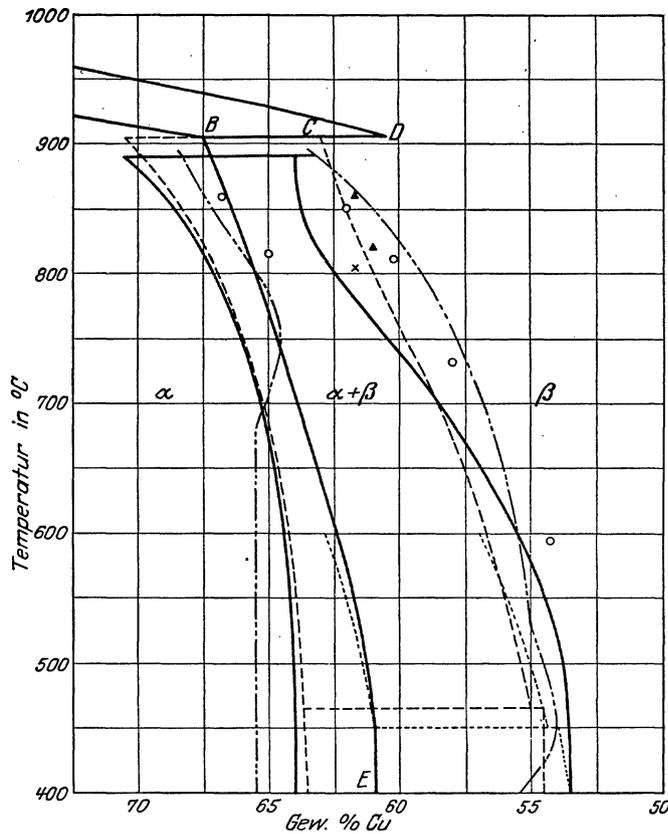


Abb. 16. Die von den verschiedenen Forschern ermittelten $\alpha(\alpha + \beta)$ - und $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurven.

Zeichenerklärung: Kurve B—E Genders-Bailey, ——— Shepherd, ——— Mathewson-Davidson, - - - - - Jitsuka, Gayler, $\odot \odot$ Imai, \blacktriangle homogenes Gefüge, \times heterogenes Gefüge nach Genders-Bailey.

Tabelle 1.

Cu-Gehalt %		Abschrecktemperatur ° C	Feingefüge
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung		
61,1	61,1	473	α
61,1	61,1	492	Spuren von β
62,0	62,0	563	α
62,0	62,1	580	Spuren von β
63,2	63,1	625	α
63,2	63,1	645	Spuren von β
64,0	64,0	703	α
64,0	64,0	724	Spuren von β
65,2	65,2	772	α
65,2	65,2	792	Spuren von β
67,7	67,7	900	α
67,7	67,7	912	Spuren von β (aus der Schmelze gebildet)

weiterhin gezeigt werden, daß ein Anwachsen der Löslichkeit unterhalb 450° nur außerordentlich klein sein kann, da durch Anlassen der Legierung mit 60,5% Cu bei 400° (45 Stunden lang) die Struktur mit derjenigen des bei 450° behandelten Stückes identisch war, und nach einer Glühdauer von vier Tagen keine Änderung festgestellt wurde. Um zu bestimmen, ob die Löslichkeit unterhalb 450° abnimmt, wurde ein Stück der Legierung mit 61,1% Cu nach dem Anlassen bei 450°, nach welchem es ausschließlich aus dem α -Mischkristall bestand, von 450° auf 300° äußerst langsam (2° pro Stunde) abgekühlt. Das Feingefüge bestand auch hier nur aus α -Kristallen.

Zwischen 450° und 905° wurde die Grenzkurve des α -Feldes durch folgende Wärmebehandlung bestimmt. Die Proben wurden langsam auf 50° unterhalb der Abschrecktemperatur erhitzt, 2 Stunden geglüht, dann bis zur Abschrecktemperatur langsam weitererhitzt und nach 1/2-stündiger Glühung in einem Eis-Seewassergemisch abgeschreckt. Das Abschrecken geschah in Zwischenräumen von 20°. Tabelle 1 zeigt die Versuchsergebnisse, nach denen die in Abb. 16 wiedergegebene Kurve gezeichnet wurde.

Die Sättigungskonzentration der α -Mischkristalle bei 400° bis herunter zu Zimmertemperatur ist hiernach bei 61% Cu anzunehmen. Damit war der experimentelle Beweis dafür erbracht, was bereits vorher von anderer Seite vermutet oder, ohne Bestimmung der ganzen Kurve, gefunden worden war.

So hatten z. B. J. E. Stead und H. G. A. Stedman²⁶⁾ (1914) bereits festgestellt, daß in einem Muntzmetall mit 60,43% Cu, 39,21% Zn, 0,33% Pb

nach 3 Monate langem Glühen bei 430° der größte Teil der β -Kristallart verschwunden war, so daß anzunehmen war, daß die Sättigungsgrenze bei geringerem Kupfergehalt liegen müsse als bis dahin angenommen war. O. W. Ellis²⁷⁾ (1924) fand, daß eine Legierung mit 61,1% Cu nach „langem“ Glühen bei 400° nur aus α -Kristallen bestand. In einem Beitrag zur Arbeit von Genders-Bailey finden sich neuere Angaben von O. W. Ellis und M. A. Haughton²⁸⁾, die eine Bestätigung hierfür sind (vgl. Tabelle 2).

Die Ergebnisse dieser Beobachtungen und derjenigen von Mathewson-Davidson führten Ellis-Haughton zur Konstruktion des in Abb. 17 wiedergegebenen Schaubildes. Die $\alpha(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve weicht nur insoweit von der von Genders-Bailey gezeichneten ab, als sie oberhalb 550° eine gerade Linie ist.

Die Ergebnisse der Genders-Baileyschen Versuche haben einen hohen Sicherheitsgrad, da die Forscher

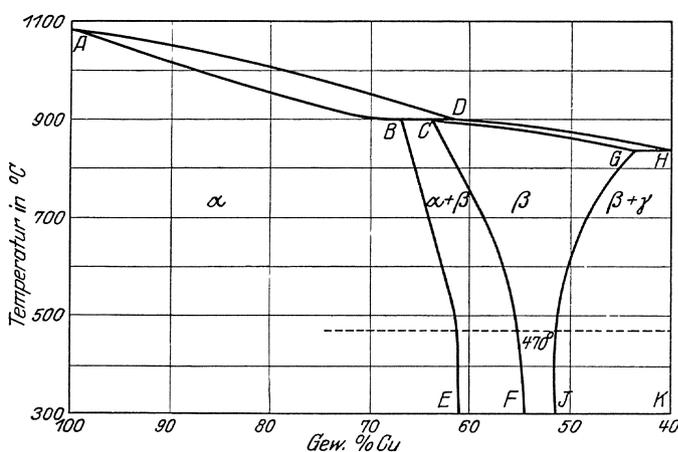


Abb. 17. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 100–40% Cu nach Ellis-Haughton.

Tabelle 2.

Cu-Gehalt %	Feingefüge nach dreiwöchentlichem Glühen und darauffolgendem Abschrecken		
	bei 450°	bei 500°	bei 550°
61,8	α	α	$\alpha + \beta$
60,8*)	α	α	$\alpha + \beta$
59,9	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
59,1	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
57,7	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha$
55,8	$\beta + \alpha$ (Spur)	β	β

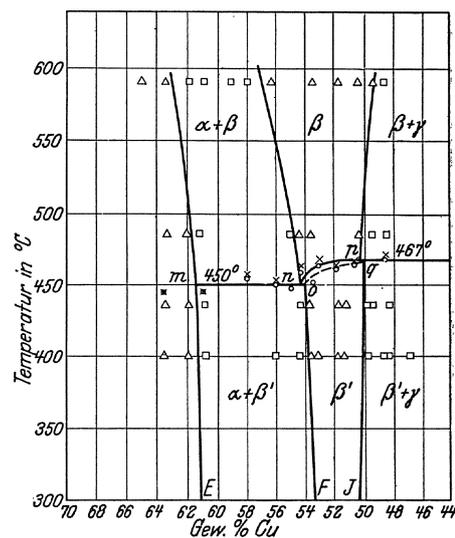


Abb. 18. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 65–45% Cu nach Marie L.V. Gayler.

Zeichenerklärung:
 × Erhitzungskurve, ○ Abkühlungskurve,
 △ homogenes Gefüge, □ heterogenes Gefüge.

unter möglicher Ausschaltung aller Fehlerquellen gearbeitet haben. Überdies sind sie zum Teil durch die Untersuchungen von Ellis-Haughton und durch eine weitere Arbeit von Marie L. V. Gayler²⁹⁾ (1925) weitgehend bestätigt worden.

Die Arbeit von Gayler beschränkt sich auf die genaue Festlegung des Teiles zwischen 65 und 45% Cu (s. Abb. 18). Die in geschlossenen Glasröhren befindlichen Proben wurden 4 Wochen bei 544° und anschließend 12 Stunden bei 590° geglüht und dann abgeschreckt. Andere Proben wurden nach dieser Wärmebehandlung langsam (mehrere Tage lang) auf 484°, 435° bzw. 400° abgekühlt und bei diesen Temperaturen in Wasser abgeschreckt. Die Ergebnisse sind in Abb. 18 niedergelegt. Aus der von Gayler³⁰⁾ gegebenen Gegenüberstellung (s. Tabelle 3) und der

*) Diese Legierung enthielt etwas Blei.

Abb. 16 erhellt, daß die Übereinstimmung mit Genders-Baileys Sättigungsgrenze eine sehr gute ist; eine Tatsache, die um so höher gewertet werden muß, als Genders-Bailey und Gayler auf verschiedenem Wege zu demselben Ergebnis gelangt sind.

Tabelle 3.

Sättigungsgrenze des α -Mischkristall-Gebietes		
bei °C	nach Genders-Bailey	nach Gayler
600	62,5% Cu	62,9% Cu
500	61,3% Cu	61,8% Cu
470	61,1% Cu	61,4% Cu
450—400	61,0% Cu	61,1% Cu

Hinsichtlich der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve bis 600° stehen die Untersuchungen von Gayler in guter Übereinstimmung mit denen von Mathewson-Davidson (vgl. Abb. 16). Auf die Bedeutung der Arbeit für die Umwandlung im β -Mischkristall wird noch zurückzukommen sein (A, II, a).

Außer den aufgeführten Arbeiten

finden sich noch zahlreiche Einzelangaben hier und da in Abhandlungen verstreut, die in der Zusammenfassung Berücksichtigung finden sollen.

Der geschichtliche Überblick über die Entwicklung des Zustandsschaubildes dürfte gezeigt haben, daß grundlegende Meinungsverschiedenheiten hinsichtlich der Existenzgebiete der Kristallarten nicht bestehen. Die Abweichungen quantitativer Art sind jedoch zum Teil erheblich.

b) Kritische Zusammenfassung der einzelnen Ergebnisse.

Um zu entscheiden, welche von den verschiedenen Ergebnissen der einzelnen Forscher den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommen dürften, sollen im folgenden die ermittelten Gleichgewichtskurven einzeln unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt besprochen werden. Dabei ist ausschlaggebend, daß für die technisch wichtigen Legierungen mit 100—50 und 10 bis 0% Cu größte Sicherheit zu erstreben ist, während für die Legierungen mit 50—10% Cu eine Genauigkeit von etwa 0,5% Cu und $\pm 10^\circ$ als ausreichend gelten soll (vgl. das Kombinationsschaubild Abb. 23).

1. Die Peritektikale BCD ($\alpha + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \beta$).

Da der Verlauf der Kurven AD und AB des Beginns und des Endes der Erstarrung der α -Mischkristalle im wesentlichen von der Lage und Ausdehnung der Peritektikalen BCD abhängt, so soll diese letztere Gleichgewichtslinie zunächst behandelt werden.

In der Tabelle 4 sind die Daten der verschiedenen Verfasser über die Temperatur und den Erstreckungsbereich der Peritektikalen BCD einander gegenübergestellt. Die in Klammern eingeschlossenen Werte sind von den betreffenden Forschern nicht selbst ermittelt, sondern übernommen worden.

Tabelle 4.

Verfasser	Temperatur der Reaktion $\alpha + \text{Schm.} \rightleftharpoons \beta$ °C	Konzentration der Punkte		
		B % Cu	C % Cu	D % Cu
Roberts-Austen	ca. 893	ca. 73,2	—	ca. 62,0
Shepherd	890	70,5	64,0	63,0
Tafel	906	69,5	62,0	61,5
Parravano	905	70,2	—	60,5
Mathewson u. Davidson .	905	70,5	62,8	(60,5)
Imai	905	69,0	ca. 63,5	62,0
Jitsuka	893	68,5	63,0	60,0
Genders u. Bailey	906	67,5	(62,8)	(60,5)

Wie aus der Zusammenstellung (Tabelle 4) hervorgeht, wird man bei der Annahme von 905° als peritektische Temperatur der Wahrscheinlichkeit am nächsten kommen. Diese Temperatur stützt sich nicht nur auf die rein thermischen Bestimmungen von Tafel und Parravano und die Messungen des elektrischen Widerstandes von Imai, sondern auch auf die mikroskopischen Untersuchungen von Mathewson-Davidson und Genders-Bailey (vgl. die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse für die Legierung mit 67,7% Cu).

Bei der Entscheidung über die Konzentration des Punktes *B* (vgl. Tabelle 4) ist dem mit 67,5% Cu ermittelten Wert von Genders-Bailey der Vorzug zu geben. Diese Entscheidung wird gestützt durch den in Tabelle 1 angeführten Versuch, nach dem eine bei 900° abgeschreckte Probe mit 67,7% Cu nur aus α -Mischkristallen bestand und weiterhin durch die Richtung der von Genders-Bailey ermittelten Grenzkurve des α -Mischkristallgebietes (Abb. 16). Genders-Bailey konnten weiterhin durch zwei Abschreckversuche zeigen, daß der solidus-Punkt einer Legierung mit 70,0% Cu bei 913° liegt.

Hiernach liegt der Punkt *B*, gegenüber den früheren Werten, bedeutend von der Kupferseite entfernt. Diese Tatsache wird ihre Erklärung darin finden müssen, daß in allen den Fällen, in denen auf Abkühlungskurven von Schmelzen mit mehr als 67,5% Cu Haltepunkte gefunden wurden, die Abkühlungsgeschwindigkeit zu groß war, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Die Entscheidung über den peritektischen Punkt *C* und den Punkt *D* gestaltet sich schwieriger. Nach Tafel und Parravano liegen die beiden Punkte sehr nahe beieinander. Eine Schmelze mit 60,5% Cu erstarrt nach Parravano praktisch konstant bei der Temperatur 905° ; eine Schmelze mit 62,9% Cu zeigt das Maximum der gemessenen Haltezeiten. Zwischen 62,9 und 60,5% Cu wurden von Parravano keine Punkte ermittelt. In anderer Auslegung seiner Ergebnisse (vgl. Abb. 10) könnte der peritektische Punkt auch bei 62,9% Cu oder zwischen 62,9 und 60,5% Cu zu suchen sein, denn Parravanos Entscheidung für $C = D = 60,5\%$ Cu stützt sich allein auf die Beobachtung, daß eine Schmelze dieser Zusammensetzung ohne Intervall erstarrte, was durch die Kleinheit eines Intervalles vorgetäuscht sein kann. Außerdem wurde die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve *DX* (vgl. Abb. 10) von Parravano nicht bestimmt. Unter weiterer Berücksichtigung der auf verschiedene Weise von Mathewson-Davidson (Abb. 12), Imai (Abb. 14) und Jitsuka (Abb. 15) festgestellten Werte (vgl. Tabelle 4) wird die Wahl von 63,0% Cu für den Punkt *C* gerechtfertigt erscheinen.

Der Punkt *D* wird mit Parravano bei 60,5% Cu angenommen.

2. Die Kurven *AD* und *AB* des Beginns und des Endes der Erstarrung der α -Mischkristalle.

Die von den verschiedenen Verfassern*) gefundenen thermischen Daten für die Legierungen mit 100 bis 60% Cu sind in der Tabelle 5 zusammengestellt (vgl. auch die einzelnen Schaubilder).

Nach der Entscheidung für eine peritektische Temperatur von 905° werden die von Tafel und Parravano gefundenen Kurven die größte Berücksichtigung bei der Festlegung der Kurven *AD* und *AB* finden müssen. In der Tat stimmen ihre Kurven sehr gut miteinander überein. Die Abweichung beträgt in nur wenigen Einzelpunkten im Höchsthalle etwa 10° . Durch Kombination der von Parravano und Tafel gefundenen Werte und unter Berücksichtigung der von Genders-Bailey festgelegten Punkte (s. o.) dürfte man den tatsächlichen Verhältnissen sehr nahekommen. Immerhin haftet der thermischen Bestimmung von Kurven des Endes der

*) Von Shepherd werden keine Einzelwerte angegeben.

Erstarrung von Mischkristallreihen eine gewisse Unsicherheit an; die angenommene Kurve besitzt auch nur bedingte Sicherheit. Sie wird jedoch weitgehendst durch die Ergebnisse von Imai und Jitsuka gestützt.

Tabelle 5. Beginn und Ende der Erstarrung der Schmelzen mit 100—60% Cu.

RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka, GB = Genders u. Bailey.

Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C
RA	100,0	1082		T	80,3	997	963	I	66,80	930	902
S	100,0	1080		RA	80,1	1008		RA	66,4	918	893
T	100,0	1084		Ja	80,0	998	978	RA	66,2	913	882
P	100,0	1084		P	79,85	1000	965	Ja	66,0	916	893
I	100,0	1084		I	79,81	998	965	T	65,5	922	907
Ja	100,0	1084		P	77,80	992	962	I	64,93	912	905
RA	96,2	1075		Ja	77,0	984	958	P	64,50	925	905
Ja	95,0	1068	1048	RA	76,3	980		P	64,15	920	908
RA	94,7	1076		RA	75,4	980		Ja	64,0	905	892
P	94,15	1055	1040	I	75,21	970	940	P	63,82	912	908
S	92,1	1044	1031	P	75,20	981	940	RA	63,0	908	
I	90,20	1050	1035	Ja	74,0	964	930	Ja	63,0	902	894
P	90,17	1040	1015	Ja	72,0	956	928	P	62,92	917	907
T	90,0	1040	1026	RA	71,7	958	900	RA	62,6	892	
Ja	90,0	1040	1022	RA	70,9	952	896	S	62,3	910	895
P	87,17	1030	1002	S	70,3	945	914	Ja	62,0	899	896
Ja	87,0	1036	1009	T	70,2	948	909	I	61,98	905	905
P	86,64	1025	1000	P	70,18	958	905	Ja	61,0	898	892
RA	86,1	1032		Ja	70,0	947	904	P	60,48	905	905
Ja	85,0	1022	1000	GB	70,0		913	T	60,2	901	895
Ja	83,0	1011	990	RA	68,6	935	883	Ja	60,0	890	883
I	82,10	1000	970	Ja	68,0	928	893	I	59,93	900	895
P	80,91	1010	980	P	67,31	935	905	S	59,7	900	892
S	80,4	1000	979	T	67,2	930	906				

Aus allen diesen Kurven geht eindeutig hervor, daß die von Shepherd (s. Abb. 4) hypothetisch angegebene Kurve *AB*, die sich stark konvex zur Konzentrationsachse krümmt, nicht der Tatsache entspricht. Während sie nach Tafel und Imai einen fast geradlinigen Verlauf zeigt, weist sie in den Schaubildern von Parravano und Jitsuka eine schwach konkave Krümmung zur Konzentrationsachse auf.

3. Die $\alpha(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve *BE*.

In der Abb. 16 sind die von den verschiedenen Forschern gefundenen Löslichkeitskurven des α -Mischkristalls ineinander gezeichnet. Aus allen Kurven, mit Ausnahme derjenigen von Jitsuka, geht hervor, daß das Lösungsvermögen des Kupfers für Zink mit fallender Temperatur zunimmt. Quantitativ bestehen jedoch große Abweichungen.

Die Löslichkeitskurve von Shepherd (Abb. 16) ist die erste gewesen, die als Ganzes bestimmt worden war. Die späteren Forscher haben sich, soweit sie überhaupt die mikroskopische Prüfung des Feingefüges von gegliihten und abgeschreckten Proben in ihre Untersuchungen hineinbezogen haben, damit begnügt, die Shepherdsche Kurve zu übernehmen oder lediglich

die Konzentration des Punktes E zu bestimmen*). Durch die drei Arbeiten von Genders-Bailey, Ellis-Haughton und Gayler sind wir jedoch in die Lage versetzt, den Kurvenverlauf mit größter Sicherheit anzunehmen (vgl. die Abb. 16, 17 und 18 und die Tabellen 2 und 3). Im Hinblick auf das auf S. 15 Gesagte fällt die Entscheidung auf die Kurve von Genders-Bailey.

Weder die Kurven von Shepherd, Mathewson-Davidson und die davon stark abweichende Kurve von Jitsuka noch die von anderer Seite bestimmte Konzentration des Punktes E entsprechen somit dem Gleichgewichtszustand. Bei Mathewson-Davidson könnte die Abweichung von Genders-Baileys Kurve dadurch erklärt werden, daß die Probekörper Drähte waren, die nicht nur eine schwierigere mikroskopische Prüfung bedingen, sondern auch durch die Wärmebehandlung verhältnismäßig stärkere Konzentrationsunterschiede erleiden können als größere Stücke. Ein kleiner Irrtum in der Zusammensetzung kommt aber in seiner Wirkung auf den Verlauf der Kurve einem großen Fehler in der Temperatur gleich **).

Der Dampfdruck des Zinks bei Temperaturen oberhalb 400° ist schon so groß, daß eine beträchtliche Menge des Zinks verdampft und demzufolge Konzentrationsunterschiede nahe der Oberfläche der Probestücke auftreten. Bei der genauen Festlegung der Gleichgewichtskurven im Kupfer-Zink-System ist es also unbedingt erforderlich, daß die untersuchten Proben vor und nach der Wärmebehandlung analysiert und auf die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung in allen Teilen geprüft werden.

Aus der Gegenüberstellung aller verfügbaren Ergebnisse der Bestimmungen des Punktes E (Tabelle 6) erhellt schon aus der Häufigkeit des gefundenen Wertes, daß die Sättigungskonzentration des α -Mischkristalls bei 400° bis herunter zu gewöhnlicher Temperatur 61% Cu ist.

Tabelle 6.

Verfasser	Konzentration des Punktes E Gew.-% Cu	Verfasser	Konzentration des Punktes E Gew.-% Cu
Shepherd (1904)	64,0	Jitsuka (1925)	65,5
Parravano (1914)	63,0	Genders-Bailey (1925)	61,0
Mathewson-Davidson (1917)	63,5	Gayler (1925)	61,1
Matsuda (1922)	64,2	Haughton-Griffiths (1925)	ca. 61,0
Czochralski (1924)	62,5	Ellis-Haughton (1925)	60,8***)
Ellis (1924)	61,1		

4. Die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve CF .

Diese Gleichgewichtskurve ist nur von Shepherd (Abb. 4), Mathewson-Davidson und ihren Mitarbeitern (Abb. 12) und Jitsuka (Abb. 15) in ihrem ganzen Verlauf bestimmt worden. Imai (Abb. 14) ermittelte ihren annähernden Verlauf durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen, und Gayler (Abb. 18) sowie P. Saldau und J. Schmidt³³⁾

*) J. Czochralski³¹⁾ und Matsuda²²⁾ fanden für E : 62,5 bzw. 64,2% Cu. Der von J. L. Haughton und W. T. Griffiths³²⁾ durch Widerstandsmessungen von sorgfältig geglühten und sehr langsam erkalteten Stäben ermittelte Wert für $E = 61\%$ Cu ist eine weitere Bestätigung der Ergebnisse von Genders-Bailey, Ellis-Haughton und Gayler (vgl. Abb. 21).

***) Bezügl. der Kurve von Jitsuka vgl. das auf S. 13 Gesagte.

***) Vgl. Anmerkung S. 15.

[Abb. 19*)] bestimmten den unteren Teil von 400°–600°. Die von Matsuda²²⁾ gezeichnete Kurve deckt sich in ihrem Verlauf zwischen 500° bis 600° mit der von Jitsuka; zwischen 600° bis 750° fällt sie nahezu mit der Shepherdschen Kurve zusammen. Die Kurve von Carpenter (Abb. 9) hat nur hypothetischen Charakter. Die Konzentration des an Kupfer gesättigten β' -Mischkristalls für gewöhnliche Temperatur ist außerdem von Guillet¹⁰⁾, Czochralski³¹⁾ und Haughton-Griffiths³²⁾ bestimmt worden. In der Abb. 16 sind die verschiedenen Kurven ineinander gezeichnet.

Betrachten wir zunächst den Kurvenverlauf von 905° bis 500°. Die genaue Festlegung einer solchen Entmischungs- bzw. Löslichkeitskurve stößt auf experimentelle Schwierigkeiten, die in der Erreichung einer möglichst großen Abschreckgeschwindigkeit liegen. Auf jeden

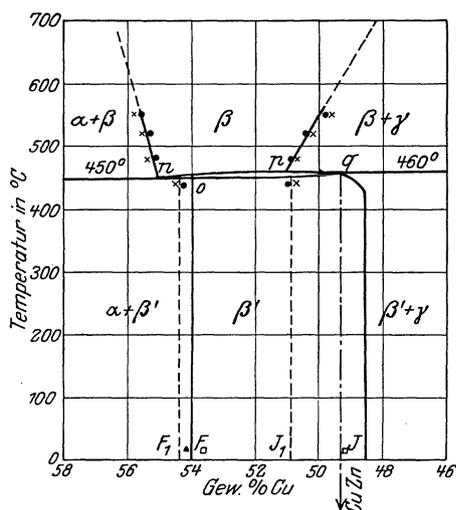


Abb. 19. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 58–46% Cu nach Saldau-Schmidt. Zeichenerklärung: - - - - - Sättigungsgrenzen nach langsamem Durchgang durch das Umwandlungsintervall. Gefüge der abgeschreckten Probestücke: • homogen, × heterogen. Gefüge der Probestücke nach 8-tägigem Glühen bei 440°: □ homogen, ▲ heterogen.

Fall muß für Abschreckungen oberhalb der Gleichgewichtskurve die Abschreckgeschwindigkeit größer sein als die Entmischungsgeschwindigkeit, über deren Größe wir jedoch keine Aussagen machen können. Ist die Entmischungsgeschwindigkeit größer als die Geschwindigkeit der größtmöglichen Abschreckung, so wird die Bestimmung der Gleichgewichtskurve offenbar unmöglich sein; für jede andere Abschreckgeschwindigkeit wird man eine andere Grenzkurve erhalten, die für dieselbe Konzentration zu um so höheren Temperaturen verschoben wird, je langsamer der Durchgang durch das Temperaturintervall erfolgt. Für Abschreckungen unterhalb der Gleichgewichtskurve ist die Geschwindigkeit, wenn es sich darum handelt, lediglich die Heterogenität festzustellen, ohne Einfluß.

Der Grad der Abschreckung wird abhängen von der Zeit, die nötig ist, das Probestück mit dem Abschreckmittel in Berührung zu bringen, von der Temperatur des Abschreckmittels und von der Größe des Probestückes. Durch schnelles Arbeiten wird man die

Zeit, in der das Stück aus dem Ofen herausgeholt wird, auf Bruchteile einer Sekunde beschränken können. Besseren Erfolg erzielt man mit dem von Rosenhain angegebenen Abschreckofen. Die Probestücke dürfen nicht zu groß sein, damit der Wärmeabfluß in kürzester Zeit und damit die Abschreckung in allen Teilen des Stückes möglichst gleichzeitig erfolgt; sie dürfen im Falle der Kupfer-Zinklegierungen aber auch nicht zu klein sein, wenn man nicht alle Maßregeln, die zu einer schroffen Abschreckung getroffen sind, illusorisch machen will. In der äußeren Zone des Probestückes entsteht nämlich infolge der Zinkverdampfung ein Konzentrationsgefälle, das bei kleinen Probestücken (Drähten) nur schwierig nachzuweisen ist.

Die Dauer der Glühung bei der Abschrecktemperatur wird nur dann von besonderem Einfluß sein, wenn, wie von O. W. Ellis und D. A. Schemnitz³⁵⁾ vermutet wird, sich die α -Kristalle in submikroskopischer oder „kolloider“ Form aus den β -Kristallen ausscheiden können. In diesem Falle wird die Genauigkeit der Festlegung von der Glühdauer bei Temperaturen unterhalb der „wahren“ Gleichgewichtskurve abhängen; für jede andere Glühdauer wird man eine andere Grenzkurve erhalten, die für die gleiche Konzentration zu um so tieferen

*) Die thermischen Daten wurden einer Arbeit von M. N. Slavinsky³⁴⁾ entnommen.

Temperaturen verschoben wird, je ungenügender die Ausglühung war, da das Zusammenballen der submikroskopischen Teilchen zu sichtbaren Kristallen eine bestimmte Mindestzeit erfordert. Diese letzteren Überlegungen über den Einfluß der Glühdauer werden jedoch offenbar nur für relativ tiefe Temperaturen Geltung haben, da bei Temperaturen, bei denen der Platzwechsel im Raumgitter merklich ist, das Zusammenballen der kleinen Teilchen zu erzwingen sein wird.

Bevor wir in die Diskussion über die vorliegenden Versuchsergebnisse eintreten, wird es angebracht sein, auf drei Arbeiten einzugehen, deren größere Bedeutung zwar in anderer Richtung liegt, die aber auch zur vorliegenden Frage einige wichtige Beiträge liefern und die Schwierigkeiten beleuchten, die sich der Bestimmung der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve und dementsprechend auch der $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve entgegenstellen.

Aus einer Arbeit von R. S. Williams und V. O. Homerberg³⁶⁾, welche die Veränderung des Feingefüges von 60 : 40 Messing durch eine doppelte Wärmebehandlung (Abschrecken aus dem β -Felde nach zweistündiger Glühung und Wiedererhitzen bei Temperaturen zwischen 150 und 750° behandelt, seien die folgenden Tatsachen entnommen.

a) Wurden Probestücke von 12,5 mm \varnothing und 25 mm Länge einer Legierung mit 60,21% Cu und 39,73% Zn nach zweistündigem Glühen bei 840° in kaltem Wasser abgeschreckt, so befand sich das Material völlig im β -Zustand.

b) Versuche, Probestücke derselben Abmessung einer anderen Legierung mit 61,05% Cu, 38,90% Zn und 0,05% Pb durch Abschrecken in kaltem Salzwasser nach zweistündiger Glühung bei 825° in homogene β -Mischkristalle überzuführen, schlugen fehl. Fast stets wurde ein Saum von nadeligen α -Kristallen an den Grenzen der β -Körner erhalten.

c) Entgegen einer Äußerung von Carpenter³⁷⁾, wonach Muntz-Metall vor dem schroffen Abschrecken 5 Stunden bei 850° geglüht werden müsse, um es in reine β -Kristalle überzuführen, konnte festgestellt werden, daß für die unter a) genannte Legierung eine Glühung von 15 Minuten bei 830° ausreicht, um ein von α -Kristallen freies Gefüge zu erhalten, wenn in kaltem Salzwasser abgeschreckt wurde.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist also ein weit wichtigerer Faktor als die Glühdauer.

V. O. Homerberg und D. N. Shaw³⁸⁾ haben dann in einer zweiten Arbeit die Beziehungen der mechanischen Eigenschaften und des Feingefüges zu der genannten doppelten Wärmebehandlung studiert. An dieser Stelle können nur die Tatsachen behandelt werden, die für die vorliegende Frage von Bedeutung sind.

d) Probestücke (etwa 20 mm \varnothing) einer Legierung mit 61,05% Cu, 38,90% Zn und 0,05% Pb wurden 2 Stunden bei 825° geglüht und in einem Eis-Salzwassergemisch von -8° abgeschreckt. Das Feingefüge aller Stücke bestand aus β -Kristallen, an deren Korngrenzen sich ein feiner Saum von nadeligen α -Kristallen befand.

e) Ein weiterer Beweis für die Abhängigkeit der Gefügeausbildung von der Abschreckgeschwindigkeit wurde durch den folgenden Versuch erbracht. Nach dem Abschrecken aus dem β -Felde in ein Eis-Salzwassergemisch wurden die Stücke bei Temperaturen zwischen 150° und 750° angelassen und dabei von Zeit zu Zeit die Brinellhärte ermittelt. Durch Anlassen auf 250° (1 bis 2 Stunden lang) wurde die größte Härtezunahme der vorher abgeschreckten Proben erhalten. Es stand zu erwarten, daß die Härtezunahme um so größer ist, je größer die Abschreckgeschwindigkeit war, je weniger α -Kristalle sich also durch das Abschrecken aus den β -Mischkristallen ausgeschieden hatten*). Die Verfasser untersuchten daher die Wirkung von verschiedenen

*) Eine eingehende Behandlung dieser Fragen ist von dem einen von uns in Angriff genommen.

Abschreckmitteln auf die Härte nach zweistündigem Anlassen bei 250°. Tabelle 7 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Sie zeigen, daß die Höchsthärte beim Abschrecken in ein Eis-Salzwassergemisch von -8° erzielt wurde. Das Feingefüge des Probestückes, das in Wasser von 25° abgeschreckt war, bestand aus β -Körnern, die von großen α -Nadeln eingesäumt waren und in deren Innern sich α -Nadeln befanden. Die Probestücke, die in kochendes Wasser und in Öl abgeschreckt waren, zeigten keine deutlichen β -Körner mehr.

Tabelle 7. Wirkung verschiedener Abschreckmittelauf die Brinellhärten nach zweistündigem Wiedererhitzen bei 250° (Ms. 61 : 39).

Abschreckmittel	Brinellhärte (3000 kg)
Eis-Salzwassergemisch von -8°	241,0
Wasser von 25°	179,0
Kaltes Öl	85,7
Wasser von 100°	74,0

f) O. W. Ellis und D. A. Schemnitz³⁵⁾ ermittelten die Übergangstemperatur $\beta \rightleftharpoons (\alpha + \beta)$ für eine Legierung mit 56,66% Cu zu etwa < 670°. Durch Abschrecken in Eiswasser von 720° erhielten sie reines β -Gefüge.

Über den mutmaßlichen Verlauf der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve läßt sich auf Grund der uns vorliegenden Versuchsergebnisse (Abb. 16) folgendes aussagen:

Nach dem, was auf S. 12 über die von Imai ermittelten Punkte (Abb. 16) ausgeführt wurde, wird die von ihm angegebene Kurve dem Gleichgewichtszustand nicht entsprechen. Die Kurve von Jitsuka verläuft oberhalb aller anderen Kurven; offenbar hat also Jitsuka seine Probestücke zu langsam abgeschreckt. Da er nichts über die Wärmebehandlung aussagt und überdies die Veränderung der Konzentration seiner Reguli unbeachtet läßt, so können seine Ergebnisse keine Berücksichtigung finden. Auch Shepherd macht keine Angaben darüber, wie er im einzelnen die Kurve ermittelt hat.

Nach der Art der Ausführung der Versuche scheinen sich die Ergebnisse von Mathewson-Davidson dem Gleichgewichtszustand noch am meisten zu nähern. Ob sie jedoch völlig ein-

Tabelle 8. Versuche von Mathewson und Davidson zur Festlegung der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve.

Gew.-% Cu	Abschrecktemperatur ° C	Gefüge	Bemerkungen
65,3	—	$\alpha + \beta$ (bei 880°)	Durch Planimetrieren: 40% α und 60% β , danach 100% β bei 62,5% Cu
61,2	800	$\alpha + \beta$	Draht abgeschr. nach Glühung von 20 Minuten
61,2	810	β	„ „ „ „ „ 20 „
61,0	800	$\alpha + \beta$	„ „ „ „ „ 10 „
61,1	810	β	„ „ „ „ „ 10 „
58,6	690	$\alpha + \beta$	„ „ „ „ „ 10 „
58,5	700	β	„ „ „ „ „ 10 „
58,4	690	$\alpha + \beta$	„ „ „ „ „ 20 „
58,5	700	β	„ „ „ „ „ 20 „
56,8	592	$\alpha + \beta$	5 Tage (Thermostat)
56,1	592	β	12 „ „
56,0	501	$\alpha + \beta$	15 „ „
55,2	501	β	15 „ „
50,6	592	β	12 „ „
51,2	501	β	15 „ „
54,7	445	$\alpha + \beta$	74 „ „
54,2	445	β	74 „ „
51,6	445	β	74 „ „

wandfrei sind, läßt sich nur schwer entscheiden, zumal nach den Versuchen von Genders-Bailey (S. 13f.) die von Mathewson-Davidson gefundene $\alpha(\alpha + \beta)$ -Kurve sicher nicht den Gleichgewichtsverhältnissen entspricht. Es wäre also nicht zu rechtfertigen, die von ihnen ermittelte $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve (Abb. 12 u. 16) bedingungslos anzunehmen. Tabelle 8 enthält die Daten, nach denen ihre $\beta(\alpha + \beta)$ -Kurve gezeichnet wurde.

Der Punkt der Grenzkurve bei 880° (= 62,5% Cu) ist durch Bestimmung der Mengenverhältnisse der α - und β -Kristallart in einer bei 880° geglühten und abgeschreckten Legierung mit 65,3% Cu bestimmt worden (s. Tabelle 9), und zwar unter der Voraussetzung, daß die α -Grenze für 880° bei 69,5% Cu liegt. Genders-Bailey fanden dagegen für die α -Grenze bei 880° 67,0% Cu, wonach der gesuchte Punkt der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve bei 64,2% Cu liegen würde. Von Genders-Bailey wurden außerdem drei Proben bei 860° und 805° (mit etwa 61,7% Cu) und 820° (mit etwa 61,0% Cu) abgeschreckt. Der mikroskopische Befund (vgl. Abb. 16) kann nicht als eine bindende Bestätigung der Kurve von Mathewson-Davidson angesehen werden; er läßt vielmehr auch auf einen anderen Kurvenverlauf zwischen 800° und 900° schließen. Damit würde dann allerdings auch die angenommene Konzentration des Punktes *C* der Peritektikalen bei 905° (= 63,0% Cu) nicht der Tatsache entsprechen.

Zwischen 810° und 600° wurde der Kurvenverlauf von Mathewson-Davidson durch Gefügebeobachtung von geglühten und abgeschreckten Drähten*) bestimmt (s. Tabelle 8), unterhalb 600° wurden wahrscheinlich größere Probestücke verwendet. Von 600° bis etwa 470° stehen die Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den Befunden von Gayler**) (s. Abb. 16 u. 18) und von Saldau-Schmidt (s. Abb. 19). Dieser Teil (von 600° bis 470°) der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve läßt sich mit ziemlicher Sicherheit angeben, da die Abweichungen der drei Kurven voneinander (s. Tabelle 9) innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Tabelle 9.

Verfasser	Lage der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenze in Gew.-% Cu		
	bei 600°	bei 550°	bei 470°
Mathewson-Davidson (1917) . .	56,7	56,0	55,1
Gayler (1925)	57,0	56,0	54,6
Saldau-Schmidt (1925)	—	55,6	55,2

Es bleibt noch zu untersuchen, wie die Kurve von Mathewson-Davidson mit den Daten von Williams-Homerberg, Homerberg-Shaw und Ellis-Schemnitz übereinstimmt [vgl. die Versuche a bis f S. 21—22]. Die Abschrecktemperaturen für die Legierung mit 60,21% Cu (Vers. a u. c) liegen 70° und 60° oberhalb der Grenzkurve von Mathewson-Davidson; die mikroskopischen Befunde können also nicht als eine Bestätigung für diese Kurve angesehen werden, stehen aber auch nicht damit in Widerspruch. Dasselbe gilt für den Versuch f. Die Abschrecktemperatur der Versuche b und d mit der Legierung mit 61,05% Cu liegt 20° oberhalb der Grenzkurve von Mathewson-Davidson. Das Gefüge bestand jedoch trotz der niedrigen Temperatur des Abschreckmittels von -8° aus β -Kristallen mit feinen Säumen aus α -Kristallen. Es steht also im Widerspruch mit der Kurve von Mathewson-Davidson; die Grenzkurve würde danach bei gleichen Temperaturen zu kupferärmeren Konzentrationen zu verschieben sein.

*) Siehe S. 19.

**) Die von Gayler angewandte Wärmebehandlung ist auf S. 15 beschrieben. Saldau-Schmidt arbeiteten nach einer ähnlichen Methode.

Aus diesem Vergleich dürfte hervorgehen, daß für den Kurventeil oberhalb 600° eine Nachprüfung der bisherigen Ergebnisse nicht zu umgehen ist.

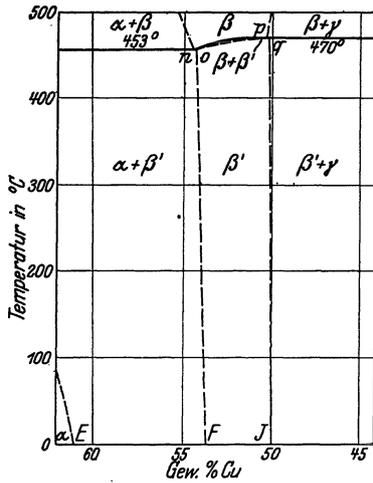


Abb. 20. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 62–45% Cu nach Haughton-Griffiths.

Unterhalb 500° zeigt die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve eine durch die Umwandlung im β -Mischkristall bedingte Richtungsänderung (s. Abb. 12, 18, 19, 20). Aus diesen Schaubildern geht hervor, daß die Temperatur der Umwandlung im β -Mischkristall innerhalb des $(\alpha + \beta)$ -Feldes konstant bleibt, im β -Felde ansteigt und im $(\beta + \gamma)$ -Bereich wieder bei konstanter Temperatur liegt*). Durch diese Verhältnisse ergibt sich im $(\alpha + \beta)$ -Bereich bei einer Temperatur von 450° bis 460° die Dystektikale mno , deren dystektischer Punkt n sehr nahe bei o liegt. Während der Abkühlung findet also in den Legierungen dieses Gebietes bei der Temperatur von mno die Reaktion $\beta \rightarrow \alpha + \beta'$ statt. In der Tabelle 10 sind die von Mathewson-Davidson, Gayler, Haughton-Griffiths und Saldau-Schmidt angegebenen Konzentrationen der Punkte n und o und die zugehörigen Temperaturen zusammengestellt.

Danach lassen sich die Punkte n und o mit etwa 54,5 und 54,0% Cu annehmen. Die wahrscheinlichste Umwandlungstemperatur im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet können wir erst im Abschnitt A, II, a festlegen, in dem das gesamte Beobachtungsmaterial besprochen wird.

Tabelle 10.

Verfasser	Temperatur °C	Punkt n Gew.-% Cu	Punkt o Gew.-% Cu
Mathewson-Davidson (1917) . .	465	ca. 55,0	54,7
Gayler (1925)	450	54,3	54,0
Haughton-Griffiths (1925) . . .	453	—	54,5 ± 0,4
Saldau-Schmidt (1925)	450	ca. 55,1	54,0

Über den Verlauf der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve bei Temperaturen unterhalb 450° sind Einzelheiten der Tabelle 11 zu entnehmen. Aus dieser Zusammenstellung dürfte folgen, daß die Sättigungsgrenze bei Raumtemperatur zwischen 53,5 und 54,0% Cu zu suchen ist. Unter Berücksichtigung der neuesten Arbeiten nehmen wir aus folgenden Gründen den Wert 54,0% Cu an.

a) Nach Saldau-Schmidt enthielt ein Probestück mit 54,16% Cu nach 84tägigem Glühen bei 440° geringe Anteile an der α -Kristallart, während eine Legierung mit 53,72% Cu nach derselben Wärmebehandlung homogen war.

b) Aus den Ergebnissen der mikroskopischen Prüfung von Gayler (vgl. Abb. 18) und auch aus der Originalarbeit folgt nicht, daß unterhalb von 450° eine Löslichkeitsabnahme für Kupfer auftritt, so daß auch in diesem Falle die Prüfung von lange geprüften Proben zu demselben Ergebnis führte.

c) Dem von Haughton-Griffiths angegebenen Wert, der durch Widerstandsmessungen**)

*) Näheres darüber Abschnitt A, II, a. Hier finden nur die Arbeiten Berücksichtigung, die sich mit der Festlegung der Gleichgewichtsgrenzkurven befassen.

**) Haughton-Griffiths haben ihre Stäbe „sorgfältig“ bei Temperaturen kurz unterhalb der Umwandlung geprüht und dann innerhalb von etwa 2 Tagen auf Raumtemperatur abgeköhlt.

Tabelle 11.

Verfasser	Konzentration des an Cu gesättigten β -Mischkristalls in Gew.-% Cu			
	bei 450°	bei 400°	bei 300°	bei 20°
Shepherd (1904)	53,5	53,5	53,5	(53,5)
Guillet (1906)	—	—	(54,75)	54,75
Mathewson-Davidson (1917)	54,7	54,7	(54,7)	(54,7)
Matsuda (1922)	54,4	54,25	54,1	(54,1)
Czochralski (1924)	—	—	(54,0)	54,0
Jitsuka (1925)	54,5	55,5	56,5	56,5
Gayler (1925)	54,0	53,7	53,4	(53,4)
Haughton-Griffiths (1925) .	54,5 ± 0,4	—	—	53,5
Saldau-Schmidt (1925) . . .	54,0	—	—	54,0

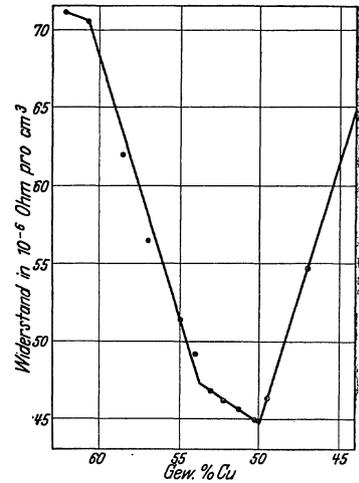


Abb. 21. Widerstands - Konzentrations-schaubild für Kupfer-Zinklegierungen mit 62-45% Cu nach Haughton-Griffiths (Widerstand bei Raumtemperatur).

ermittelt wurde, ist keine so große Bedeutung beizumessen. Aus ihrem Widerstands-Konzentrations-schaubild (Abb. 21) folgt, daß die Festlegung der Sättigungsgrenze durch Intrapolation erfolgt ist.

d) Ältere Versuche von Matsuda und Czochralski führten ebenfalls zu 54,0% Cu.

5. Die Kurven *DH* und *CG* des Beginns und des Endes der Erstarrung der β -Mischkristalle.

In der Tabelle 12 sind die von allen Forschern mit Ausnahme von Shepherd gefundenen Einzelwerte wiedergegeben. Es ergibt sich daraus eine bedeutend größere Abweichung der verschiedenen Kurven, als im Falle der Kurven *AD* und *AB*. Beispielsweise stimmen hier die Kurven von Tafel und Parravano gar nicht miteinander überein. Am besten führt eine zeichnerische Kombination zum Ziel, wobei ein Fehler von höchstens $\pm 10^\circ$ entstehen kann (s. Abb. 23).

Tabelle 12. Beginn und Ende der Erstarrung der Schmelzen mit 60—39% Cu.

RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C
I	59,93	900	895	S	50,4	875	856	T	45,3	854	835
RA	59,7	886		T	50,3	875	859	P	45,20	867	847
S	59,7	900	892	RA	50,2	880		S	45,0	854	840
RA	59,6	889		P	50,00	883	860	I	44,63	865	835
P	59,23	900	895	Ja	50,0	868	862	Ja	44,0	850	840
RA	59,1	878		S	49,7	864		T	43,6	847	925
Ja	59,0	890	885	P	49,54	880	873	I	43,00	847	835
T	58,5	892	885	P	48,90	878	868	P	42,51	858	838
Ja	57,0	890	878	T	48,7	863	849	P	42,04	856	838
I	56,88	900	895	S	48,5	860	853	Ja	42,0	839	833
S	55,6	884	882	RA	48,1	855		T	41,9	839	825
Ja	55,0	886	876	Ja	48,0	866	854	RA	41,2	840	
P	54,45	890	885	RA	47,4	870		T	40,3	833	823
S	53,9	880	866	RA	47,0	852		Ja	40,0	838	828
Ja	53,0	881	868	T	47,0	859	842	S	39,6	839	827
I	52,98	890	883	I	46,72	880	850	P	39,16	837	
S	52,0	880		Ja	46,0	858	848	I	39,09	835	835
P	51,89	885	876	RA	45,8	855					

6. Die Peritektikale GH ($\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$).

In der Tabelle 13 sind die verschiedenen Daten über Temperatur und Erstreckungsbereich der horizontalen Gleichgewichtskurve GH zusammengestellt.

Tabelle 13.

Verfasser	Temperatur der Reaktion $\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$ °C	Konzentration der Punkte		
		G % Cu	H_p % Cu	H % Cu
Shepherd	840	ca. 46,0	—	40,0
Tafel	—	—	—	39,3 (ca. 830°)
Parravano	838	44,5	—	39,3
Imai	835	ca. 45,0	—	40,0 (39,09)
Jitsuka	833	44,0	43,5 (42,0)	38,0

Nimmt man die peritektische Temperatur bei 835° an, so macht man eine Abweichung von höchstens $\pm 5^\circ$ möglich.

Die Konzentration des Punktes G ist von allen Verfassern mit Ausnahme von Jitsuka zeichnerisch festgelegt worden; trotzdem ist die Übereinstimmung unter Parravano, Imai und Jitsuka recht gut. Der Mittelwert von 44,5% Cu wird sich also rechtfertigen lassen.

Ein wahrer peritektischer Punkt (Punkt H_p , Abb. 15) ist nur von Jitsuka auf Grund des Maximums der Haltezeiten bei 42,0% Cu festgestellt worden. Nach den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen zeichnet er jedoch den Punkt H_p bei 43,5% Cu. Da in diesem Gebiet die thermischen Daten bei Tafel, Parravano und Imai sehr spärlich sind (vgl. Tabelle 12), so läßt sich dieser Befund an Hand der Literaturangaben nicht nachprüfen. In den Zustandsschaubildern aller anderen Forscher fällt der peritektische Punkt mit dem Endpunkt H zusammen.

Die Wahl für $H = 39,3\%$ Cu scheint bei Tafel und Parravano durch die Annahme einer Verbindung Cu_2Zn_3 (39,3% Cu) beeinflusst zu sein.

Imai fand, daß eine Schmelze mit 39,09% Cu ohne Intervall bei der Temperatur 835° (Temperatur seiner Peritektikalen GH) erstarrte; er zeichnete jedoch den Punkt H in Anlehnung an Shepherd bei 40,0% Cu.

Um in diesem Gebiet Klarheit zu schaffen, werden neue Versuche notwendig sein, die zeigen müssen, ob wir es bei der Horizontalen GH mit einer wahren Peritektikalen zu tun haben (Jitsuka) oder nicht.

7. Die $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve GJ .

Für die Schwierigkeit der Festlegung dieser Gleichgewichtskurve gelten dieselben Überlegungen, die bei der Besprechung der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve angestellt wurden (vgl. 4).

In der Abb. 22 sind die Kurven von Shepherd, Imai, Jitsuka, Mathewson-Davidson und Gayler dargestellt. Nach dem, was unter Absatz 4 über die Ergebnisse von Shepherd, Imai und Jitsuka gesagt wurde, werden die von diesen Forschern angegebenen Kurven keine weitgehende Berücksichtigung finden können. Während sich also zwischen 600° und 835° nur eine zeichnerische Kombinationsmöglichkeit ergibt, ist unterhalb 600° der von Gayler angegebene Kurventeil mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen. Die Abweichung dieser Kurve von den von Mathewson-Davidson und Saldau-Schmidt gefundenen geht aus der Tabelle 14 hervor.

Sie ist hier etwas größer als bei der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve. Oberhalb 600° wird man als vorläufige Lösung eine in der Richtung des Gaylerschen Kurventeiles liegende Kurve annehmen können. Unterhalb 500° *) hat man nach den neuesten Anschauungen eine Metatektikale bei etwa 470° anzunehmen. Die Unterschiede in den Schaubildern der einzelnen Forscher sind den Abb. 12, 18, 19 und 22 und den Tabellen 15 und 16 zu entnehmen.

Berücksichtigt man nur die neuesten Arbeiten, so stehen sich folgende Versuchsergebnisse gegenüber:

Nach Marie L. V. Gayler**) enthält eine bei 400° abgeschreckte Legierung mit 49,8% Cu etwas größere Anteile der γ -Kristallart als die gleiche bei 435° abgeschreckte Legierung. Ihre Kurve *qJ* (Abb. 18) hat demnach eine geringe Neigung zur Kupferseite des Zustandsschaubildes.

Nach Haughton - Griffiths***) ist die Sättigungsgrenze bei Raumtemperatur mit 50,0% Cu anzunehmen, da ihre Widerstands-Konzentrationskurve ein ausgesprochenes Minimum bei dieser Zusammensetzung hat (Abb. 21). Ihre Kurve *qJ* (Abb. 20) hat demnach eine schwache Neigung zur Zinkseite des Zustandsschaubildes.

Saldau-Schmidt heben hervor, daß man

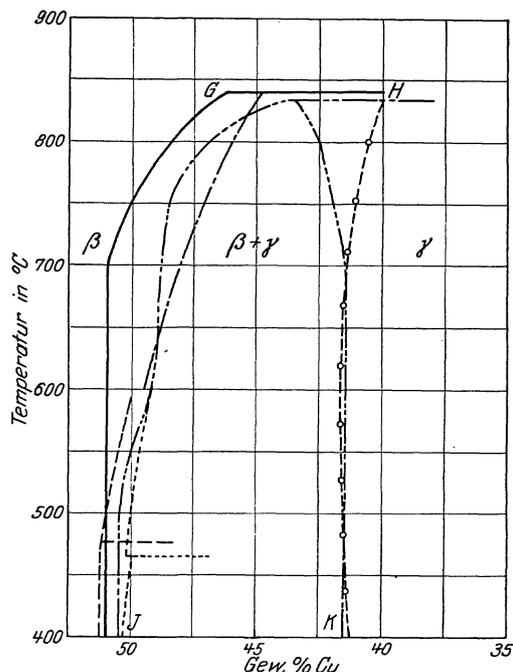


Abb. 22. Die von den verschiedenen Forschern ermittelten $\beta(\beta + \gamma)$ - und $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurven.
 Zeichenerklärung: — Shepherd, - - - Mathewson-Davidson, - - - - Imai, - - - - Jitsuka, -o-o- Matsuda, Gayler.

Tabelle 14.

Verfasser	Lage der $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenze in Gew.-% Cu	
	bei 600°	bei 500°
Mathewson-Davidson (1917)	50,0	51,0
Gayler (1925)	49,2	50,0
Saldau-Schmidt (1925)	ca. 49,4	50,6

bei noch so langsamem Durchgang durch das Temperaturgebiet der Umwandlung den Gleichgewichtszustand nicht erreichen kann. Die $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenze, die sie auf diese Weise fest-

Tabelle 15.

Verfasser	Temperatur °C	Konzentration in Gew.-% Cu des Punktes	
		<i>p</i>	<i>q</i>
Mathewson-Davidson	477	51,2	51,2
Gayler	467	50,2	50,0
Haughton-Griffiths	470	$50,5 \pm 0,4$	—
Saldau-Schmidt	460	ca. 51,0	49,3

*) Näheres darüber s. A, II, a. **) Über die Wärmebehandlung der Proben von Gayler s. S. 15.
 ***) Über die Wärmebehandlung der Stäbe von Haughton-Griffiths s. S. 24, Anm.

stellten (vgl. Abb. 19 Punkt $J_1 = 50,83\%$ Cu) stimmt zwar recht gut mit den Ergebnissen von Gayler und den anderen Verfassern (Tabelle 16) überein; wurden dagegen die Proben 84 Stunden bei 440° geglüht, so trat eine bedeutende Verschiebung der Grenze ein: eine Legierung mit $49,11\%$ Cu bestand alsdann nur aus β -Kristalliten.

Tabelle 16.

Verfasser	Konzentration des an Zn gesättigten β -Mischkristalles in Gew.-% Cu bei			
	450°	400°	300°	20°
Shepherd (1904)	51,0	51,0	51,0	(51,0)
Guillet (1906)	—	—	(50,5)	50,5
Tafel (1908)	—	—	—	ca. 50
Mathewson-Davidson (1917)	51,2	51,2	(51,2)	(51,2)
Matsuda (1922)	51,0	51,0	51,0	(51,0)
Jitsuka (1925)	50,5	50,5	50,5	50,5
Gayler (1925)	ca. 50,0	ca. 50,1	50,3	(50,3)
Haughton-Griffiths (1925)	$50,5 \pm 0,4$	—	—	50,0
Saldau-Schmidt (1925)	—	48,5	48,5	48,5

Gayler vermutet, daß dieser Unterschied zwischen den Ergebnissen von Saldau-Schmidt und den ihrigen auf einen Zinkverlust in den Proben von Saldau-Schmidt zurückzuführen ist, da ihre (Gaylers) Probestücke in Glasröhren eingeschlossen waren, so daß ein Zinkverlust ausgeschlossen war.

Es wird festzustellen sein, ob das Ergebnis von Saldau-Schmidt zu reproduzieren ist, da aus ihren Angaben nicht hervorgeht, ob das Probestück auch nach der Wärmebehandlung analysiert wurde. Erst dann wird auch eine Entscheidung über die Konzentration des Punktes q zu treffen sein. Den Punkt p nehmen wir nach Tabelle 15 mit $50,5\%$ Cu an.

8. Die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve HK .

Über den Verlauf dieser Grenzkurve liegen sehr wenige Beobachtungen vor. Wegen der Bedeutungslosigkeit der Legierungen dieser Zusammensetzungen haben sich die Verfasser darauf beschränkt, entweder den von Shepherd angegebenen senkrechten Verlauf bei $40,0\%$ Cu zu übernehmen (Imai), oder diese Grenze bei der Konzentration Cu_2Zn_3 ($= 39,3\%$ Cu) anzunehmen (Tafel, Parravano). Von Shepherd wird betont, daß der Verlauf seiner Grenzkurve HK nicht genau bestimmt ist; es sei möglich, daß die Kurve ein wenig gebogen sei. Zu demselben Ergebnis gelangt Matsuda (Abb. 22), dessen Kurve zur Kupferseite schwach konvex gekrümmt ist. Die Kurve von Jitsuka deckt sich in ihrem Verlauf bis herauf zu 700° nahezu mit der von Matsuda gezeichneten, biegt dann aber nach der Kupferseite ab, um bei $43,5\%$ Cu in die Peritektikale GH einzumünden (Abb. 22).

Die genauen Grenzkonzentrationen für wechselnde Temperaturen werden sich mikroskopisch schwer feststellen lassen, da wegen der außerordentlich großen Sprödigkeit dieser Legierungen einwandfreie Schlißflächen nur schwer hergestellt werden können.

Durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen konnte Imai feststellen, daß auch die Legierungen des γ -Gebietes eine Umwandlung bei 480° durchmachen, und daß eine weitere Umwandlung bei etwa 260° stattfindet. Die Natur dieser Umwandlungen ist nach seiner Ansicht ähnlich derjenigen im β -Mischkristall (Näheres s. A, II). Matsuda konnte diesen Befund hinsichtlich einer Umwandlung bei 480° nicht bestätigen; die tiefer gelegene Umwandlung macht sich jedoch deutlich durch Knickpunkte bei 280° auf seinen Ausdehnungs- und Wider-

stands-Temperaturkurven bemerkbar und konnte außerdem thermisch nachgewiesen werden. In den Legierungen des ($\beta + \gamma$)-Feldes konnte dagegen diese Umwandlung im γ -Mischkristall — wahrscheinlich wegen der Schwäche der Reaktion — nicht nachgewiesen werden.

9. Die Kurven *HN* und *HL* des Beginns und des Endes der Erstarrung der γ -Mischkristalle.

In der Tabelle 17 sind die gefundenen Einzelwerte für diese Kurvenabschnitte zusammengestellt. Der in das Kombinationsschaubild (Abb. 23) aufgenommene Verlauf ist durch graphische Intrapolation gewonnen.

Tabelle 17. Beginn und Ende der Erstarrung der γ -Mischkristalle in Schmelzen mit 39—20% Cu.

RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Verf.	Gew.-% Cu	Beg. d. Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C
RA	38,5	—	—	Ja	32,0	810	756	S	25,4	762
T	38,5	—	—	S	31,6	806	774	I	24,98	750
P	38,34	—	—	P	30,84	800	—	T	24,8	737
Ja	38,0	—	—	T	30,3	785	699	RA	24,3	740
I	37,50	—	—	Ja	30,0	794	695	RA	24,0	741
S	36,8	831	820	S	29,6	798	740	Ja	24,0	742
T	36,8	823	804	I	29,55	790	(700)	RA	23,2	732
I	36,08	820	790	P	29,39	795	(700)	I	23,05	740
Ja	36,0	824	810	RA	29,2	786	(682)	P	22,85	745
I	35,19	815	760	P	29,19	795	—	RA	22,8	729
T	35,1	819	787	T	28,6	784	—	T	22,3	718
RA	34,6	816	—	Ja	28,0	778	—	P	22,05	740
P	34,41	815	783	S	27,8	782	—	Ja	22,0	722
Ja	34,0	816	795	P	27,54	785	—	S	21,5	726
S	33,9	815	795	RA	27,3	766	—	RA	20,9	712
P	33,65	813	770	T	27,2	767	—	T	20,2	699
T	33,4	807	755	S	26,6	775	—	RA	20,0	705
I	33,20	810	715	Ja	26,0	764	—	Ja	20,0	692
RA	32,8	803	—	P	25,84	770	—	P	19,88	700
S	32,6	807	778	T	25,8	751	—			

10. Die Peritektikale *LMN* ($\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$). (Vgl. Tabelle 18.)

Von Shepherd ist der Punkt *M* nicht experimentell bestimmt worden, doch wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Kurven *LR* und *MS* zusammenfallen.

Tabelle 18.

Verfasser	Temperatur der Reaktion $\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$ °C	Konzentration der Punkte		
		<i>L</i> % Cu	<i>M</i> % Cu	<i>N</i> % Cu
Roberts-Austen	ca. 685	—	—	18,0
Shepherd	690	31,0	30,5 ?	18,0
Tafel	699	30,3	27,2	20,2
Parravano	700	29,5	27,5	20,0
Imai	700	(31,0)	(30,5)	20,0
Jitsuka	695	30,5	30,5	20,0

Bei Tafel wird die Haltezeit für Legierungen mit 30,3% Cu und 20,2% Cu gleich Null und erreicht bei einer Legierung mit etwa 27% Cu ihr Maximum. Auch Parravanos Punkte sind durch Beobachtung der Haltedauer gefunden worden. Sein peritektischer Punkt *M* erscheint jedoch willkürlich gewählt, da die Haltezeiten für kupferreichere Schmelzen nicht ermittelt wurden (vgl. Abb. 10, Abhängigkeit der Haltezeit bei 700° von der Zusammensetzung). Die von Imai angegebenen Konzentrationen der Punkte *L*, *M* und *N* haben nur untergeordneten Wert: sie sind entweder übernommen oder durch Zeichnen gefunden worden. Jitsuka (vgl. Abb. 15) findet eine eigenartige Abhängigkeit der Haltedauer von der Konzentration. Er bemerkt, daß die Ausdehnung der Peritektikalen nicht genau ermittelt werden konnte, und daß die Punkte *L* und *M* zusammenfallen, was der Shepherdschen Vermutung entsprechen würde.

Aus den uns vorliegenden Versuchsergebnissen kann man wohl mit ziemlicher Sicherheit auf die Temperatur der Peritektikalen (700°) und auf die Konzentration der beiden Endpunkte *L* und *N* (30,5 und 20,0% Cu) schließen; die Lage des peritektischen Punktes *M* bleibt jedoch zweifelhaft.

11. Die Peritektikale *OPQ* ($\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \epsilon$).

Von Shepherd werden keine näheren Aussagen über diese Gleichgewichtslinie gemacht. Die Lage der Punkte *O* und *P* erscheint von Tafel ziemlich willkürlich gewählt. Eher hätte er die Konzentration des Punktes *O* zwischen den Legierungen mit 22,3% Cu (zeigt einen thermischen Effekt bei 590°) und mit 24,8% Cu (zeigt keine Wärmetönung bei dieser Temperatur) bei etwa 23,5% Cu annehmen können. Dieser Wert entspricht den Ergebnissen von Parravano und Jitsuka, die auf Grund der Haltezeiten erhalten wurden. Der Punkt *P* ergibt sich

Tabelle 19.

Verfasser	Temperatur der Reaktion $\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \epsilon$ °C	Konzentration der Punkte		
		<i>O</i> % Cu	<i>P</i> % Cu	<i>Q</i> % Cu
Roberts-Austen	590	—	—	ca. 11,0
Shepherd	585	20,0	19,0	10,5
Tafel	589—598	19,5	17,0	12,3
Parravano	595	24,0	17,5	12,0
Imai	585	(20,0)	(19,0)	11,0
Jitsuka	592	23,5	21,5	11,5

bei Parravano durch ein ausgeprägtes Maximum der Haltezeiten bei 17,5% Cu (vgl. Abb. 10). Tafels Angabe (17,0% Cu) kann jedoch nicht als eine Bestätigung dafür angesehen werden, da von ihm zu wenig Haltepunkte beobachtet wurden. Bei Jitsuka weicht die Lage des Punktes *P* erheblich von Parravanos Ergebnis ab; er findet das Maximum der Haltedauer bei 21% Cu und zeichnet den Punkt *P* auf Grund der mikroskopischen Beobachtungen bei 21,5% Cu (s. Abb. 15). Die Angaben über die Konzentration des anderen Endpunktes *Q* der Peritektikalen stehen bei den verschiedenen Forschern in guter Übereinstimmung (vgl. Tabelle 19). Bei der Annahme von 11,5% Cu wird die Abweichung vom tatsächlichen Wert höchstens 0,5% Cu betragen. Die peritektische Temperatur liegt zwischen 585° und 595°. Als wahrscheinlichsten Wert nehmen wir 592° an.

Aus dieser Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse erhellt, daß die Lage des peritektischen Punktes *P* noch nicht sichergestellt ist; die Punkte *O* (bei 23,5% Cu) und *Q* (bei 11,5% Cu) sowie die Temperatur (592°) sind dagegen mit hinreichender Genauigkeit anzugeben.

12. Die Kurven NQ und MO des Beginns und des Endes der Erstarrung der δ -Mischkristalle.

In der Tabelle 20 sind die diesen Kurven entsprechenden thermischen Daten der einzelnen Forscher zusammengestellt. Der wahrscheinlichste Verlauf der Kurve des Beginns der Erstarrung NQ kann am besten durch graphische Intrapolation unter Verwendung aller Einzelwerte gefunden werden. Die Kurve MO des Endes der Erstarrung ist nur von Imai (elektrischer Widerstand) und Jitsuka (thermisch) ermittelt worden. Der Verlauf kann erst nach Kenntnis der Konzentration des Punktes M angegeben werden.

Tabelle 20. Die thermischen Daten der Kurven NQ und MO .

RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Kurve NQ						Kurve MO		
Verfasser	Gew.-% Cu	°C	Verfasser	Gew.-% Cu	°C	Verfasser	Gew.-% Cu	°C
P	19,88	700	T	15,3	642	I	24,98	660
RA	19,1	695	P	15,13	650	I	23,05	622
T	18,6	684	RA	15,0	657	Ja	28,0	680
Ja	18,0	674	RA	14,3	633	Ja	26,0	651
RA	17,9	680	Ja	14,0	626	Ja	24,0	602
I	17,90	680	P	13,9	640			
S	17,7	686	T	13,6	616			
P	17,61	680	RA	12,2	609			
T	17,0	666	T	12,2	594			
RA	16,6	666	RA	12,1	592			
Ja	16,0	652	I	12,0	600			
S	15,5	660	Ja	12,0	595			

13. Die Dystektikale RST ($\delta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$), die $\delta(\gamma + \delta)$ -Grenzkurve MS , die $\delta(\delta + \epsilon)$ -Grenzkurve OS , die $\gamma(\gamma + \delta)$ -Grenzkurve LR und die $\epsilon(\delta + \epsilon)$ -Grenzkurve PT .

Die Wärmetönungen, die in Legierungen mit etwa 20—30% Cu nach beendeter Erstarrung unterhalb 600° auftreten und nach Roberts-Austen (Abb. 3) ganz unregelmäßig stattfinden, wurden von Shepherd (Abb. 4) dahin gedeutet, daß sich bei diesen Temperaturen der δ -Mischkristall beim Erkalten längs den Kurven MS und OS entmischt, und nach Erreichung einer bestimmten Zusammensetzung (Punkt S) unter Bildung eines Eutektoids aus γ und ϵ zerfällt. Zur Feststellung dieser Gleichgewichtskurven auf thermischem Wege waren nach Shepherd Schmelzen von etwa 1 kg notwendig. Die von ihm gefundenen Wärmetönungen liegen jedoch rund 100° unterhalb der von Roberts-Austen festgestellten, weshalb von Guertler²⁾ vermutet wird, daß diese starke Erniedrigung der Zerfallstemperatur auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Durch Abschrecken von Probestücken aus dem δ -Felde konnte Shepherd den Zerfall des δ -Mischkristalls mikroskopisch nachweisen, es gelang ihm jedoch nicht, die Reaktion völlig zu unterdrücken. Von Tafel, Parravano, Jitsuka und Imai (von letzterem durch Widerstandsmessungen) konnte die dystektische Reaktion bestätigt werden. In der Tabelle 21 sind alle verfügbaren Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Wie aus Tabelle 21 hervorgeht, liegen über die $\delta(\gamma + \delta)$ -Grenzkurve MS mit Ausnahme von zwei zweifelhaften Werten Jitsukas keine Angaben vor (s. auch Abb. 15). Die Autoren beschränkten sich darauf, die von ihnen gefundenen oder angenommenen Punkte M und S geradlinig miteinander zu verbinden. Wie unter 10. gesagt wurde, ist jedoch die Lage des

Punktes *M* durchaus zweifelhaft, so daß die thermischen Daten Jitsukas einer Nachprüfung bedürfen.

Von Tafel, Parravano, Imai und Jitsuka wurde die Temperatur der dystektischen Reaktion in Übereinstimmung mit Roberts-Austen rund 80—100° höher gefunden als von

Tabelle 21.

Verfasser	Gew.-% Cu	$\delta(\gamma + \delta)$ -Grenz- kurve <i>MS</i> °C	Dystektikale $\delta \rightleftharpoons (\gamma + \varepsilon)$ <i>RST</i> °C	$\delta(\delta + \varepsilon)$ -Grenz- kurve <i>OS</i> °C
Shepherd .	—	—	455	—
Tafel	30,3 28,6 27,2 25,8 24,8 22,3	— — — — — —	— 536 544 547 — —	— — — — 559 —
Parravano	29,19 27,54 25,84 22,85 22,05 19,88	— — — — — —	— 545 550 535 545 —	— — — — — —
Imai	29,55 24,98 23,05 17,90	— — — —	— 530 530 —	— 560 570 —
Jitsuka . . .	30 28 26 24 23 22	600? 580? — — — —	555 555 555 556 557 557	— — — 585 — —

Shepherd. Die Abweichung innerhalb der Einzelwerte aus den Abkühlungskurven ist bei Tafel und Parravano jedoch so groß, daß zu vermuten ist, daß die Zerfallreaktion stark zur Unterkühlung neigt, besonders, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit groß ist. Von Jitsuka wurde diese Möglichkeit durch Einhaltung einer kleinen Abkühlungsgeschwindigkeit ausgeschaltet; der Erfolg war eine völlige Konstanz der Zerfallstemperatur (vgl. Tabelle 21). Seiner Angabe (555°) stehen die Werte von Imai (530°) gegenüber, die auch bei kleinem Wärmefluß gefunden wurden. Da diese Temperatur (530°) jedoch offenbar zu tief ist (s. die Werte von Tafel und Parravano), so nehmen wir bis zu einer eingehenden Nachprüfung die Temperatur der Dystektikalen mit 555° an.

Tabelle 22.

Verfasser	Konzentration der Punkte in Gew.-% Cu		
	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>T</i>
Shepherd	31,0	29,0	19,0
Tafel	ca. 29,5	ca. 26,0	?
Parravano	30,0	26,0	19,0
Imai	(31,0)	(28,5)	(19,0)
Jitsuka	30,0	26,0	21,5

Der Verlauf der $\delta(\delta + \varepsilon)$ -Grenzkurve hängt im wesentlichen von der Konzentration des Punktes *O* (mit 23,5% Cu angenommen) und des dystektischen Punktes *S* ab. Die Übereinstimmung hinsichtlich dieses letzteren Punktes ist bei den verschiedenen Autoren eine sehr gute (vgl. Tabelle 22).

Tafel, Parravano und Jitsuka fanden seine Konzentration übereinstimmend mit Hilfe der Haltezeiten der dystektischen Reaktion bei 26% Cu. Den Punkt *R* können wir mit 30% Cu annehmen. Über den Punkt *T* stehen sich die Aussagen von Parravano und Jitsuka gegenüber; wir nehmen ihn vorläufig bei 20% Cu an.

Die $\gamma(\gamma + \delta)$ -Grenzkurve *LR* wird von allen Forschern als eine geradlinige Verbindung der beiden Endpunkte gegeben. Dasselbe gilt für die $\varepsilon(\delta + \varepsilon)$ -Grenzkurve *PT*. Unklar ist bis

jetzt nur noch die Ausdehnung des $(\gamma + \delta)$ -Zustandfeldes, die sich im wesentlichen aus der Lage des Punktes M ergeben muß, da, wie Jitsuka (Abb. 15) erwähnt, eine mikroskopische Untersuchung wegen der Gleichartigkeit der γ - und δ -Kristallart große Schwierigkeiten mache.

14. Das $(\gamma + \varepsilon)$ -Zustandfeld $R'RT'$.

Die Grenzkurven des $(\gamma + \varepsilon)$ -Feldes sind mit Ausnahme von Jitsuka (s. Abb. 15) von keinem der früheren Forscher bestimmt worden. Sie haben sich lediglich darauf beschränkt, die Konzentration der Punkte R und T thermisch und allenfalls die Sättigungskonzentrationen bei 400° bis Raumtemperatur (Punkte R' und T') mikroskopisch zu ermitteln. Der Vollständigkeit halber sind in der Tabelle 23 die von den einzelnen Autoren angenommenen Konzentrationen der Punkte R' und T' zusammengestellt, wobei bemerkt sei, daß es nicht feststeht, wie die angegebenen Werte gefunden wurden.

Tabelle 23.

	Konzentration der Punkte R' und T' (400°)	
	R'	T'
Shepherd	31,0	19,0
Tafel	30,5	20,5
Parravano	30,0	19,0
Jitsuka	31,5	20,5

Tabelle 24. Wärmetönungen in Legierungen mit 20–30% Cu unterhalb der dystektischen Reaktion $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon$ (nach Jitsuka).

Gew.-% Cu	° C	Dauer in sek.
22	490	1
23	470	?
24	455	2
26	452	2
28	456	2
30	436	4

Mit einiger Genauigkeit wird man den Punkten R' und T' die gleiche Zusammensetzung geben können wie den Punkten R und T .

Von Jitsuka wurden in den Legierungen zwischen 20 und 30% Cu unterhalb der dystektischen Horizontalen RST Wärmetönungen beobachtet, die vor ihm noch niemand festgestellt hatte (Tabelle 24). Es ließen sich keine Unterschiede in dem Feingefüge oberhalb und unterhalb dieser Reaktion feststellen. Ob diese thermischen Effekte tatsächlich vorhanden sind und welcher Natur sie sind, wird erneut untersucht werden müssen.

Tabelle 25. RA = Roberts-Austen, H u. N = Heycock u. Neville, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Kurve QW						Kurve PU		
Verfasser	% Cu	° C	Verfasser	% Cu	° C	Verfasser	% Cu	° C
RA	11,1	588	RA	7,2	537	Ja	20,0	585
RA	10,9	583	Ja	7,0	433	Ja	18,0	560
H u. N	10,715	595,8	T	6,8	528	Ja	16,0	505
RA	10,6	579	P	6,15	520	Ja	14,0	450
T	10,2	576	H u. N	5,66	524,88			
Ja	10,0	574	T	5,1	501			
S	9,9	580	Ja	5,0	496			
P	9,63	580	P	4,25	490			
T	8,5	553	RA	3,6	465			
P	8,33	550	P	3,60	450			
Ja	8,0	550	T	3,4	462			
RA	7,9	547	Ja	3,0	455			
I	7,52	540	H u. N	2,59	435,36			
S	7,25	543	Ja	2,0	430			

15. Die Kurven QW und PU des Beginns und des Endes der Erstarrung der ϵ -Mischkristalle.

Die Tabelle 25 enthält alle thermischen Einzelwerte, die auf die Kurven QW und PU Bezug haben. Über PU liegen nur die wenigen Bestimmungen von Jitsuka vor.

16. Die Peritektikale UVW ($\epsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$).

Von Shepherd wurde auch diese Gleichgewichtshorizontale erstmalig als eine Peritektikale angesprochen. Er läßt jedoch die geringen Temperaturunterschiede unberücksichtigt und zeichnet die Horizontale bei 419° , dem Schmelzpunkt des Zinks. Die Punkte V und W fallen bei ihm zusammen. Von allen späteren Forschern wurde die Feststellung von Heycock und Neville (s. S. 3) bestätigt.

Nach Tabelle 26 können wir die peritektische Temperatur mit 425° , den Punkt U bei 13% Cu annehmen.

Tabelle 26.

Verfasser	Temperatur der Reaktion $\epsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$ °C	Konzentration der Punkte		
		U Gew.-% Cu	V Gew.-% Cu	W Gew.-% Cu
Roberts-Austen	419	ca. 13	—	1,8
Heycock u. Neville.	ca. 424	—	—	ca. 2,2
Shepherd	419	13,0	2,5	2,5
Sackur	421	—	—	—
Tafel	425	14,0	(2,5)	ca. 1,8
Arnemann	425	—	—	—
Parravano	425	ca. 13,0	—	—
Imai	425	—	—	—
Jareš ³⁹⁾	424	—	2,0 — 2,5	2,0
Jitsuka	423	13,0	1,5	ca. 1,0
Haughton u. Bingham	426	—	2,0	1,8

Der peritektische Punkt V ist nur von Haughton und Bingham genau ermittelt worden. Tafels Annahme hat keine experimentelle Stütze, Parravano führte in diesem Konzentrationsbereich überhaupt keine Schmelzen aus, und Jitsuka findet merkwürdigerweise das Maximum der Haltezeiten bei 5% Cu, während er auf Grund seiner mikroskopischen Beobachtungen und Abkühlungskurven für V 1,5% Cu findet. Nach dem, was auf S. 11 über die Arbeit von Haughton-Bingham gesagt wurde, erscheint es angezeigt, die Ergebnisse dieser Forscher zu übernehmen (s. Tabelle 26 und Abb. 26).

17. Das ($\epsilon + \eta$)-Zustandsfeld $U'UVV'$.

Die Sättigungskonzentrationen U' und V' des ($\epsilon + \eta$)-Gebietes sind bei allen Verfassern, mit Ausnahme Jitsuka und Haughton-Bingham, die gleichen wie diejenigen der Punkte U und V . Jitsuka fand durch Abschreckversuche eine Löslichkeitsänderung UU' , die der Abb. 15 zu entnehmen ist. Demgegenüber steht die Auffassung von V. Jareš³⁹⁾ (1919), der aus der Konstitution der zinkreichen Zn-Cu-Al-Legierungen auf eine Sättigungsgrenze von 19,6% Cu entsprechend der Zusammensetzung CuZn_4 schloß. Haughton-Bingham ermittelten die Sättigungskonzentration des ϵ -Mischkristalles für 200° zu 0,6% Cu, und eine Löslichkeitsänderung VV' , die aus der Abb. 13 hervorgeht.

18. Die Kurven WZ und VZ des Beginns und des Endes der Erstarrung der η -Mischkristalle.

Die Genauigkeit der neuesten Bestimmungen von Haughton-Bingham führt uns von vornherein zu ihrer Annahme (vgl. Abb. 13). Von den Verfassern wurden jedoch leider keine Einzelwerte veröffentlicht (s. auch Tabelle 27).

Tabelle 27. Beginn und Ende der Erstarrung der η -Mischkristalle.

RA = Roberts-Austen, H u. N = Heycock u. Neville, S = Sackur, T = Tafel, Ja = Jitsuka.

Verfasser	Gew.-% Cu	Beginn der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verfasser	Gew.-% Cu	Beginn der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C
RA	1,9	425	419	Ja	1,0	422	420 ?
H u. N	1,838	422,79*	—	T	0,6	422	—
RA	1,8	420	—	Ja	0,5	421	419 ?
T	1,8	426	—	H u. N	0,402	419,77*	—
T	1,5	426	—	S	0,21	424	420
T	1,1	424	—	H u. N	0,134	419,17*	—
H u. N	1,042	421,70*	—				

19. Haben Zink und Kupfer Umwandlungspunkte?

Versuche, allotrope Modifikationen des Zinks nachzuweisen, sind sehr zahlreich gewesen. Dabei sind von den einzelnen Forschern die verschiedensten Wege beschritten worden. Hier kann nur auf das vorhandene Schrifttum verwiesen werden^{48-56, 148}).

Aus dem plötzlichen Abfall der Bearbeitbarkeit, der Festigkeit, Härte, Dichte und der diskontinuierlichen Änderung einiger physikalischer Eigenschaften sind dem Zink zwei Umwandlungspunkte bei 170—180° und 300—330° zugeschrieben worden. Neuerdings haben jedoch W.M. Pierce, E. A. Anderson und P. van Dyk⁵⁵) (1925) diese Annahme nicht bestätigen können. Durch Aufnahme von Röntgenbildern mit sehr reinem Zinkpulver (99,993% Zn) bei 20°, 115°, 220°, 295° und 400° konnten keine Veränderungen der Röntgenstruktur nachgewiesen werden. Zu demselben Ergebnis gelangten J. R. Freemann, P. F. Brandt und F. Sillers¹⁴⁸) (1926). Die genannten Eigenschaftsänderungen dürften danach andere Ursachen haben.

Die Frage nach einer Allotropie des Kupfers ist nach einer Arbeit von G. K. Burgess und J. N. Kellberg⁶²) (1915) endgültig zu verneinen [(s. d. Schrifttum⁵³⁻⁶²)].

20. Das Kombinations-schaubild.

In dem auf Grund der vorstehenden Besprechung kombinierten Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen (Abb. 23) sind die als sicher

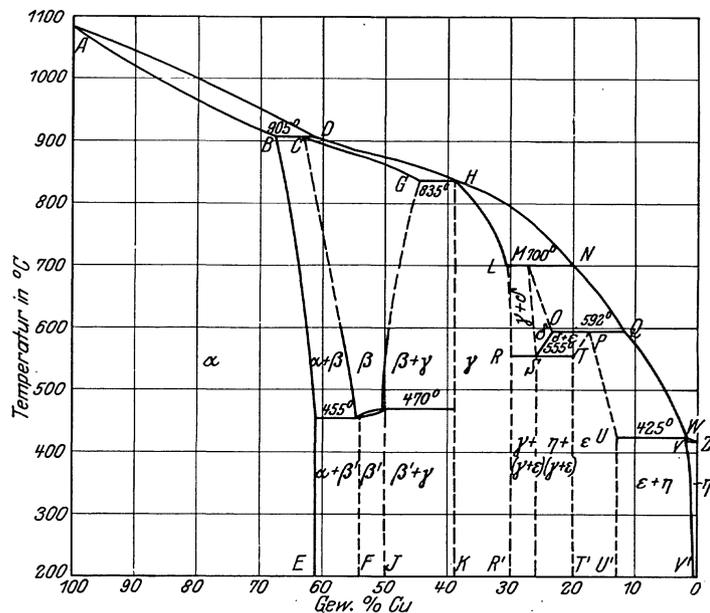


Abb. 23. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen auf Grund früherer Arbeiten kombiniert von O. Bauer und M. Hansen.

*) 100% Zn = 418,93°.

anzunehmenden Gleichgewichtskurven ausgezogen gezeichnet. Der Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurven bedarf hingegen einer erneuten Bestimmung (s. Abschnitt D).

Anhang.

Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit wurde uns eine Arbeit von E. Crepaz¹⁵⁴⁾ (1926) über die Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen bekannt. Da diese Arbeit bei der Auf-

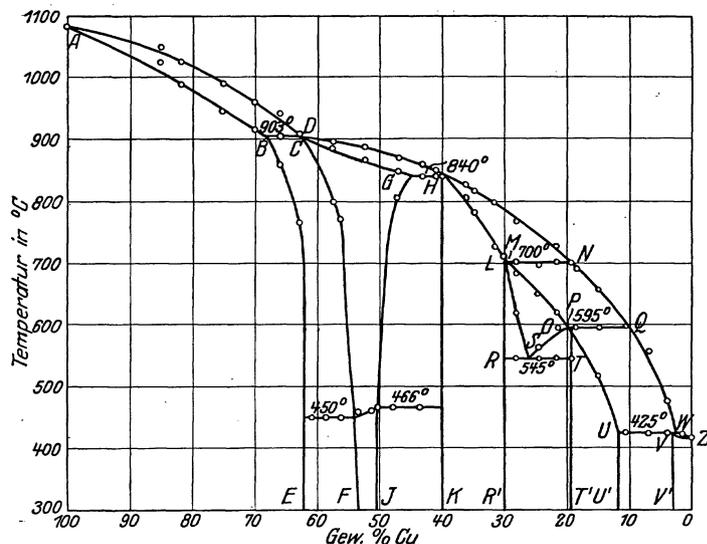


Abb. 23a. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach E. Crepaz (1926).

stellung des Kombinationsschaubildes nicht mehr berücksichtigt werden konnte, soll sie an dieser Stelle kurz besprochen werden.

Crepaz bestimmte die Phasengrenzkurven mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen. Die Ergebnisse sind in seinem Zustandsschaubild (Abb. 23a) niedergelegt, aus welchem alle Einzelheiten über Gleichgewichtstemperaturen und Sättigungsgrenzen hervorgehen. Die Sättigungsgrenze des α -Mischkristalls liegt danach bei 61,9% Cu für 400° und 68,0% Cu für 903°. In der Tabelle a sind die thermischen Daten über die Untersuchung der β -Umwandlung

zusammengestellt. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen für Erhitzung und Abkühlung. Die Umwandlungstemperaturen (450° für das $[\alpha + \beta]$ -Gebiet

Tabelle a.

Gew.-% Cu	Temperaturen der β -Umwandlung	
	Erhitzung °C	Abkühlung °C
60,72	451	450
58,68	453	450
56,18	451	450
53,46	457	458
51,13	460	456
50,29	464	464
47,84	466	465
43,57	468	466

Tabelle b.

Gew.-% Cu	Temperatur des Überganges	
	$\beta \rightleftharpoons (\alpha + \beta)$ °C	$\beta \rightleftharpoons (\beta + \gamma)$ °C
57,66	797	—
56,18	770	—
47,18	—	803

und 466° für das $[\beta + \gamma]$ -Gebiet) liegen etwas unterhalb der von Haughton-Griffiths (Abb. 60) gefundenen, die den Gleichgewichtstemperaturen am nächsten kommen.

Wesentlich ist noch zu bemerken, daß die von Crepaz gefundenen Temperaturen der Entmischung des β -Mischkristalls (Tabelle b) sicher nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Sie liegen, verglichen mit unseren Bestimmungen (Abschnitt D), etwa 70—200° oberhalb der Gleichgewichtstemperatur. Da Crepaz diese Temperaturen durch Erhitzungs-Widerstandskurven ermittelte, so ist der Grund für diese große Abweichung darin zu suchen, daß die Lösungsvorgänge $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ und $(\beta + \gamma) \rightarrow \beta$ mit starken Verzögerungen verbunden sind, die um so größer sind, je größer die Erhitzungsgeschwindigkeit ist.

II. Die Umwandlungen im β - und γ -Mischkristall und über die vermutete Umwandlung im α -Mischkristall.

a) Die Umwandlung im β -Mischkristall bei 453° bis 470° .

1. Geschichtlicher Überblick.

In diesem Abschnitt werden alle Arbeiten besprochen, die sich vornehmlich mit dem Studium des Umwandlungspunktes zwischen 450° und 470° in den Legierungen, welche die β -Kristallart enthalten, befassen; und zwar in der Reihenfolge ihrer Veröffentlichung.

Tabelle 28.

Gew.-% Cu	$^\circ\text{C}$	Gew.-% Cu	$^\circ\text{C}$
75,4	473	58,7	460
71,7	—	59,6	450
70,9	—	52,1	463
68,6	450	50,2	—
66,4	—	48,1	460
66,2	—	47,4	470
63,0	—	47,0	462
62,6	450	45,8	470
59,7	—		

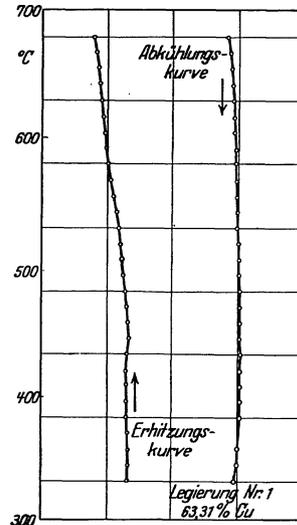


Abb. 24 a.

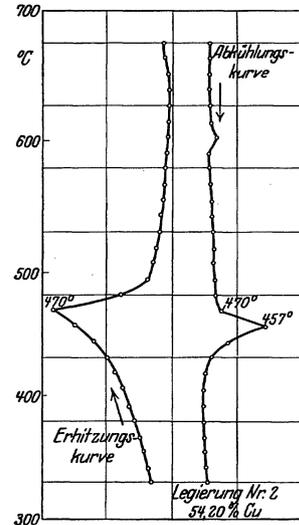


Abb. 24 b.

Die Geschichte dieser Umwandlung ist so alt wie die Geschichte der Konstitutionsforschung der Kupfer-Zinklegierungen selbst. 1897 beobachtete Roberts-Austen⁷⁾ auf den Abkühlungskurven von Schmelzen zwischen 75,4 und 45,8% Cu schwache Wärmetönungen bei wechselnden Temperaturen zwischen 450° und 473° (vgl. Tabelle 28). Abgesehen von den großen Unterschieden in der Umwandlungstemperatur, die auf Unterkühlungen zurückgeführt werden könnten, ist auffallend, daß Roberts-Austen auch in Legierungen des reinen α -Gebietes Verzögerungen beobachtet hat, allerdings nur bei dreien von acht untersuchten.

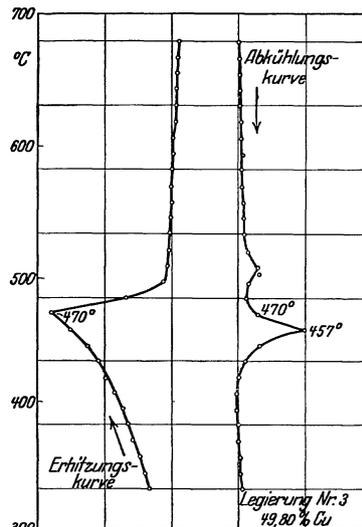


Abb. 24 c.

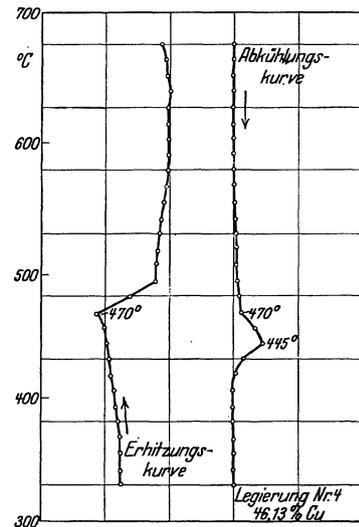


Abb. 24 d.

Abb. 24 a—d. Erwärmungs- und Abkühlungskurven von Kupfer-Zinklegierungen, welche die β -Kristallart enthalten, nach Carpenter und Edwards (1911). (Vgl. Tabelle 29.)

Roberts-Austen führte diese thermischen Effekte auf eine eutektoiden Kristallisation zurück (s. Abb. 3).

Shepherd⁸⁾ und Tafel¹⁰⁾ konnten die Existenz dieser Umwandlungshorizontalen nicht bestätigen (s. S. 5 und 6).

1911 gelang es Carpenter und Edwards¹³⁾, die Reaktion erneut festzustellen. Von vier

Tabelle 29.

Leg.-Nr-	Gew.-% Cu	Gew.-% Zn	Feingefüge
1	63,31	36,69	α
2	54,20	45,80	$\alpha + \beta$
3	49,80	50,20	β
4	46,13	53,87	$\beta + \gamma$

Legierungen, deren Zusammensetzungen in der Tabelle 29 angegeben sind, wurden Erhitzungs- und Abkühlungskurven nach der Osmondschen Methode aufgenommen. Wie aus der Abb. 24a hervorgeht, zeigen die Kurven der Legierung Nr. 1, die nur

Spuren von β enthielt, keine Richtungsänderung, während sie bei den anderen Legierungen (Abb. 24b, c, d) sehr deutlich in Erscheinung tritt*).

Die Umwandlung bei 400–500° ist also, im Gegensatz zur Feststellung von Roberts-Austen, nur auf die Legierungen beschränkt, die die β -Kristallart enthalten.

Weil in den drei untersuchten Fällen (Legierung 2–4) die Wärmetönung auf den Erhitzungskurven bei der gleichen Temperatur liegt, hielten Carpenter-Edwards eine polymorphe Um-



Abb. 25. $v = 1000$.

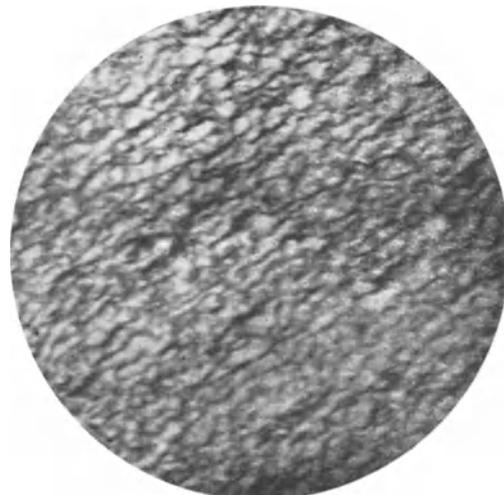


Abb. 26. $v = 2500$.

Zerfall von β in $\alpha + \gamma$ in einem Probestück einer Legierung von ursprünglich reinem β nach dreiwöchiger Glühung bei 350–400° (nach Carpenter und Edwards 1911).

wandlung in der β -Kristallart für ausgeschlossen, da aus der Verschiedenheit der Zusammensetzung des β -Mischkristalls in den Legierungen des $(\alpha + \beta)$ - bzw. $(\beta + \gamma)$ -Feldes sonst notwendigerweise ein Unterschied in der Umwandlungstemperatur folgen müßte. Sie nahmen daher einen eutektoiden Zerfall des β -Mischkristalls an und änderten das Shepherdsche Schaubild in der in Abb. 9 angegebenen Weise. Da trotz der Ergebnisse neuerer Arbeiten die Annahme von Carpenter-Edwards immer noch Anhänger hat, sollen die Arbeiten, auf die sich ihre Auslegung der Umwandlungserscheinung aufbaut, etwas eingehender besprochen werden, als in diesem Zusammenhang notwendig wäre.

*) Die Knicke auf den Abkühlungskurven der Legierungen Nr. 2 und 3 oberhalb 500° sind auf die Ausscheidung von α - bzw. γ -Kristallen aus dem β -Mischkristall zurückzuführen.

Eine Legierung mit 53,52% Cu, die ausschließlich aus der β -Kristallart bestand, wurde von Carpenter und Edwards 50—70° unterhalb des Umwandlungspunktes geglüht und von Zeit zu Zeit mikroskopisch geprüft. Die Abbildungen 25 und 26 geben das Feingefüge nach dreiwöchiger Glühdauer bei 1000- und 2500facher Vergrößerung wieder. Abb. 27 zeigt zum Unterschied davon das Feingefüge eines bei 600° geglühten und abgeschreckten Stückes, gleichfalls bei 2500facher Vergrößerung (Ätzmittel: Ammoniak + Wasserstoffsuperoxyd). Carpenter-Edwards bemerken, daß mindestens eine 1000fache Vergrößerung notwendig ist, um den Zerfall sichtbar zu machen.

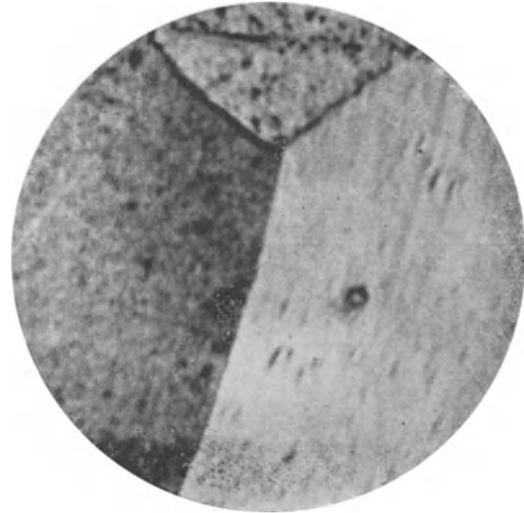


Abb. 27. $v = 2500$. Zeigt die Homogenität von β oberhalb 470° C (Carpenter und Edwards).

In dem Meinungswechsel⁶³), der sich in England an diese Arbeit von Carpenter-Edwards anschloß, kommt zum Ausdruck, daß die veröffentlichten Photographien des Feingefüges (Abb. 25—27) nicht als ein Beweis für den Zerfall des β -Mischkristalls in α und γ angesehen werden könnten. Die scheinbare Heterogenität könne durch das Ätzmittel hervorgerufen sein, eine Tatsache, die in vielen Fällen, besonders bei derartig starken Vergrößerungen, zu beobachten sei. Die beobachtete Konstanz der Umwandlungstemperatur sei gleichfalls kein Beweis dafür, daß eine polymorphe Umwandlung auszuschließen sei. Einmal könnten die zu erwartenden Temperaturunterschiede sehr klein sein, zum anderen sei auch der in Abb. 28 angegebene Verlauf der Gleichgewichtskurven möglich [C. H. Desch⁶³]. Ein weiterer Grund, der den eutektoiden Zerfall unwahrscheinlich mache, sei der, daß selbst nach einer Glühdauer von drei Wochen keine stärkere Koagulation der Zerfallsprodukte eingetreten sei.

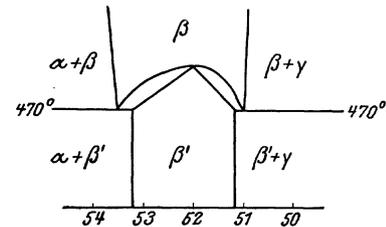


Abb. 28. Hypothetische Deutung der thermischen Effekte bei 470° nach Desch (1911).

Um dieser Kritik zu begegnen, unternahm Carpenter¹⁴) weitere Versuche. Drei Legierungen mit den in der Tabelle 30 angegebenen Zusammensetzungen wurden in einem Thermostaten, dessen Heizflüssigkeit siedender Schwefel war (Kp. 445°), geglüht und von Zeit zu Zeit mikroskopisch untersucht. Die Probestücke waren unter etwas vermindertem Druck in Glasröhren eingeschmolzen.

Die Legierung Nr. 1 bestand aus reinem β („scheinbarem“ β nach Carpenter), und die Legierungen Nr. 2 und 3 enthielten geringe Anteile an der α - bzw. γ -Kristallart. Diese Spuren der fremden Kristallarten sollten nach Ansicht Carpenters eine Keimwirkung auf die zu koagulierenden α - bzw. γ -Teilchen ausüben und so einen beschleunigten und deutlicher sichtbaren Zerfall des β -Mischkristalls bewirken.

Die Legierung Nr. 1 zeigte selbst nach sechswöchigem Anlassen keine, bei schwächeren Vergrößerungen sichtbare Aufspaltung. In den Legierungen 2 und 3 spielten sich jedoch durch-

Tabelle 30.

Leg.-Nr.	Gew.-% Cu	Gew.-% Zn
1	52,12	47,85
2	54,20	45,77
3	50,35	49,61

greifende Veränderungen ab, die aus den Abb. 29—41 hervorgehen*). Als Ätzmittel wurden $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ und eine 25proz. Ammoniaklösung + Wasserstoffsperoxyd verwendet. Welches von beiden Ätzmitteln in den einzelnen Fällen genommen wurde, ist nicht angegeben.

Zu den Lichtbildern (Abb. 29—41) bemerkt Carpenter im einzelnen folgendes: Abb. 29 zeigt große β -Polyeder, an deren Korngrenzen sich kleine, hellere α -Teilchen befinden (Aus-



Abb. 29. $v = 150$. 54,20% Cu, gegossen. Große Körner von scheinbarem β mit dünnen, hellen α -Säumen, hauptsächlich im oberen Teil des Bildes (Carpenter).



Abb. 30. $v = 400$. 54,20% Cu, drei Tage bei $420-430^\circ$ geglüht. Zerfall von β in lamellares Eutektoid ($\alpha + \gamma$). Die Struktur ist typisch perlitisch (Carpenter).

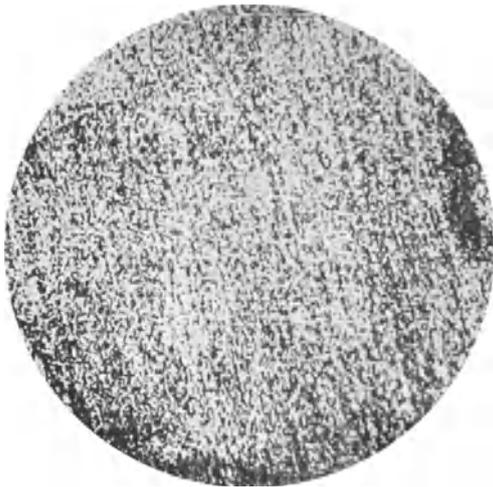


Abb. 31. $v = 150$. 54,20% Cu, drei Tage bei $420-430^\circ$ geglüht (Carpenter).

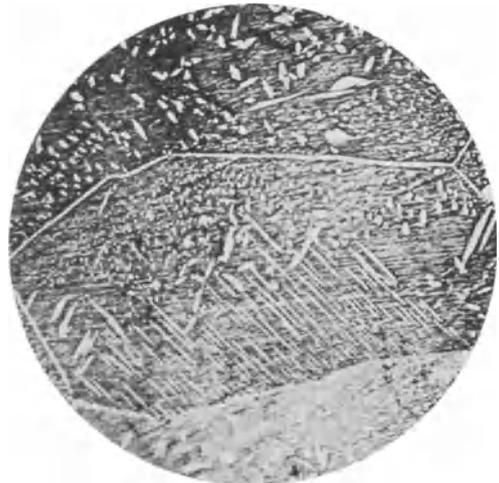


Abb. 32. $v = 150$. 54,20% Cu. Feingefüge eines anderen Stückes nach zehntägigem Glühen bei 445° . α -Kristalle (weiß) kristallisieren aus den Körnern des scheinbaren β (Carpenter).

gangslegierung). Nach dreitägigem Glühen (Abb. 30, Vergr. $400\times$!) zeigte sich, daß in wenigen Kristalliten eine „typisch eutektoider Umwandlung“ eingetreten war, während andere gänzlich unverändert erschienen. Die Mehrzahl der β -Kristallite wies eine körnige Struktur auf, wie sie Abb. 31 wiedergibt, in der „eine sehr große Zahl weißer Flecken auf dunklem Grunde erscheinen“.

*) Die Lichtbilder nebst Beschreibung sind der Carpenterschen Arbeit entnommen.

„Diese weißen Flecken sind (nach Carpenter) die α -Kristalle, die aus dem ($\alpha + \gamma$)-Eutektoid auskristallisieren.“ Abb. 32 entspricht dem Feingefüge eines anderen Stückes nach zehntägigem Glühen bei 445° . Die Abb. 33, 34 und 35 zeigen das Gefüge nach einer Glühdauer

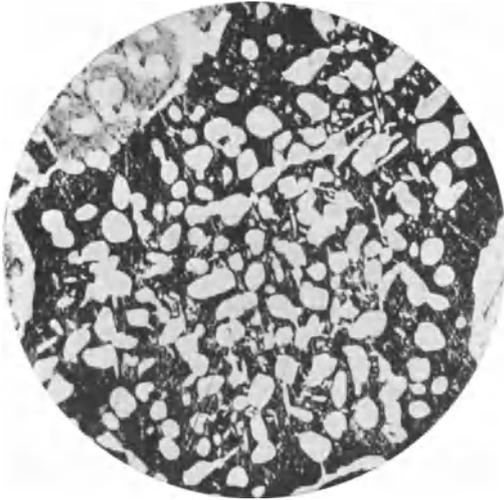


Abb. 33. $v = 150$. 54,20% Cu. Zeigt das Zusammenballen von α zu groben Kristallen nach dreiwöchiger Glühung bei 445° (Carpenter).

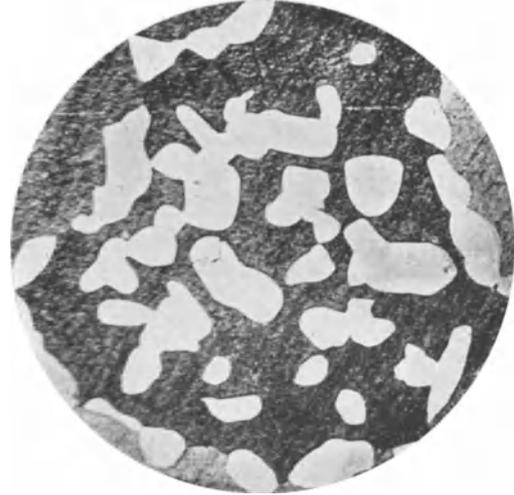


Abb. 34. $v = 150$. 54,20% Cu. Weiteres Zusammenballen der α -Kristalle (weiß) nach fünfwöchiger Glühung bei 445° (Carpenter).

von 3, 5 und 8 Wochen bei derselben Temperatur. Die Abbildungen beweisen nach Carpenter das fortschreitende Zusammenballen der α -Teile zu großen Kristallen. Wurde das Probestück (Abb. 35) anschließend 24 Stunden bei 700° geglüht und langsam erkalten gelassen, so bestand es wieder aus β -Kristalliten.

Die Versuchsreihe, die mit der Legierung Nr. 3 ausgeführt wurde, führte zu ähnlichen Ergebnissen: (Abb. 36—41)

a) „Die Auskristallisation von γ geht jedoch langsamer vor sich als die von α . Kristallite, die einen lamellaren eutektoiden Zerfall erleiden, wurden nicht beobachtet.“

b) Von Abb. 39 ab erscheint die γ -Kristallart durch das Ätzen dunkel gefärbt. Diese Umkehrung der Ätzeigenschaften hält Carpenter für eine Bestätigung seiner Ansicht, da das Verhalten eines Gemenges von „ β “- und γ -Kristallen dem Ätzmittel gegenüber notwendigerweise ein anderes sein müsse als eines Gemenges aus α - und γ -Kristallen*). Abb. 38 zeigt diesen Übergang zur Dunkelfärbung der γ -Kristallart. Carpenter schließt aus seinen Versuchen:

c) „Beim Abkühlen zerfällt der β -Mischkristall bei 470° in eine sehr innige Mischung winziger α - und γ -Teilehen.“



Abb. 35. $v = 150$. 54,20% Cu. Nach achtwöchigem Glühen bei 445° . Zeigt die annähernde Beendigung des Zerfalls. $\alpha =$ weiß, $\gamma =$ dunkel (Carpenter).

*) G. Masing⁸⁰⁾ hat darauf hingewiesen, daß diese Schlußfolgerung unzutreffend ist, da die Färbung der Bestandteile in einem ($\beta + \gamma$)-Gemenge bei der Ätzung mit $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ in hohem Maße von der Konzentration des Ätzmittels und von den Ätzbedingungen abhängt, was auch wir bestätigen konnten.

d) „Die Tatsache, daß das reine Eutektoid selbst nach sechswöchigem Glühen 15° unterhalb der Zerfallstemperatur nicht die geringsten Anzeichen eines Zusammenballens zeigt, beweist, wie innig die „molekulare“ Mischung der α - und γ -Teile ist.“

e) „Die α - und γ -Kerne im „scheinbaren“ β sind nicht kristallin, sondern amorph.“

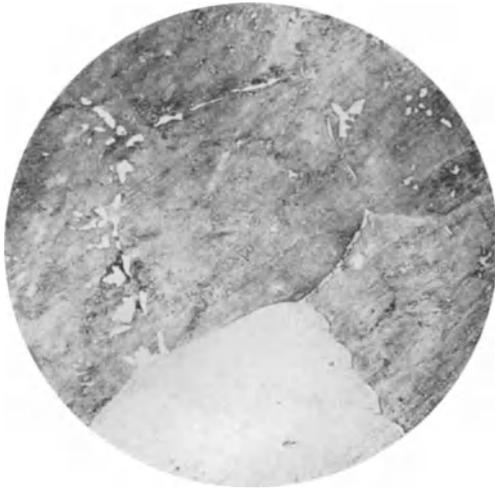


Abb. 36. $v = 150$. 50,35% Cu, gegossen. Große Körner von scheinbarem β mit γ -Einsprenglingen (Carpenter).

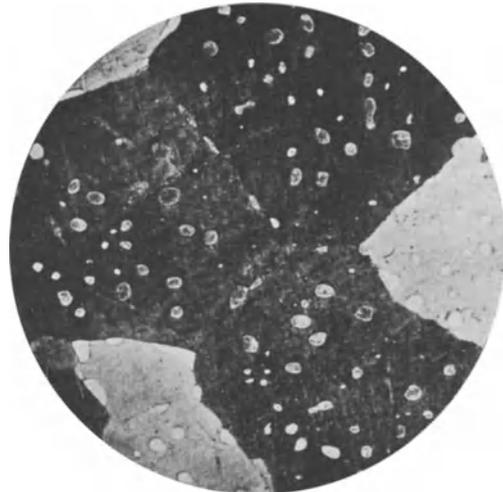


Abb. 37. $v = 150$. 50,35% Cu, nach zehntägiger Glühung bei 445° . Auskristallisation von hellen γ -Kristallen aus scheinbarem β (Carpenter).

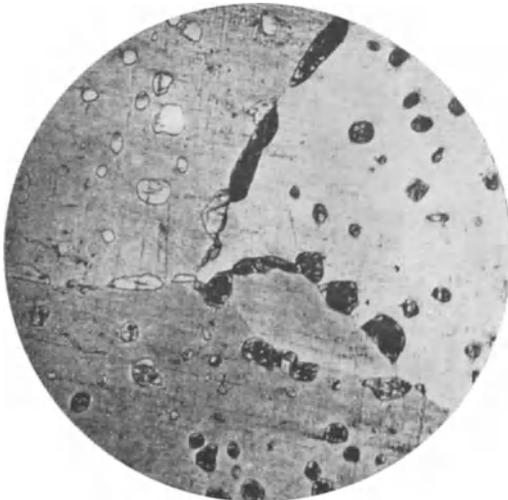


Abb. 38. $v = 150$. 50,35% Cu, nach dreiwöchiger Glühung bei 445° . Die γ -Kristalle erscheinen hell, gesprenkelt und dunkel in einer Grundmasse von scheinbarem β , (Carpenter).

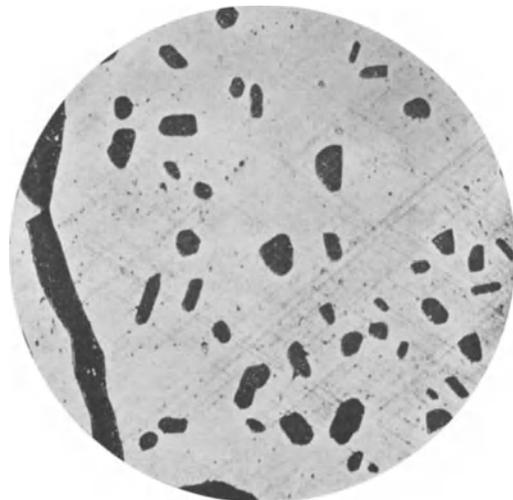


Abb. 39. $v = 150$. 50,35% Cu, nach fünfwöchiger Glühung bei 445° ; $\gamma =$ dunkel (Carpenter).

f) Wegen der strukturellen Stabilität des „scheinbaren“ β kann man dasselbe praktisch für einen Konstituenten halten, solange es bei Raumtemperatur verweilt.

Durch diese Arbeit schien tatsächlich der Beweis für einen Zerfall des β -Mischkristalls in ein Eutektoid ($\alpha + \gamma$) erbracht zu sein, und das Schaubild von Carpenter (Abb. 9) fand daher weite Annahme, trotzdem es nicht an Einwänden⁶⁴⁾ fehlte.

Im folgenden soll versucht werden, darzutun, daß die von Carpenter veröffentlichten Photographien des Feingefüges (Abb. 29—41) seine Auffassung nicht bestätigen.

Bestimmt man die Flächenanteile (durch Auszählen oder Auswägen von Millimeterpapier) der von Carpenter als α und γ angesprochenen Kristallarten in Abb. 35 (Legierung 2 mit 54,2% Cu nach achtwöchiger Glühung bei 445°), so erhält man 59 Flächenprozent γ . Nach Carpenters Schaubild müßte diese Legierung etwa 40 Flächenprozent γ haben, wenn man annimmt, daß die genannte Wärmebehandlung zum Gleichgewichtszustand geführt hat*). Da eine Verwechslung der α - und γ -Kristallarten völlig unmöglich erscheint, so steht diese Tatsache von vornherein mit Carpenters Annahme in Widerspruch. Die Legierung mit 50,35% Cu hat nach neunwöchiger Glühdauer (Abb. 41) 40 Flächenprozent γ und sollte nach Carpenters Diagramm 57 Flächenprozent haben. Es ergibt sich somit die widersinnige Tatsache, daß nach gleicher Wärmebehandlung die kupferreichere Legierung eine größere Menge an der



Abb. 40. $v = 150$. 50,35% Cu, nach siebenwöchiger Glühung bei 445° (Carpenter).

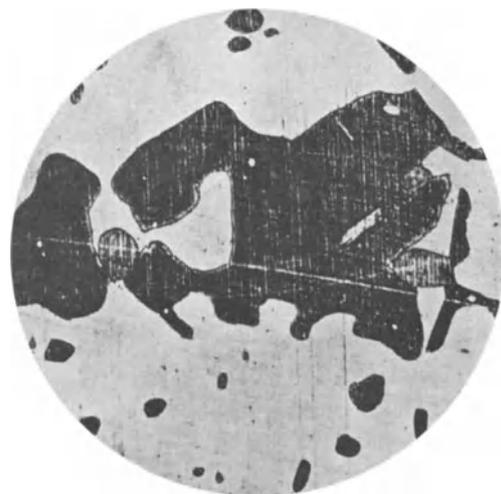


Abb. 41. $v = 150$. 50,35% Cu, nach neunwöchiger Glühung bei 445°. $\gamma =$ dunkel, $\alpha =$ hell (Carpenter).

γ -Kristallart hat als die kupferärmere. Bei der Abb. 40 (mit 30 Flächenprozent γ) würde das Mißverhältnis noch größer sein. Abgesehen davon, daß die Erklärung Carpenters die Annahme ganz abnormer Eigenschaften (amorphe Phasen, unwahrscheinliche Stabilität von „scheinbarem“ β) notwendig macht, folgt hieraus, daß Carpenters Annahme durch die veröffentlichten Schlibfbilder keineswegs bewiesen wird. (Erklärungsversuch für seine Ergebnisse s. S. 46.)

In einer dritten Arbeit von Carpenter¹⁵⁾ wurde zunächst die Annahme, daß die eutektoide Legierung praktisch als stabil anzusehen sei, dadurch bestätigt, daß in einer Legierung mit 52,12% Cu und 47,86% Zn selbst nach 4 Monate langem Glühen bei 445° kein Zerfall nachgewiesen werden konnte. Carpenter erklärt dieses Verhalten damit, daß der Zerfall bei 470° äußerst schnell eintritt, was eine günstige Vorbedingung für die Ausscheidung der Zerfallsprodukte in amorpher (!) Form sei, da die Kräfte für eine Kristallisation nicht zur Auswirkung gelangen könnten. Von dieser Annahme ausgehend, schreckte Carpenter die genannte Legierung mehrere Male nacheinander in flüssiger Luft ab, um dadurch eine Auskristallisation der

*) Für eine $\alpha(\alpha + \beta)$ -Grenze von 61% Cu und eine $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenze von 41,5% Cu müßte der Anteil an der γ -Kristallart 35 Flächenprozent betragen. Es wird nicht verkannt, daß eine solche Beweisführung nur einen ungefähren Anhalt geben kann, da nicht bekannt ist, ob die von Carpenter veröffentlichten Photographien den tatsächlichen Mengenverhältnissen der Strukturbestandteile entsprechen.

Zerfallsbestandteile zu erzwingen. Abb. 42 zeigt das Feingefüge einer Probe nach 6 Abschreckungen in flüssiger Luft. Neben den hellen, regelmäßig begrenzten Kristallen wurden auch noch andere körnige „Zerfallsprodukte“ beobachtet, u. a. die in Abb. 43 wiedergegebenen. Ein zehntägiges Glühen bei 420° hatte eine Vergrößerung des in Abb. 43 gezeigten körnigen Komplexes zur Folge, während die kleinen weißen Kristalle (Abb. 42) bei dieser Behandlung wieder verschwanden. Durch weiteres wiederholtes Abschrecken in flüssiger Luft und darauffolgendes Glühen bei 420° verschwanden auch die körnigen Ausscheidungen zum größten Teil. Daraus folgt, daß die durch Abschrecken in flüssiger Luft gewonnenen neuen Kristallarten keine stabilen Phasen darstellen und daher auch nicht als Zerfallsprodukte des β -Mischkristalles angesehen werden können. Da die von Carpenter veröffentlichten Photographien (s. als Beispiel Abb. 43)



Abb. 42. $v = 150$. Ausscheidung zahlreicher weißer Kristalle, hauptsächlich von kubischer oder oktaedrischer Gestalt, aus der β -Kristallart durch wiederholtes Abschrecken in flüssiger Luft (Carpenter).

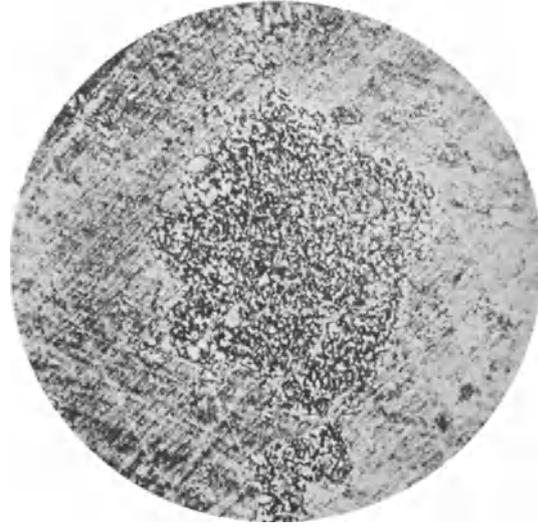


Abb. 43. $v = 150$. Zeigt die Aufspaltung in einen körnigen Komplex (Carpenter).

auch keine andere einwandfreie Deutung zulassen und Carpenter selbst die Frage nach der Entstehung dieser Kristalle unbeantwortet läßt, so erübrigt sich ein näheres Eingehen auf die weiteren Versuche, die in dieser Arbeit beschrieben werden*).

1914 haben R. J. Dunn und O. F. Hudson⁶⁵⁾ durch Dauerglühungen (bis 11 Wochen) die Veränderung des Feingefüges einer reinen Cu-Zn-Legierung mit 55,4% Cu in der gleichen Weise wie Carpenter mikroskopisch verfolgt. Das geschmiedete Ausgangsmaterial bestand aus reinen β -Kristalliten, stellte also, wie wir heute wissen, eine übersättigte feste Lösung dar. Nach höchstens dreitägigem Glühen bei 445° war die Entmischung (Ausscheidung der α -Kristalle) vollendet und das Phasengleichgewicht erreicht. Längeres Glühen hatte dann nur ein durch Diffusion bedingtes Zusammenballen der ursprünglich kleinen α -Kristalle zu groben Kristallen zur Folge.

In demselben Jahre veröffentlichte Hudson⁶⁶⁾ einen weiteren wichtigen Beitrag, der die Unhaltbarkeit der Carpenterschen Deutung des thermischen Effektes bei 460 – 470° bewies. Um zu zeigen, daß die β -Kristallart unterhalb 460° beständig ist, wurde eine Schmelze mit 40% Cu (γ) auf einen gerade erstarrten Kupferregulus gegossen. Nach Abb. 44, Nr. 1, hatte sich dabei an der Begrenzungsfläche zwischen Kupfer und γ -Mischkristall eine Zone von der

*) Auf eine vierte Arbeit von Carpenter¹⁶⁾ wird weiter unten (S. 54) kurz eingegangen werden.

β -Kristallart gebildet, die von $(\alpha + \beta)$ - und $(\beta + \gamma)$ -Zonen eingesäumt war. Durch Glühen eines Probestückes aus dieser Diffusionszone unterhalb 460° (435°) nahm die Menge der β -

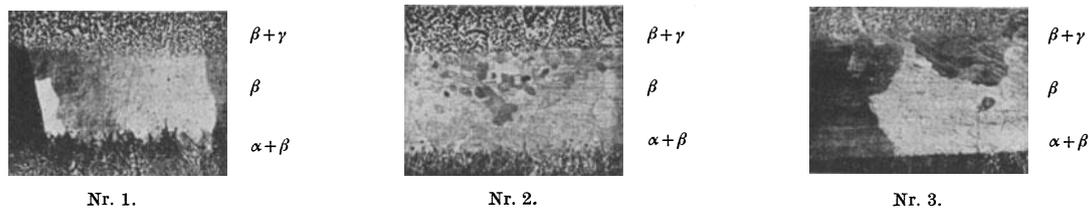


Abb. 44. Inhomogene Messinglegierung (nach Hudson). (Etwa $\frac{1}{2}$ Größe des Originals.) Nr. 1. Unbehandelt. $v = 20$. Nr. 2. 12 Tage bei 435° geblüht. $v = 20$. Nr. 3. 32 Tage bei 435° geblüht. $v = 20$.

Kristallart zu (Abb. 44, Nr. 2 und 3). Ein besserer Beweis für die Stabilität der β -Kristallart dürfte kaum erbracht werden können als dadurch, daß diese Kristallart unterhalb 460° entsteht. Wie aus der Abb. 44 weiter hervorgeht, hat in der β -Zone eine Umkristallisation stattgefunden: die ursprünglich großen β -Kristalle (Nr. 1) sind durch das Glühen in zahlreiche kleine (Nr. 2) aufgespalten worden, eine Beobachtung, die auch schon Carpenter⁶⁷⁾ gemacht hatte*). Andere Diffusionsversuche (Kupferstab und 70 : 30 Messing in geschmolzenem Zink unter 450° u. a.) bestätigten gleichfalls die Bildung von β unterhalb von 460° .

Aus seinen Versuchen folgert Hudson, daß der β -Mischkristall bei 460° eine polymorphe Umwandlung $\beta \rightleftharpoons \beta_1$ durchmacht; er schließt sich somit dem hypothetischen Schaubild von Desch



Abb. 45. NH_3 -Ätzung. $v = 100$. 55,4% Cu. Gegossen (Hudson).

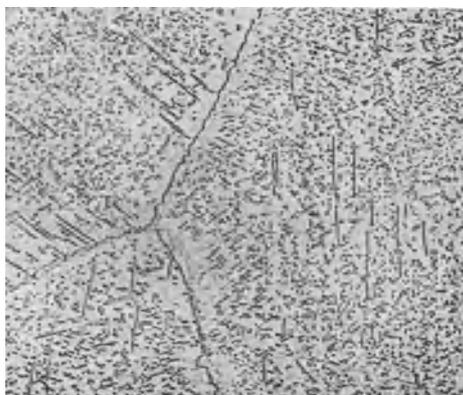


Abb. 46. NH_3 -Ätzung. $v = 100$. 55,4% Cu. 2 Stunden bei 440° geblüht (Hudson).

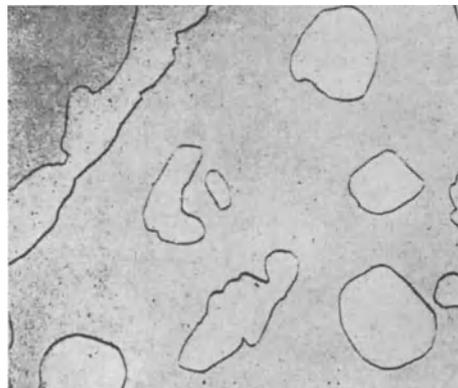


Abb. 47. NH_3 -Ätzung. $v = 100$. 55,4% Cu. 8 Wochen bei 440° geblüht (Hudson).

(Abb. 28) an. Schließlich wurden noch von Hudson die auf S. 39—43 beschriebenen Versuche von Carpenter unter denselben Bedingungen mit Legierungen von 55,4% Cu und 50,1% Cu und einer reinen β -Legierung wiederholt. Ein eutektoider Zerfall des β -Mischkristalls konnte nicht festgestellt werden; vielmehr geht aus den veröffentlichten Photographien (Abb. 45—47

*) Siehe Anm. auf Seite 57.

für die Legierung mit 55,4% Cu) hervor, daß sich das Phasengleichgewicht schon nach sehr kurzer Zeit einstellt, und daß längeres Glühen nur ein Zusammenballen der anfangs kleinen α - bzw. γ -Kristalle bewirkt. Da eine Legierung mit 55,4% Cu im Gleichgewichtszustand aus β -Kristallen mit Einlagerungen aus α -Kristallen bestehen muß (s. Abb. 23), so folgt aus Abb. 45, daß die Legierung im Ausgangszustand nicht im Gleichgewicht war. Hudson schloß daraus, daß die Legierungen dieser Zusammensetzung stark zu Übersättigung neigen; ebenso wahrscheinlich erscheint es, daß das Gießen einer Abschreckung gleichkam, so daß der β -Zustand nahezu erhalten blieb. (Abb. 45 zeigt, daß die Entmischung an den Korngrenzen begonnen hat.) Ein Glühen bei hinreichend hohen Temperaturen brachte dann in kurzer Zeit (s. Abb. 46) die Entmischung, die nach dem Gleichgewichtsschaubild (Abb. 23) eintreten muß, hervor. Überdies konnte durch Abschrecken von 480—90° bzw. 425° festgestellt werden, daß mit der Umwandlung eine Löslichkeitsänderung von α in β eintritt: Die Löslichkeit von α in β nimmt mit fallender Temperatur ab. Nach achtwöchiger Glühung bei 440° (Abb. 47) war eine bedeutende Vergrößerung der α -Kristalle eingetreten.

Hudson war somit zu demselben Endzustand gelangt wie Carpenter, d. h. nach achtwöchigem Glühen kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur befanden sich die beiden Kristallarten in grober Verteilung nebeneinander (vgl. die Abb. 35 und 47). Da es also möglich ist, die Strukturänderungen, die durch das Glühen eintreten, vollkommen nach dem Gleichgewichtsschaubild zu erklären und Carpenters Deutung der Umwandlung als nicht erwiesen gilt, so folgt, daß Carpenter seine Strukturbestandteile nicht richtig gedeutet hat. Vergleicht man außerdem die Abb. 32 und 46 miteinander, so wird die Gleichheit des Vorganges offenbar. Mit der Legierung mit 50,1% Cu gelangte Hudson zu ganz analogen Ergebnissen. Ungeklärt bleibt nur, daß die Strukturbestandteile in Carpenters Abb. 32 in einem Mengenverhältnis stehen, welches nach dem Gleichgewichtsschaubild unmöglich erscheint, während sie in Hudsons Legierung (Abb. 47 mit etwa 25% α) in einem zu erwartenden Verhältnis stehen.

Carpenters thermischer Nachweis der β -Umwandlung konnte von N. Parravano¹⁷⁾ (1914) bestätigt werden. Aus Tabelle 31 ist jedoch zu entnehmen, daß die Wärmetönung auf den Abkühlungskurven nur bei der Hälfte der untersuchten Legierungen gefunden wurde. Parravano schloß sich der Deutung Carpenters an (Abb. 10).

Tabelle 31. Thermische Daten für die β -Umwandlung nach Parravano.

Gew.-% Cu	° C	Gew.-% Cu	° C
62,92	480	49,54	470
60,48	—	48,90	—
59,23	—	45,20	470
54,45	460	42,51	470
51,89	—	42,04	—

Von besonderer Wichtigkeit ist die thermische Untersuchung der β -Umwandlung von M. Slavinski³⁴⁾*) (1914), die dem Zustandsschaubild von P. Saldau und J. Schmidt zugrunde gelegt ist. Aus Ab-

bildung 19 geht hervor, daß die Reaktionstemperatur im ($\alpha + \beta$)-Gebiet bei 450° liegt, im β -Felde von 450° auf 460° ansteigt und im ($\beta + \gamma$)-Gebiet bei dieser Temperatur konstant bleibt. Es ist klar, daß eine solche Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung die Unhaltbarkeit der Carpenterschen Eutektoidtheorie erweist.

W. Broniewski¹⁸⁾ (1915), dem nur die Arbeiten von Carpenter und Hudson bekannt waren, hat die Umwandlung im β -Mischkristall der Umwandlung einer Verbindung CuZn zugeschrieben (s. S. 9f. und Abb. 11).

M. Oknow⁶⁸⁾*) (1915) hat durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes von geglühten und abgeschreckten Proben einer Legierung mit 43% Cu festgestellt, daß die Umwandlung bei

*) Die Originalarbeit war uns leider nicht zugänglich.

470° mit einer Volumenänderung verbunden ist. Mit fallender Temperatur nimmt das spez. Volumen um etwa 0,4% ab.

In einer Arbeit über die Konstitution von Messinglegierungen mit kleinen Zinngehalten erbrachten O. F. Hudson und J. M. Jones⁶⁹⁾ (1915) indirekt den Beweis, daß die β -Kristallart bei Raumtemperatur beständig ist. Trotz längeren Glühens unterhalb 450° konnte festgestellt werden, daß es ternäre homogene Cu-Sn-Zn-Mischungen nach Art und Färbung der β -Mischkristalle gibt, die ihrerseits ein homogenes Existenzgebiet im Zweistoffsystem voraussetzen (s. Abb. 48).

Dem in Abschnitt 1, S. 10 eingehend besprochenen Schaubild von Mathewson-Davidson¹⁹⁾ (Abb. 12) sind die thermischen Daten über die β -Umwandlung von Hatch (1917) zugrunde gelegt, die hier erwähnt werden mögen (s. Tabelle 32). Die Erhitzungs- und Abkühlungskurven wurden nach dem Differentialverfahren aufgenommen; die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit betrug etwa 10° in der Minute. Aus der Tabelle 32 und der Abb. 12 ist zu ersehen, daß die gleiche Temperatur-Konzentrations-

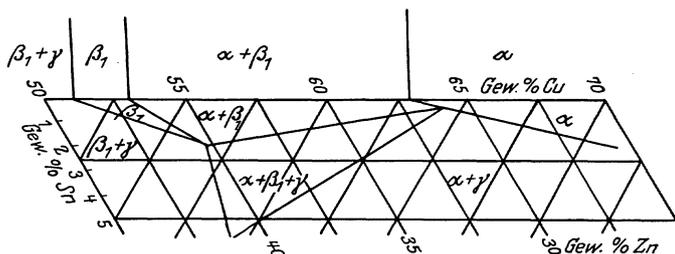


Abb. 48. Zustandsschaubild der Cu-Sn-Zn-Legierungen mit 5% Sn, nach Hudson und Jones (1915).

abhängigkeit der β -Umwandlung gefunden wurde wie von Slavinski (s. o.). Die Umwandlungstemperatur ist im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet im Mittel 465° und steigt im β -Felde um 12° an, um bei 477° (im Mittel) im $(\beta + \gamma)$ -Gebiet konstant zu bleiben. Auf Grund mikroskopischer Prüfung schlossen Mathewson-Davidson, daß durch die β -Umwandlung eine schroffe Löslichkeitsabnahme von α in β mit fallender Temperatur stattfindet (Abb. 12) (s. auch Hudson S. 45).

Tabelle 32. Thermische Daten der β -Umwandlung nach Hatch.

Gew.-% Cu	Beginn der Umwandlung Erhitzung ° C	Höhepunkt der Umwandlung Erhitzung ° C	Beginn der Umwandlung Abkühlung ° C	Höhepunkt der Umwandlung Abkühlung ° C
61,5	463	469	463	459
58,5	462	473	467	457
54,5	463	477	471	455
53,5	469	479	475	463
52,3	471	479	477	467
50,4	475	486	479	469
49,7	475	484	479	470
45,0	475	481	477	471
40,8	—	—	—	467

Die zuerst von M. Oknow (s. o.) festgestellte Volumenveränderung, welche die β -Umwandlung auszeichnet, ist von P. D. Merica und L. W. Schad⁷⁰⁾ (1919) genauer ermittelt worden. Sie bestimmten die lineare thermische Ausdehnung von zwei reinen Messinglegierungen mit 64,6% Cu (α) und 55,5% Cu ($\alpha + \beta$). Während die Ausdehnungskurve der α -Legierung zwischen 20 und 600° einen völlig kontinuierlichen Verlauf aufweist, zeigt die Kurve der $(\alpha + \beta)$ -Legierung eine Diskontinuität. Bei etwa 300° beginnt die Ausdehnung pro Grad immer mehr anzuwachsen und erreicht bei etwa 455° ihren Höhepunkt. Bei dieser Temperatur befindet

sich ein deutlicher Knick; oberhalb 455° verläuft die Ausdehnungs-Temperaturkurve wieder kontinuierlich und parallel der Kurve der α -Legierung. Die mittlere Ausdehnungszahl für die einzelnen Temperaturintervalle ändert sich entsprechend.

Im folgenden Jahre (1920) hat P. Braesco⁷¹⁾ diese Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung bestätigt. Braesco, der von der eutektoiden Natur der β -Umwandlung überzeugt war, untersuchte das dilatometrische Verhalten von Legierungen mit 72, 58, 56, 54, 52 und 41% Cu. Die Kurve für das 72er Messing (α) zeigt keine Unregelmäßigkeit. Eine deutliche Richtungsänderung zeigt dagegen die veröffentlichte Kurve der Legierung mit 56% Cu ($\alpha + \beta$), und zwar ist der Kurventypus derselbe wie der von Merica-Schad (S. 47) gefundene. „Von etwa 350° wird der Anstieg immer schneller, und die Kurve hat bei 460–465° einen Inflexionspunkt, der beim Erkalten bei etwa 440° liegt.“ Die Kurven für die übrigen untersuchten Legierungen ähneln nach Braescos Angabe dieser Kurve sehr, nur die Legierung mit 58% Cu zeigt eine viel schwächere Richtungsänderung, so daß die Bestimmung des Knickpunktes schwer ist. Um die β -Umwandlung mit anderen bekannten Umwandlungen zu vergleichen, untersuchte Braesco u. a. die thermische Ausdehnung einer Cu-Sn-Legierung mit 25% Sn. Die Ausdehnungskurve dieser Legierung zeigt im Gegensatz zu den gefundenen Kurven der Cu-Zn-Legierungen einen schroffen Abfall der Ausdehnung bei etwa 520°, die Schrumpfungskurve einen entsprechenden Anstieg bei etwa 500°. Da bei der Cu-Sn-Legierung bei 520° ganz sicher eine eutektoide Reaktion vorliegt, so vermutet Braesco wegen des davon abweichenden Verhaltens der Cu-Zn-Legierungen, daß sich in ihnen die eutektoide Reaktion $\beta \rightleftharpoons (\alpha + \gamma)$ viel langsamer vollziehe.

Zu einer Bestätigung der Diffusionsergebnisse von Hudson (s. S. 45) gelangte H. Weiss⁷²⁾ (1920) bei Diffusionsversuchen von Kupfer und Zink ineinander bei 400°. Nach zweitägiger Glühung hatte sich eine feine Zone der β -Kristallart gebildet, die daran erkannt wurde, daß ein Parallelversuch mit ($\alpha + \beta$)-Messing und Zink angestellt wurde. „Der β -Bestandteil wird nach diesen Erfahrungen kein Eutektoid sein, das nicht unter dem Mikroskop aufzulösen ist,

sondern ein Bestandteil von der gleichen Natur wie die γ - oder ε -Kristallarten.“

F. Doerinckel und M. Werner⁷³⁾ (1921) haben die spezifische Wärme einiger technischer Cu-Zn-Legierungen mit etwa 85, 72, 67, 63 und 58% Cu bei höheren Temperaturen bestimmt. In den Kurven der mittleren spezifischen Wärme in Abhängig-

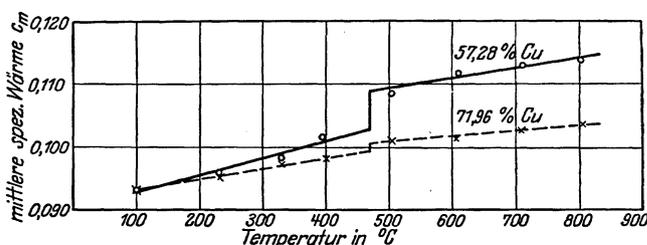


Abb. 49. Mittlere spezifische Wärme bei hohen Temperaturen von Kupfer-Zinklegierungen mit etwa 72 und 57% Cu nach Doerinckel-Werner (1921).

keit von der Temperatur von ungeglühten Legierungen (mit Ausnahme der 85er Legierung) treten zwischen 400° und 500° Unstetigkeiten auf. Abb. 49 gibt diese Kurve für die Legierung mit 58% Cu wieder. Die Verfasser, welche diese sprungartige Änderung mit der β -Umwandlung in Zusammenhang bringen, glauben, daß eine solche diskontinuierliche Änderung auch bei dem 72er Messing (α -Messing) vorliegt, doch scheint eine solche Annahme allein auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht frei von Willkür zu sein (s. Abb. 49). Man könnte durch die ermittelten Punkte ebensowohl eine kontinuierliche Kurve ziehen. Die spezifische Wärme von geglühten Legierungen stellte sich als eine lineare Funktion der Temperatur dar. (?)

Um die Natur der Umwandlung im β -Mischkristall weiter aufzuklären, als es bis dahin Carpenter und Hudson gelungen war, unternahm T. Matsuda²²⁾ (1922) eine umfangreiche Arbeit. Während die meisten Forscher sich darauf beschränkt hatten, die Umwandlung nur festzustellen, untersuchte Matsuda an einer Reihe von Legierungen die Änderungen einiger physikalischer und mechanischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und stellte zum Vergleich ganz entsprechende Untersuchungen an Kupfer-Zinn- und Kupfer-Aluminiumlegierungen an.

Die von Slavinsky und Hatch gefundene Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung wurde erneut bestätigt. Abb. 50 zeigt die von Matsuda aus Differential-Abkühlungskurven ermittelten Umwandlungstemperaturen (Nach Matsuda: Temperaturen des Beginns bzw. des Endes der Umwandlung.) Er selbst berücksichtigt die Temperaturunterschiede merkwürdigerweise nicht und zeichnet eine Horizontale bei 460°. Nimmt man nach Matsuda als Maß für die Größe der Umwandlung das Produkt aus Galvanometerablenkung und Temperaturintervall der Umwandlung, so sieht man, daß die Größe der Umwandlung der Menge der β -Kristallart proportional ist.

Die mikroskopische Prüfung von Legierungen, die sich um 1% Cu unterschieden, 30 Minuten bei 700° gegläht, dann langsam auf 500° bzw. 450° und 400° abgekühlt und bei diesen Temperaturen abgeschreckt worden waren, ergab folgendes: In Legierungen aus reinem β konnte keine Änderung des Feingefüges beobachtet werden. Die ($\alpha + \beta$)-Legierungen enthalten um so mehr α -Kristalle, je tiefer sie abgeschreckt werden (s. Hudson S. 45), und die ($\beta + \gamma$)-Legierungen machen eine zwar kleine, jedoch deutlich nachweisbare Löslichkeitsänderung durch.

Abb. 51 gibt die Messungen der thermischen Ausdehnung wieder. Der Kurventypus entspricht dem von Merica-Schad (S. 47) und Braesco (S. 48) gefundenen. Die beschleunigte Ausdehnung beginnt bei etwa 300—350°, endigt jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen der genannten Forscher bei durchweg höheren Temperaturen (bei etwa 510°). Diese Abweichung ist wohl auf eine verhältnismäßig schnelle Erhitzung und Abkühlung bei Matsuda zurückzuführen. Bei hinreichender Verminderung der Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit kamen nämlich Ausdehnungs- und Schrumpfungskurve zur Deckung und die Temperatur der höchsten Ausdehnung pro Grad lag bei etwa 470°.

Die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Widerstandes sind in Abb. 52 dargestellt. Die Widerstandsänderung ist der Längenänderung sehr ähnlich; sie verläuft in den meisten Fällen reversibel. Der gezeichnete flache Verlauf der Kurven erlaubt es jedoch nicht, die Inflexionspunkte mit Genauigkeit zu bestimmen. Matsuda hat gleichfalls den spezifischen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur (28°) gemessen. Zu diesem Zweck wurden Stäbe verwendet, die 2 Stunden bei 400° gegläht und langsam erkaltet waren. Abb. 53 gibt die Widerstands-Konzentrationskurve wieder. Hier soll darüber nur gesagt werden, daß, wenn die Legierungen zwischen 61 und 41% Cu tatsächlich aus einem Gemenge von α - und γ -Kristallen beständen, sich der Widerstand in diesem Gebiet linear ändern müßte.

Vergleicht man beispielsweise die Widerstands-Temperaturkurven der Kupfer-Zinklegierungen (Abb. 52) mit denjenigen von Kupfer-Zinnlegierungen (Abb. 54), so fällt folgendes auf.

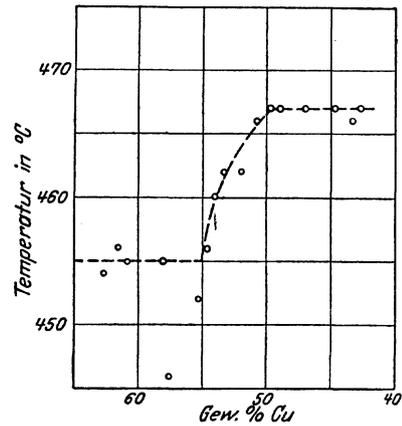


Abb. 50. Temperaturen der β -Umwandlung nach T. Matsuda (1922).

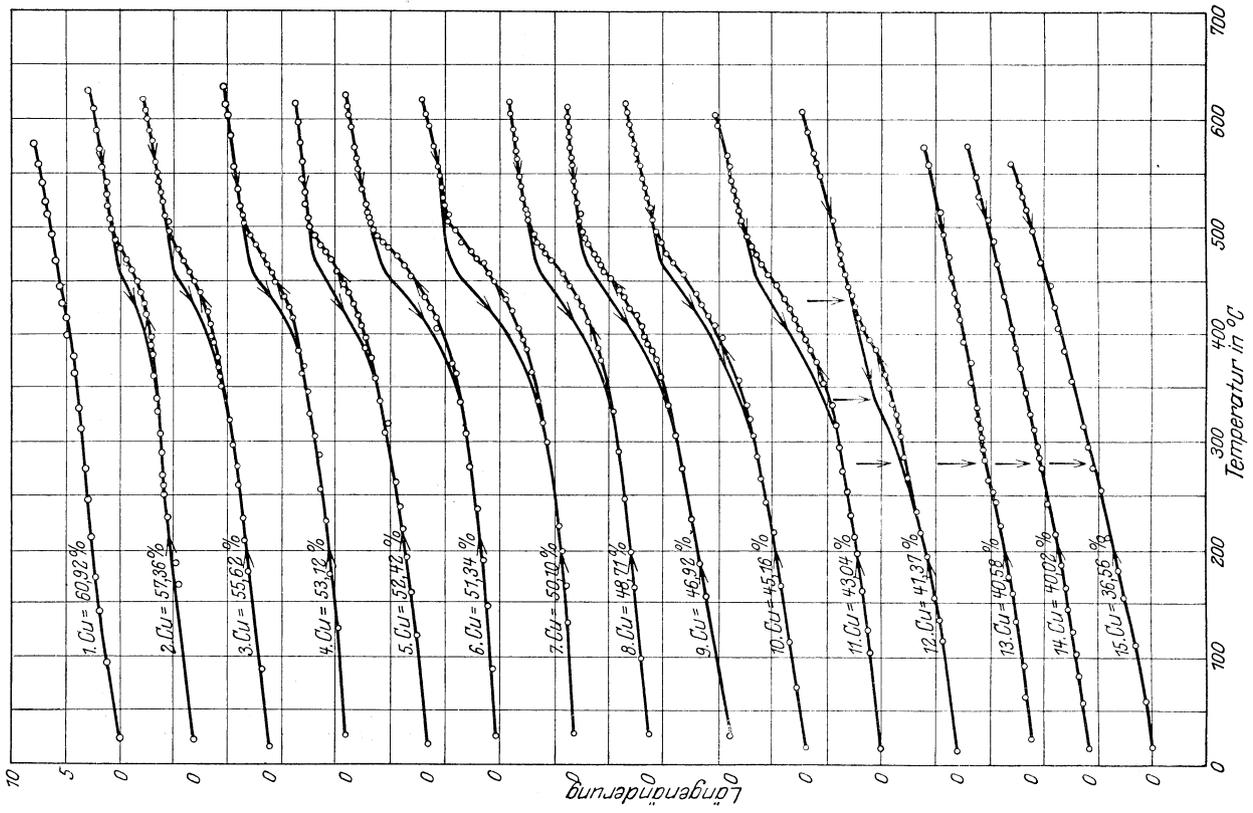


Abb. 51. Thermische Ausdehnung von Cu-Zn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).

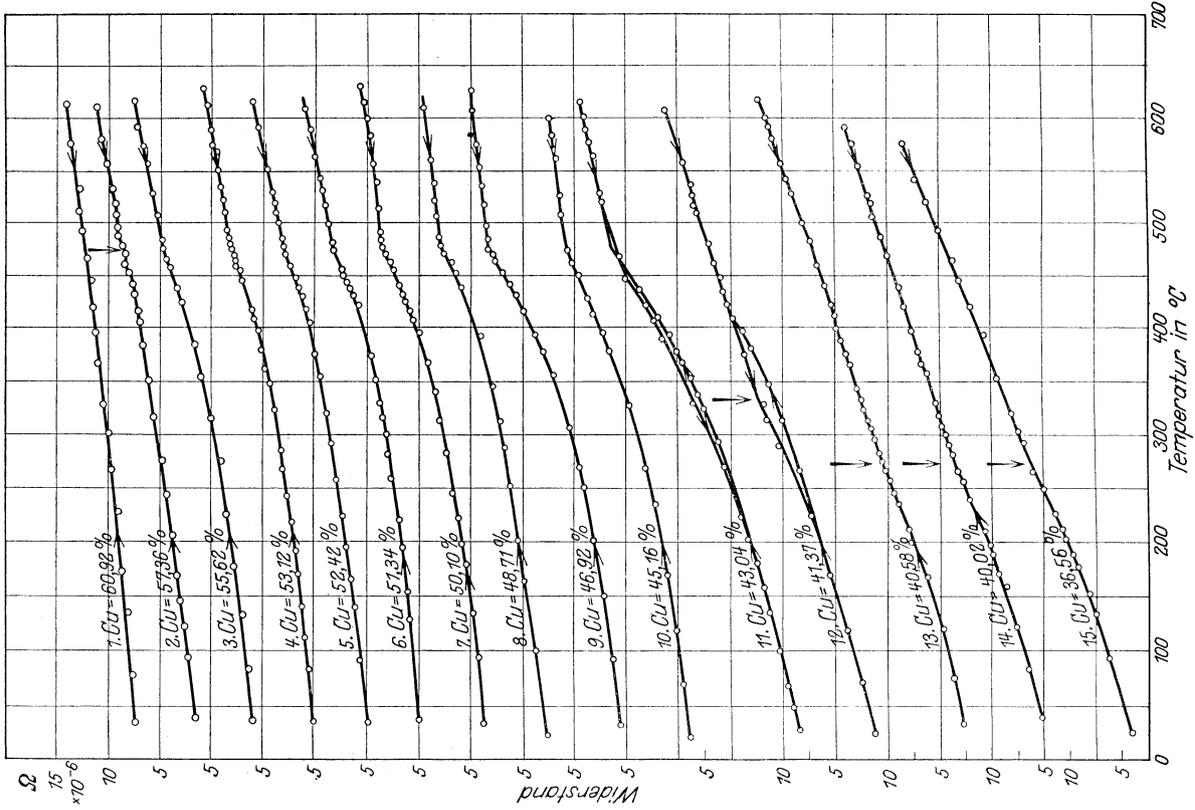


Abb. 52. Elektr. Widerstands-Temperaturkurven von Cu-Zn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).

Während in den Messinglegierungen die Widerstandsänderung eine fortschreitende ist, findet in den Bronzelegierungen eine sprunghafte Widerstandsänderung statt*). Die Natur der Umwandlung ist also in den beiden Systemen eine grundsätzlich verschiedene. Da nun die Cu-Sn-Legierungen mit 84—68% Cu bei etwa 520° ganz sicher eine eutektoide Umwandlung durchmachen, kann in den Cu-Zn-Legierungen eine solche Reaktion nicht stattfinden.

Bei hinreichend kleiner Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit würde die Widerstandsänderung bei den Cu-Sn-Legierungen (Abbildung 54) bei „vollkommen“ konstanter Temperatur erfolgen. Die eutektoide Reaktion in den Cu-Sn-Legierungen ist also eine Funktion der Zeit, mit anderen Worten, die Umwandlung würde bei konstanter Temperatur stattfinden, wenn der Änderung eine genügend große Zeit gegeben würde. Demgegenüber konnte Matsuda zeigen, daß die Umwandlung im β (Cu-Zn)-Mischkristall nur eine Funktion der Temperatur ist, nicht aber von der Zeit der Erhitzung bzw. Abkühlung abhängt.

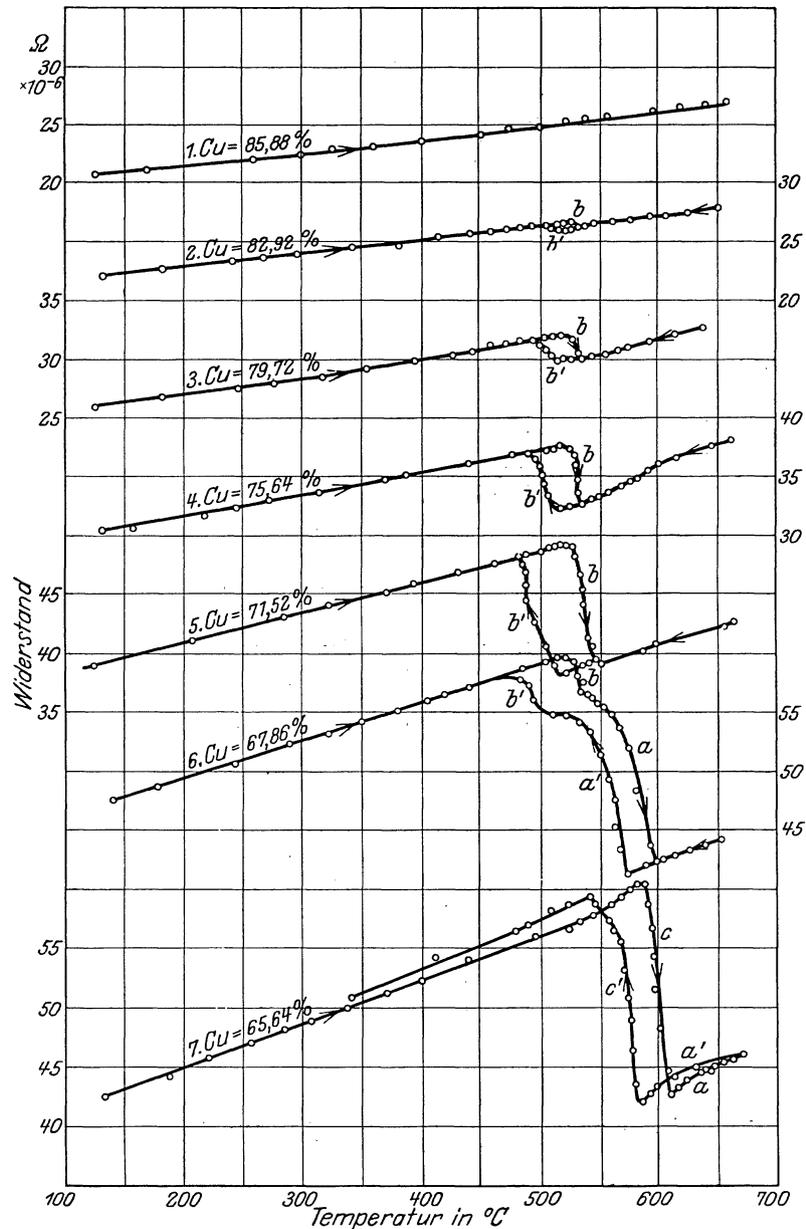
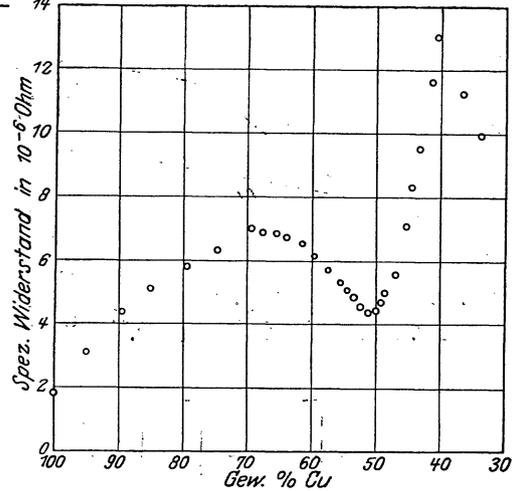
Matsuda maß nämlich die Ausdehnung**) einer Le-

*) In diesem Zusammenhang ist es ohne Bedeutung, ob bei Temperaturerhöhung Widerstandsabnahme oder -zunahme eintritt.

**) Die Ausdehnung verläuft nach Abb. 51 in derselben Abhängigkeit von der Temperatur wie der Widerstand (Abb. 52).

Abb. 54. Elektr. Widerstands-Temperaturkurven von Cu-Sn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).

Abb. 53. Spez. elektr. Widerstand bei 28° von Cu-Zn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).



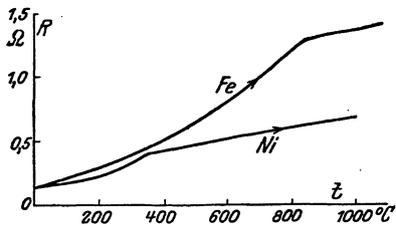


Abb. 55. Änderung des elektr. Widerstandes mit der Temperatur von Eisen und Nickel nach K. Honda und Y. Ogura (1914).

gierung mit 51,34% Cu und hielt dabei die Temperatur bei 405°, 450° und 470° bis zu einer Stunde konstant. Dabei traten keine Längenänderungen ein.

Aus den vorliegenden Tatsachen zieht Matsuda die folgenden Schlüsse: „In der $A_2(\alpha \rightarrow \beta)$ -Umwandlung des Eisens hat K. Honda⁷⁴⁾ (1913, 1915) mit Hilfe magnetischer Untersuchungen eine der β (Cu-Zn)-Umwandlung analoge Umwandlung festgestellt. Die Natur der besagten

Umwandlung [β (CuZn)-Umwandlung] muß daher (!) identisch mit der A_2 -Umwandlung im Eisen sein. Die Umwandlung kann keine Phasenumwandlung sein, sondern besteht in der Änderung von Atomenergie⁷⁵⁾. Diese Ansicht wird ebenfalls durch die Tatsache gestützt, daß die Längenänderung und die Änderung des elektrischen Widerstandes, welche die Umwandlung begleiten, den entsprechenden Änderungen, welche die A_2 -Umwandlung im Eisen begleiten, sehr ähnlich sind⁷⁶⁻⁷⁸⁾. Um den Charakter der allmählichen Änderung des elektrischen Widerstandes bei reinem Eisen und Nickel zu zeigen, sind in Abb. 55 die einer Arbeit von K. Honda und Y. Ogura⁷⁷⁾ (1914) entnommenen Widerstands-Temperaturkurven wiedergegeben.

Inwieweit es berechtigt ist, aus der Analogie der Gestalt der Eigenschafts-Temperaturkurven des reinen Eisens und der β (Cu-Zn)-Legierungen auf eine Analogie der Umwandlungsvorgänge zu schließen, muß dahingestellt bleiben, zumal die Ansichten über die Natur der A_2 -Umwandlung des Eisens noch auseinandergehen. Höchst-

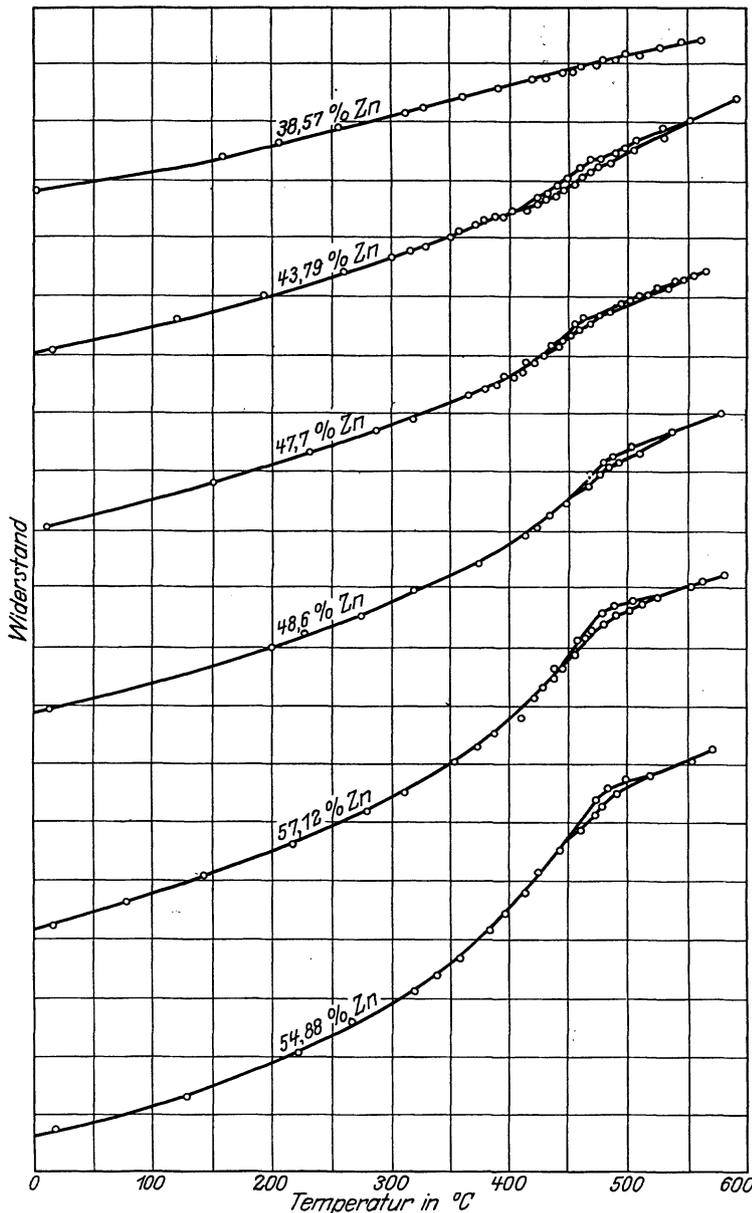
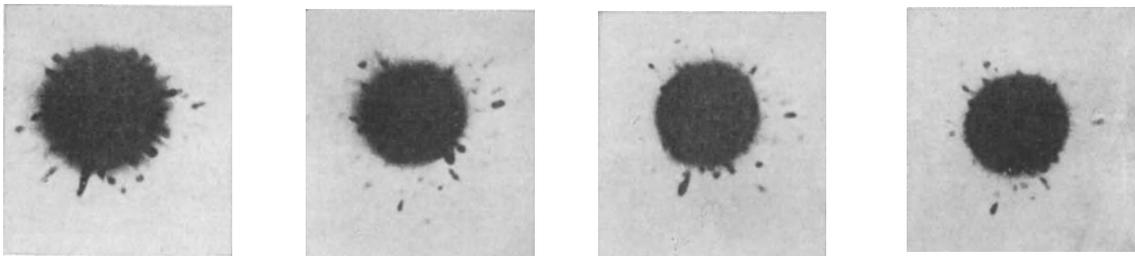


Abb. 56. Änderung des elektr. Widerstandes mit der Temperatur von Messinglegierungen nach H. Imai (1922).

wahrscheinlich jedoch hängen die bei der $A_2(\alpha \rightleftharpoons \beta)$ -Umwandlung beobachteten Eigenschaftsänderungen lediglich mit der magnetischen Umwandlung zusammen*).

Um die Wirkung der Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften festzustellen, machte Matsuda u. a. folgende Parallelversuche mit Cu-Zn- und Cu-Sn-Legierungen. Probe­stäbe von Messing- und Bronzelegierungen wurden, nachdem sie ausgeglüht und langsam im Ofen erkaltet waren, 30 Minuten bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur geglüht und in Wasser abgeschreckt. Die Ergebnisse der Zerrei­ßversuche waren sehr voneinander verschieden. Während sich bei den Cu-Sn-Legierungen ein Abschrecken von Temperaturen oberhalb der Umwandlung (520°) durch ein starkes diskontinuierliches Ansteigen der Bruchfestigkeit bemerkbar macht, hat bei den Cu-Zn-Legierungen ein Abschrecken oberhalb oder unterhalb der Umwandlungstemperatur gar keinen Einfluß auf die Bruchfestigkeit.

Eine von H. Imai²¹⁾ (1922) kurz darauf veröffentlichte Arbeit bringt gegenüber derjenigen



Bei Zimmertemperatur.

Bei 400°C .

Bei 500°C .

Bei 550°C .

Abb. 57. Laue-Photogramme einer Cu-Zn-Legierung mit 52% Cu (β) nach Aufnahmen bei hohen Temperaturen (M. Yamada 1922).

von Matsuda nichts Neues. Die gefundenen Widerstands-Temperaturkurven entsprechen völlig den Kurven Matsudas (s. Abb. 56). Die von Imai angegebenen Temperaturen der Knickpunkte lassen jedoch nicht die Abhängigkeit von der Zusammensetzung erkennen, die Slavinsky, Hatch und Matsuda gefunden hatten. Er nimmt für alle Legierungen eine konstante Temperatur (480°) an (siehe Abb. 14.).

Über die Natur der β -Umwandlung macht sich Imai im wesentlichen dieselben Vorstellungen wie Matsuda. Aus der Ähnlichkeit des Verlaufes der Widerstands-Temperaturkurven von β -Messing und von reinem Eisen bis zur $A_2(\bar{\alpha} \rightleftharpoons \beta)$ -Umwandlung bei 769° schließt Imai, der Theorie von K. Honda⁷⁹⁾ über die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Eisens folgend, daß die fortschreitende Umwandlung und die entsprechende Änderung der physikalischen Eigenschaften im β -Messing nicht auf einer Änderung der Atomanordnung beruht, sondern auf einer Änderung von „Atomenergie irgendwelcher Art. Während der Erhitzung nehmen die Atome im Umwandlungsintervall irgendeine innere Energie auf, während der Abkühlung wird diese Energie allmählich wieder abgegeben“.

Daß die β -Umwandlung keine Funktion der Zeit ist, konnte Imai auf ähnliche Weise wie Matsuda durch Konstanthalten der Temperatur (je 80 Minuten bei 420° und 460°) bei einer Widerstandsmessung zeigen: Da der Widerstand sich hierbei nicht änderte, so ist eine eutektoide Umwandlung ausgeschlossen.

Imai veröffentlichte außerdem eine Reihe von Lauebildern (Abb. 57), die von M. Yamada mit einer Legierung von 52% Cu (β) bei 20, 400, 500 und 550° aufgenommen wurden und aus

*) Vgl. darüber Oberhoffer, P.: Das technische Eisen, S. 9. Berlin 1925: Julius Springer. Dasselbst auch Literaturangaben.

denen hervorgehen soll, daß die β -Umwandlung wie die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung im Eisen nicht mit einer Änderung der Atomanordnung verbunden ist. Sie dürften jedoch keine Beweiskraft haben.

G. Masing⁸⁰⁾ (1923) konnte erneut feststellen und damit auch seine früheren Versuche⁸¹⁾ bestätigen, daß sich nach zwanzigstündigem Glühen bei 400° eines Preßlings aus α - und γ -Spänen breite Bänder der β -Kristallart gebildet hatten. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Bildung von β durch Diffusion bereits bei 200°, wenn auch viel langsamer, stattfindet.

Im gleichen Jahre veröffentlichten E. A. Owen und G. D. Preston⁸²⁾ eine Arbeit, in der zur Deutung der β -Umwandlung zum ersten Male die Röntgenanalyse herangezogen wurde. Von zwei geprüften Proben einer Legierung mit 51,5% Cu (reines β) war die eine 10 Minuten bei 550° geglüht und in Wasser abgeschreckt, während die andere 5 Minuten bei 500° geglüht, in 30 Minuten auf 450°, dann schnell auf 400° abgekühlt und darauf in Wasser abgeschreckt worden war. Die beiden Proben ergaben völlig gleichartige Photogramme, die raumzentrierten Würfeln mit den Parametern 2,950 Å (β) bzw. 2,946 Å (β') entsprechen. Aus der beobachteten Dichte der beiden Proben folgt ein Parameter von 2,945 Å. Nach Untersuchungen an einer ($\alpha + \beta$)-Legierung konnte geschlossen werden, daß in den Röntgenphotogrammen der geprüften β -Legierung keine der für die α -Phase charakteristischen Linien auftritt, was gegen die Carpentersche Deutung spricht.

Nach Owen-Preston würden wir es aber auch nicht mit einer polymorphen Umwandlung zu tun haben, da der Typus und die Ausdehnung des Gitters identisch sind. Demgegenüber ist jedoch die Annahme gerechtfertigt, daß es unmöglich sei, den Zustand des β -Messings durch Abschrecken oberhalb des Umwandlungsintervalles (hier sogar nur 100° oberhalb) festzuhalten, so daß also in beiden Proben eigentlich das gleiche — β' — Material vorgelegen hätte.

In neuester Zeit (1924) ist von zwei verschiedenen Seiten die Eutektoidtheorie Carpenters wieder verfochten worden. W. Heike und K. Ledebur⁸³⁾ veröffentlichten eine Arbeit, in der es ihnen nach ihrer Meinung gelungen ist, den Zerfall $\beta \rightleftharpoons (\alpha + \gamma)$ mikroskopisch sichtbar zu machen. Durch Zusätze von 15% Mangan zu verschiedenen Legierungen des ($\alpha + \beta$)- und ($\beta + \gamma$)-Gebietes gelang es ihnen in der Tat, rein eutektoidische Legierungen und solche aus primären Kristallen + Eutektoid bestehende zu bekommen.

Die wiedergegebenen Photographien des Feingefüges dieser Cu-Zn-Mn-Legierungen können wohl ein Beitrag zur Kenntnis des Systems Cu-Zn-Mn sein, für die Beantwortung der Frage, ob der β (Cu-Zn)-Mischkristall in ein Eutektoid ($\alpha + \gamma$) zerfällt oder nicht, sind sie jedoch wertlos. Heike und Ledebur gehen nämlich von der irrigen Auffassung aus, durch Legierungszusätze die Aufspaltung des β -Mischkristalls zu beweisen. Das positive Ergebnis eines solchen Versuches kann nicht einmal als eine mittelbare Bestätigung gelten. Schon Carpenter¹⁶⁾ hatte den Einfluß von Fremdmittel auf die „ β -Aufspaltung“ untersucht, jedoch nicht zu dem Zwecke, die Eutektoidbildung zu beweisen, sondern um festzustellen, ob der „Zerfall des β -Mischkristalls“ durch Zusatz dritter Metalle verhindert werden könne oder nicht. Allerdings ist auch er auf Grund der Gefügebeobachtungen zu allerlei Fehlschlüssen gelangt⁸⁴⁾.

Es ist bekannt, daß selbst kleinste Zusätze eines dritten Metalles das Gefüge von Zweistofflegierungen durch Bildung neuer Kristallarten verändern können. Auf diese Weise wird man also in vielen Fällen zu der gewünschten Erscheinung gelangen. Beispielsweise konnte von O. F. Hudson und R. M. Jones⁶⁹⁾ (Abb. 48) festgestellt werden, daß man schon durch Zusatz von weniger als 0,5% Sn zum homogenen β (Cu-Zn)-Mischkristall in ein Zweiphasengebiet gelangt (vgl. Abb. 48). Nach Heike-Ledebur könnte man diese Erscheinung für eine eutektoidische Aufspaltung des binären β -Mischkristalls halten. Nach S. L. Hoyt⁸⁵⁾,

S. L. Hoyt und P. H. Brinton⁸⁶⁾ und G. Tammann und M. Hansen⁸⁷⁾ gibt es in den kupferreichen Cu-Sn-Zn-Legierungen eine ganze Reihe von rein eutektoiden Legierungen, die ein Analogon zu der von Heike-Ledebur erwähnten eutektoiden Legierung mit 46,75% Cu, 38,25% Zn und 15,0% Mn wären. Aus den genannten Arbeiten geht jedoch hervor, daß die Entstehungsbedingungen dieses Eutektoids nichts mehr mit dem Zweistoffsystem Cu-Zn zu tun haben. Was für diesen Fall erwiesen werden konnte, wird in gleicher Weise für das noch unbekanntes System Cu-Zn-Mn gelten*).

J. H. Andrew und R. Hay⁸⁸⁾ (1924, 1925) haben ebenfalls Versuche gemacht, um der Eutektoidtheorie von Carpenter zum Siege zu verhelfen. Sie vermuteten, daß es sich bei dem Zerfall des β -Mischkristalls um eine Ausscheidung der Zerfallsprodukte α und γ in disperser kolloider Form handele, und nahmen weiter an, „da ein Kolloid aller Wahrscheinlichkeit nach ein elektrisch geladenes disperses System sei, daß durch Neutralisation dieser Ladung ein kristallines Material entstehen müsse“. Zu diesem Zweck wurden Stäbe einer β -Legierung (Zusammensetzung?) bei etwa 400° der Entladung einer Induktionsspule ausgesetzt, indem der Stab mit der Sekundärspule verbunden war. Außerdem wurden Versuche gemacht, bei denen der Ofenstrom auch durch den Stab ging. In beiden Fällen soll sich das Feingefüge der homogenen β -Legierung in der durch Abb. 58 dargestellten Weise geändert haben. „Die Mikrophotographie zeigt gut ausgebildete γ -Kristalle an den Grenzen der Körner die selbst vollkommen eutektoidisch aufgespalten sind. Das bestätigt die Arbeit von Carpenter und Edwards“¹³⁾.

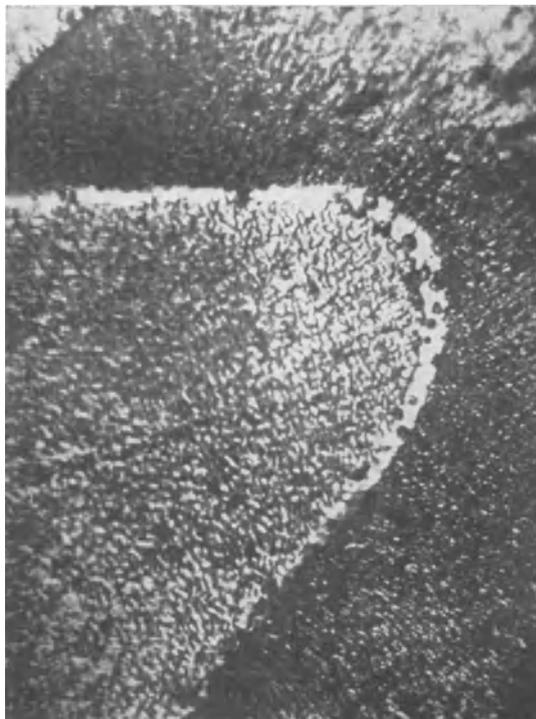


Abb. 58. $v = 200$.

Was Andrew-Hay aus der veröffentlichten Photographie (Abb. 58) entnehmen, geht u. E. keineswegs daraus hervor. Vielmehr kann man daraus nur schließen, daß die Schliifffläche sehr stark geätzt worden ist (starke Aufrauung, undeutliche Ätzung, Löcher). Derartige scheinbare, aus 2 Kristallarten bestehende Gefüge kann man häufig durch tiefes Ätzen von sonst völlig homogenen Kristallarten erhalten. Es erscheint somit nicht notwendig, näher auf die Voraussetzungen und Versuche von Andrew-Hay einzugehen.

Spannungsmessungen mit reinen β -Legierungen, die oberhalb der Umwandlung abgeschreckt bzw. unterhalb 470° geglüht waren, ergaben nach Andrew-Hay keine Unterschiede. Dichtemessungen ließen auf eine Erhöhung der Dichte durch Glühen unterhalb der Umwandlungstemperatur schließen, was mit den Ergebnissen von Oknow⁶⁸⁾ (S. 46) übereinstimmt, und

*) Tatsächlich wird durch eine inzwischen veröffentlichte Untersuchung über das Dreistoffsystem Cu-Zn-Mn von O. Heusler (Z. anorg. Chem., Bd. 159 S. 37—54 1926.) gezeigt, daß die Zusammensetzung der drei von Heike-Ledebur untersuchten Legierungen in Mehrphasengebiete fallen (vgl. Abb. 7. der Arbeit von Heusler).

Dilatationskurven von Legierungen, welche die β -Kristallart enthielten, hatten dieselbe Gestalt wie die von anderen Forschern gefundene.

Zu einer von allen früheren Auffassungen über die Umwandlung im β -Mischkristall abweichenden Auffassung gelangte D. Jitsuka²³⁾ (1925) auf Grund thermischer Untersuchungen.

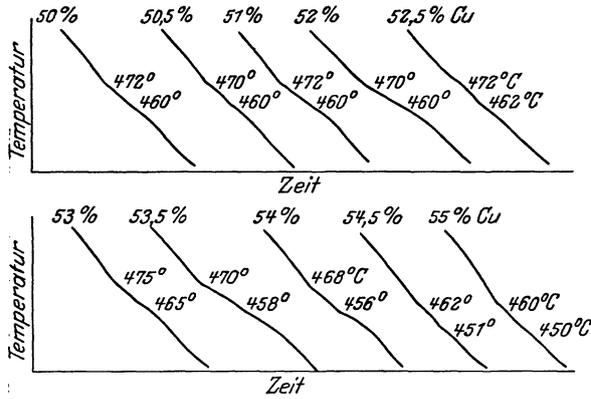


Abb. 59. Abkühlungskurven von Cu - Zn - Legierungen, die den β -Mischkristall enthalten, nach D. Jitsuka (1925).

Er fand auf den Abkühlungskurven (Zeit-Temperaturkurven) der Legierungen, die den β -Mischkristall enthalten, zwei thermische Effekte bei Temperaturen zwischen 472° und 450°, die nur etwa 10° auseinanderliegen, und schloß daraus auf eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung: $\beta \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$. In Tabelle 33 und Abb. 59 sind seine thermischen Daten zusammengestellt. Bei etwa 53% Cu erreichen die Umwandlungstemperaturen ein Maximum. Aus Abb. 15 geht hervor, daß Jitsuka die Umwandlungskurven ohne Zusammenhang mit den anderen Gleichgewichtskurven in das Schaubild einzeichnet.

Tabelle 33. Thermische Daten für die β -Umwandlung nach D. Jitsuka (1925).

Gew.-% Cu	Erster Umwandlungsp. ° C	Zweiter Umwandlungsp. ° C	Gußgefüge	Gew.-% Cu	Erster Umwandlungsp. ° C	Zweiter Umwandlungsp. ° C	Gußgefüge
65	?	?	$\alpha + \beta_2$	52,5	472	462	β_2
63	460	?	$\alpha + \beta_2$	52	470	460	β_2
61	460	?	$\alpha + \beta_2$	51,5	470	460	β_2
59	460	?	$\alpha + \beta_2$	51	472	460	β_2
57	460	450	$\alpha + \beta_2$	50,5	470	460	β_2
56	465	452	β_2	50	472	460	$\beta_2 + \gamma$
55	460	450	β_2	49	470	460	$\beta_2 + \gamma$
54,5	462	451	β_2	48	470	?	$\beta_2 + \gamma$
54	468	456	β_2	46	471	?	$\beta_2 + \gamma$
53,5	470	458	β_2	44	472	?	$\beta_2 + \gamma$
53	475	465	β_2	42	?	?	$\beta_2 + \gamma$

Da die mit der β -Umwandlung verbundene Wärmetönung schwach ist, so war es — besonders bei der Aufnahme von Zeit-Temperaturkurven — notwendig, die Abkühlungsgeschwindigkeit so zu regeln, daß die Knicke möglichst deutlich hervortreten. Vor allem wurden die durch Anwendung von Thermoelementschutzröhren auftretenden Verzögerungserscheinungen beim Anzeigen des Millivoltmeters dadurch vermieden, daß die heiße Lötstelle des Cu-Konstantan-Thermoelementes nur durch eine dünne Schicht von geschmolzenem Borax vom Regulus getrennt war. Um eine möglichst günstige Neigung der Kurven im Umwandlungsgebiet zu erreichen, wurden die Reguli höchstens bis auf 500° erhitzt. Abb. 59 gibt einige Abkühlungskurven wieder. Die Kurven — besonders diejenige der Legierung mit 54% Cu — zeigen in der Tat zwei Knicke.

Wenn auch die Aufnahme von gewöhnlichen Zeit-Temperaturkurven gegenüber anderen thermischen Verfahren wegen des geringen Abstandes der beiden Umwandlungstemperaturen voneinander am günstigsten erscheint, so sind die durch die subjektive Beobachtung bedingten

Fehlerquellen hier auch am größten. Beispielsweise könnten bei den Legierungen mit 50,5, 52, 52,5, 54,5, 55% Cu Ablesefehler die Ursache des sehr schwachen zweiten Knickes gewesen sein. Die Ergebnisse Jitsukas bedürfen einer eingehenden Nachprüfung, da Anzeichen einer doppelten Umwandlung vor Jitsuka von keinem Forscher beobachtet worden sind.

Hudson⁶⁶⁾ (S. 46) und Mathewson-Davidson¹⁹⁾ (S. 47 und Abb. 12) hatten aus mikroskopischen Beobachtungen von Proben, die oberhalb bzw. unterhalb der β -Umwandlungstemperatur geglüht und abgeschreckt waren, auf eine Löslichkeitsänderung von α in β und möglicherweise auch von γ in β geschlossen. Von Marie L. V. Gayler²⁹⁾ (1925) sind diese Löslichkeitsänderungen im Zusammenhang mit der β -Umwandlung quantitativ bestimmt worden (s. darüber S. 15 und Abb. 18). Die Konzentrationen der Punkte n , o , p und q (Abb. 18) sind in den Tabellen 10 und 15 zusammengestellt. Gayler nimmt gleichfalls an, daß auch die Löslichkeitszunahme von β in α nicht allmählich verläuft, sondern mit der β -Umwandlung im engen Zusammenhang steht. Die $\alpha(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve würde danach einen Knick bei etwa 450° aufweisen.

Die thermische Untersuchung Gaylers führte zu den in Tabelle 34 angegebenen Ergebnissen. Sie erbringen eine weitere Bestätigung der von Slavinsky³⁴⁾ (S. 46), Hatch¹⁹⁾ (S. 47) und Matsuda²²⁾ (S. 49) gefundenen Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung. Die von Gayler angegebenen Mitteltemperaturen sind: 450° für das $(\alpha + \beta)$ -Gebiet und 467° für das $(\beta + \gamma)$ -Gebiet. Die Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen bei Erhitzung und Abkühlung ist sehr gut.

Um eine etwaige Umkristallisation der β -Kristallart nachzuweisen, sind von Gayler gleichfalls Versuche angestellt worden. Eine Legierung mit 53,7% Cu wurde nach verschiedensten Wärmebehandlungen bei Temperaturen oberhalb und unterhalb der Umwandlung abgeschreckt, aber eine Veränderung des Feingefüges in der vermuteten Richtung konnte nicht festgestellt werden. (Siehe dagegen Hudson S. 45 und Abb. 44.)*) Gayler hält jedoch an einer Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftharpoons \beta'$ fest, da die Änderungen der physikalischen Eigenschaften und die Richtungsänderung der Löslichkeitskurven keine andere Deutung ermöglichen. Die beiden verschiedenen Kristallarten β und β' seien mikroskopisch nicht zu unterscheiden, würden aber wohl nach röntgenographischen Untersuchungen bei den Temperaturen des Umwandlungsgebietes (im Gegensatz zu Owen-Preston, S. 54) verschiedene Raumgitter aufweisen.

Tabelle 34. Thermische Daten für die β -Umwandlung nach M. L. V. Gayler (1925).

Gew.-% Cu	Kritischer Punkt	
	beim Erhitzen ° C	beim Erkalten ° C
63,44	444	444
60,83	444	444
57,9	456	453
56,05	451	450
54,9	448	447
54,2	461	458
53,04	465	462
51,8	462	460
50,5	465	463
48,4	469	466

Gemeinsam mit der Gaylerschen Arbeit wurde eine Arbeit von J. L. Haughton und W. T. Griffiths³²⁾ veröffentlicht, die eine Untersuchung der β -Umwandlung mit Hilfe von Widerstandsmessungen zum Gegenstand hat. Widerstand, Stromstärke und Temperatur wurden automatisch registriert. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug nur etwa 2° pro Stunde, so daß der Gleichgewichtszustand in jedem Augenblick gewährleistet war und die erhaltenen

*) Anm. bei der Korrektur: Eine ähnliche Umkristallisation wie von Hudson festgestellt wurde, konnte G. J. Petrenko auch bei der analogen β -Umwandlung in den Silber-Zinklegierungen nachweisen (Z. anorg. Chem., Bd. 165, S. 297. 1927).

Knickpunkte auf den Widerstands-Temperaturkurven den tatsächlichen Umwandlungstemperaturen entsprechen. Die Ergebnisse, die in der Abb. 60 niedergelegt sind, beanspruchen daher den höchst erreichbaren Grad der Genauigkeit.

Die Gestalt der gewonnenen Widerstands-Temperaturkurven entspricht nahezu der von Matsuda und Imai gefundenen (s. Abb. 52 und 56), jedoch ist es unmöglich, eine Temperatur anzugeben, bei der ein beschleunigtes Anwachsen des Widerstandes eintritt, wie von Matsuda und Imai (bei etwa 300°) gefunden wurde. Haughton-Griffiths nehmen daher im Gegensatz zu den genannten Verfassern an, daß die Widerstandsänderung nicht in einem Intervall (mit zwei ausgezeichneten Punkten) stattfindet, sondern daß die Widerstandszunahme mit steigender Temperatur eine stetige ist, bis die Temperatur des Knickpunktes erreicht wird, bei welcher ein plötzliches Abfallen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes stattfindet. Die Temperatur des Knickpunktes ist nach Haughton-Griffiths die einzige ausgezeichnete Temperatur der Widerstands-Temperaturkurve. Es ist möglich, daß diese Abweichung der Ergebnisse voneinander auf die sehr geringe Erhitzungsgeschwindigkeit bei Haughton-Griffiths zurückzuführen ist. Aus diesem Grund ist ihren Ergebnissen der Vorzug zu geben.

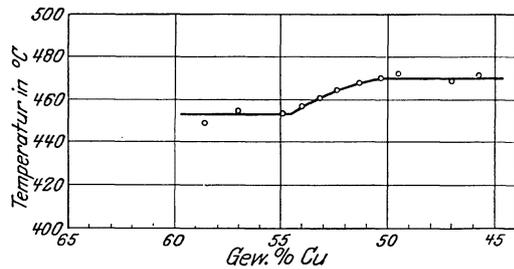


Abb. 60. Temperaturen der β -Umwandlung nach J. L. Haughton und W. T. Griffiths (1925).

Die Verfasser haben auch den elektrischen Widerstand bei Zimmertemperatur von Probe­stäben gemessen, die bei Temperaturen kurz unterhalb der Umwandlungspunkte geglüht und darauf sehr langsam (in etwa 2 Tagen) auf Raumtemperatur abgekühlt worden waren. Die Ergebnisse sind durch Abb. 21 wiedergegeben. Das nach den Widerstandsmessungen konstruierte Zustandsschaubild ist in Abb. 20 dargestellt, aus welcher die Löslichkeitsänderungen mit fallender Temperatur hervorgehen. Die

Konzentrationen der Punkte n , o , p und q sind in den Tabellen 10 und 15 zusammengestellt.

Eine rein mikroskopische Untersuchung über die durch die β -Umwandlung auftretende Löslichkeitsänderung von α in β und γ in β ist in neuester Zeit von P. Saldau und J. Schmidt (1925) angestellt worden. Die Arbeit ist bereits eingehend besprochen, so daß hier nur zu wiederholen ist, daß Saldau-Schmidt die einzigen Verfasser sind, denen es gelungen ist, eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn zu homogenisieren. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, zu zeigen, ob dieses Ergebnis zu reproduzieren ist. Nach Saldau-Schmidt hätten wir dann anzunehmen, daß mit fallender Temperatur beim Umwandlungspunkt durch die Reaktion $\beta + \gamma = \beta'$ die ideale feste Lösung β in die Verbindung CuZn übergeht (vgl. Abbildung 19).

Wie hier schon vorweggenommen werden mag, kommen auch A. Westgren und G. Phragmén⁸⁹⁾ (1925) auf Grund eingehender röntgenographischer Untersuchungen, von denen in den Abschnitten *B* und *C* die Rede sein wird, zu der Ansicht, daß die β' -Phase eine feste Lösung ist, die als Basis die Verbindung CuZn besitzt*). In diesem Zusammenhang ist aus dieser Arbeit noch zu bemerken, daß Pulverphotogramme einer β -Legierung, die aus dem flüssigen Zustande abgeschreckt bzw. 10 Stunden bei 250° geglüht worden war, identisch waren, womit bewiesen ist, daß keine kristallographische Veränderung beim Anlassen im Sinne der Reaktion: $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ stattgefunden hat.

*) Die Frage, ob eine Verbindung von der Zusammensetzung CuZn existiert oder nicht, wird im Abschnitt B eingehend erörtert.

2. Kritische Zusammenfassung.

Aus der Besprechung der einzelnen Arbeiten, die die Umwandlung im β -Mischkristall behandeln, dürfte schon hervorgegangen sein, daß die Eutektoidtheorie von Carpenter-Edwards keinen Anspruch mehr machen kann, die mit der β -Umwandlung zusammenhängenden Eigenschaftsänderungen und die Bildung der β -Kristallart durch Diffusion unterhalb der Umwandlungstemperatur erklären zu können. Von den Forschern, die nach Carpenter-Edwards die β -Umwandlung selbst untersucht haben, schließen sich nur Andrew-Hay (S. 55) und Heike-Ledebur (S. 54) der Carpenterschen Deutung an, letztere jedoch auf Grund einer als irrig nachgewiesenen Voraussetzung. Alle anderen Forscher haben an der Carpenterschen Erklärung nur festgehalten, weil sie eine Zeitlang die herrschende war.

Das der Eutektoidtheorie entgegenstehende Versuchsmaterial ist weit größer. Die Diffusionsversuche von Hudson (S. 45), Weiss (S. 48) und Masing (S. 54) sprechen unbedingt dafür, daß die β -Kristallart unterhalb 450° beständig ist. Die Glühversuche bei 445° von Hudson mit einer reinen β -Legierung (S. 45) ergaben die auch schon von Carpenter festgestellte Tatsache, daß selbst nach achtwöchiger Glühdauer nicht die geringste Veränderung des Gefüges im Sinne der Auffassung von Carpenter-Edwards eintritt, während die Ergebnisse der Dauerglühungen mit β -Legierungen, die kleine Anteile an der α - bzw. β -Kristallart enthielten (S. 46), sehr wohl mit Hilfe des Zustandsschaubildes (Richtungsänderung der Löslichkeitskurven) und der Bildung übersättigter fester Lösungen zu erklären sind, so daß die Annahme ganz abnormer Eigenschaften (s. Carpenter S. 41) überflüssig wird. Zudem konnte gezeigt werden, daß die von Carpenter selbst veröffentlichten Photographien des Feingefüges seine Auffassung nicht bestätigen (S. 43).

Weitere zwingende Beweisgründe gegen die Eutektoidtheorie bilden die Löslichkeitsänderungen von α in β und γ in β , wie sie in den Schaubildern von Gayler (Abb. 18), Haughton-Griffiths (Abb. 20) und Saldau-Schmidt (Abb. 19) zum Ausdruck kommen und die zahlreichen Bestimmungen der Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen. In der Abb. 61 sind die Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen von Roberts-Austen (S. 37), Parravano (S. 46), Slavinsky (S. 46 und Abb. 19), Hatch (S. 47 und Abb. 12), Matsuda (Abb. 50), Jitsuka (S. 56 und Abb. 15), Gayler (S. 57 und

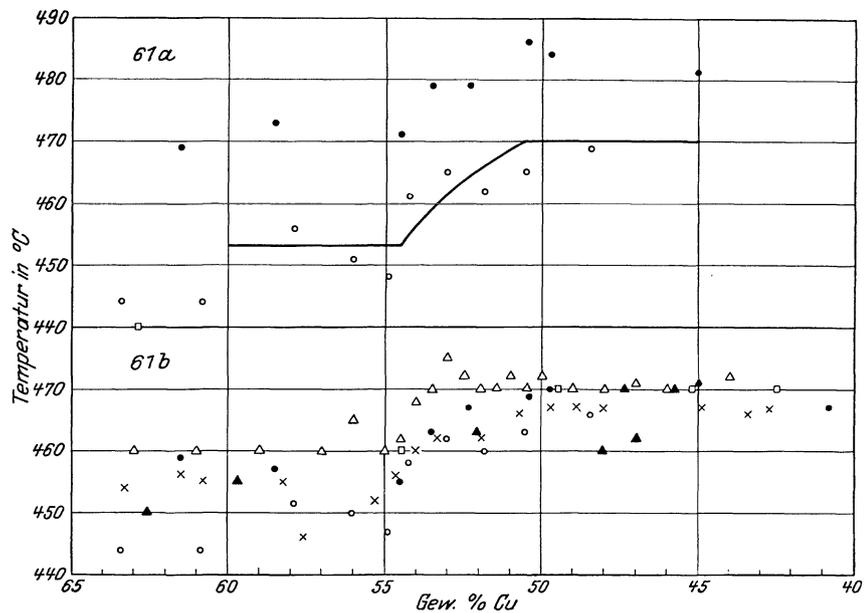


Abb. 61. Thermische Daten für die β -Umwandlung bei der Erhitzung (Abb. 61a) und bei der Abkühlung (Abb. 61b). Zeichenerklärung: \blacktriangle Roberts-Austen, \square Parravano, \bullet Hatch, \times Matsuda, \triangle Jitsuka, \circ Gayler. Die ausgezeichnete Kurve der Abb. 61a ist die Umwandlungskurve von Haughton-Griffiths. Die Umwandlungskurve von Slavinsky s. Abb. 19.

Gayler (S. 57 und

Abb. 18) und Haughton-Griffiths (Abb. 20 und 60) zusammengestellt*). Daraus geht eindeutig hervor, daß die Umwandlungskurve keine Horizontale ist, wie es bei einer eutektoiden Reaktion verlangt würde, sondern daß sie aus zwei horizontalen Stücken besteht (entsprechend dem $(\alpha + \beta)$ - und $(\beta + \gamma)$ -Gebiet), die bei verschiedenen Temperaturen liegen und die im Felde des homogenen β -Mischkristalls durch einen vom $(\alpha + \beta)$ - zum $(\beta + \gamma)$ -Gebiet ansteigenden Kurventeil miteinander verbunden sind.

Die starken Abweichungen der Umwandlungstemperatur bei derselben Legierung sind offenbar damit zu erklären, daß die einzelnen Forscher mit verschiedenen Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten gearbeitet haben, so daß Überhitzungen und Unterkühlungen eintreten konnten. Die in Abb. 61a ausgezeichnete Umwandlungskurve ist die von Haughton-Griffiths gefundene. Haughton-Griffiths haben bei der Aufnahme ihrer Erhitzungs-Widerstandskurven den Zeitfaktor möglichst ausgeschaltet (s. S. 57), so daß ihre Umwandlungskurve den anderen vorzuziehen ist. Leider liegen unter den gleichen Bedingungen aufgenommene Abkühlungs-Widerstandskurven nicht vor. Bei den Versuchen der anderen Forscher mit Ausnahme von Gayler (s. auch Abb. 18 und Tabelle 34) war offenbar die Geschwindigkeit der Temperaturänderung sehr groß, da eine starke Abweichung zwischen den Umwandlungstemperaturen beim Erhitzen und Erkalten besteht.

Nach den vorstehenden Überlegungen ist anzunehmen, daß die Umwandlungstemperaturen im $(\alpha + \beta)$ - und $(\beta + \gamma)$ -Gebiet 453° bzw. 470° sind. Die von der Theorie geforderte Kurve des Endes der Umwandlung im Felde des homogenen β -Mischkristalls wird wegen des geringen Abstandes der beiden Kurven voneinander experimentell wohl nicht zu bestimmen sein.

Durch die vergleichenden Untersuchungen von Matsuda (S. 49—53) über die β -Umwandlungen in den Systemen Cu-Zn, Cu-Sn und Cu-Al ist ebenfalls gezeigt worden, daß bei der β (Cu-Zn)-Umwandlung an eine eutektoide Reaktion nicht gedacht werden kann. Die Änderung des elektrischen Widerstandes, der thermoelektrischen Kraft und der Ausdehnung mit der Temperatur vollzieht sich in ganz anderer Weise als beispielsweise bei den Cu-Sn-Legierungen (s. die Abb. 52 und 53), bei welchen eine eutektoide Reaktion nach der Gleichung $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ erwiesen ist.

Dasselbe gilt für die Änderungen der mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Legierungen, die oberhalb und unterhalb der Umwandlung abgeschreckt wurden (S. 53).

Endlich ist durch die röntgenographischen Untersuchungen von Owen-Preston (S. 54) und Westgren-Phragmén (S. 58) gezeigt worden, daß in den Röntgenphotogrammen einer β -Legierung, die unterhalb der Umwandlungstemperatur geglüht worden war, keine der für die α -Phase charakteristischen Linien auftreten.

Der von Hudson schon 1914 geäußerten Anschauung (S. 45), es handele sich bei der β -Umwandlung um eine polymorphe Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftharpoons \beta'$, hat es trotz der eindeutigen Ergebnisse seiner Versuche lange an Anerkennung gefehlt. Wie Hudson sich allerdings damals die polymorphe Umwandlung in einem Mischkristall vorgestellt hat, ist nicht bekannt. Erst in neuerer Zeit ist durch die Diffusionsversuche von Masing und die Arbeiten von Jitsuka, Gayler, Haughton-Griffiths, Owen-Preston und Westgren-Phragmén diese Auffassung in allerdings etwas veränderter Weise wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt. An eine im Feingefüge sichtbare Umwandlung (Umkristallisation) ist dabei nach den Beobachtungen von Gayler (S. 57) nicht mehr zu denken, wohl aber an eine Veränderung des Raumbitters*). Aus den bisher vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen über den β -Mischkristall von Owen-Preston (S. 54) und Westgren-Phragmén (S. 58) lassen sich

*) Die thermischen Daten von Crepaz siehe S. 36. **) Siehe dagegen Anm. S. 57.

allerdings keine eindeutigen Schlüsse ziehen, da von diesen Forschern nicht bei den Temperaturen des Umwandlungsgebietes selbst gearbeitet wurde, sondern abgeschrecktes Material verwendet wurde, in welchem die Umwandlung möglicherweise nicht unterdrückt worden ist. Daß man jedoch an irgendeine Veränderung des Raumgitters zu denken hat, folgert vielleicht aus der Tatsache, daß die thermische Ausdehnung im Umwandlungsgebiet eine merkliche Änderung erfährt. Einer Röntgenuntersuchung bei den Temperaturen der Umwandlung müßte es also vorbehalten bleiben, festzustellen, ob eine Änderung des Raumgitters stattfindet und welcher Art diese Änderung ist. Nun haben jedoch Frhr. v. Göler und G. Sachs*) durch (bisher unveröffentlichte) Röntgenuntersuchungen an β -Messing-Einkristallen nach dem Laueverfahren bei Temperaturen kurz unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur festgestellt, daß die Umwandlung im β -Mischkristall mit einer sichtbaren Veränderung des Raumgitters nicht verknüpft ist. Aus diesem negativen Ergebnis folgert die Tatsache, daß die Natur der β -Umwandlung auch auf röntgenographischem Wege nicht zu klären ist, es bleibt aber die Möglichkeit offen, daß es sich um Änderungen im Raumgitter handeln kann, die im Röntgenbild nicht zu erfassen sind**).

Die Annahme von Matsuda und Imai (S. 52 und 53), daß es sich bei der Umwandlung im β -Mischkristall weder um eine eutektoide Aufspaltung, noch um eine polymorphe Umwandlung (Gitteränderung) handele, sondern um eine Änderung der „Atomenergie“, mit anderen Worten, daß die β (Cu-Zn)-Umwandlung der ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-Umwandlung des Eisens wesensverwandt sei, stützt sich zwar auf ein umfangreiches Versuchsmaterial, ist aber letzten Endes nur aus der Ähnlichkeit der Gestalt der Eigenschafts-Temperaturkurven bei diesen beiden Umwandlungen geschlossen worden. Für die Ansicht Matsudas und Imais spricht die Tatsache, daß die β (Cu-Zn)-Umwandlung nur eine Funktion der Temperatur, nicht aber eine Funktion der Zeit ist (s. die diesbezügl. Versuche auf S. 51 und 53), und daß nach v. Göler-Sachs — wie auch bei der A_2 -Umwandlung des Eisens — tatsächlich keine Änderung des Raumgitters eintritt. Dagegen ist unseres Wissens noch nicht darauf hingewiesen worden, daß beim β -Messing der Beginn und das Ende der Umwandlung stark vom Wärmefluß abhängt, während bei der magnetischen A_2 -Umwandlung des Eisens noch nie eine Hysteresis beobachtet worden ist.

Daß offenbar eine gewisse Analogie zwischen der A_2 -Umwandlung des Eisens und der Umwandlung des β -Messings besteht, geht auch aus neueren Versuchen von P. Chevenard⁹⁵⁾ (1926) hervor. Durch Dilatations- und Widerstandsmessungen an schwach magnetischen Mischkristallen (α Cu-Al, Ni-Cr, Cu-Ni) wurden sog. „X-Umwandlungen (Anomalien)“ festgestellt, die von demselben Typus sein sollen wie die von Matsuda und Imai auf dem gleichen Wege untersuchte Umwandlung im β -Mischkristall der Cu-Zn-Legierungen.

Die von Matsuda und Imai festgestellte Tatsache, daß die sich in einem großen Temperaturintervall vollziehende Umwandlung lediglich eine Funktion der Temperatur ist, konnte auch von G. Tammann und O. Heusler¹⁵⁴⁾ (1926)***) durch Aufnahme von Differentialerhitzungs- und Abkühlungskurven bestätigt werden.

„Nach Aufnahme der Differentialabkühlungskurve 1 (Abb. 62) wurde die Temperatur auf 428° gesteigert und 1 Stunde konstant erhalten; danach wurde die Abkühlungskurve 2 aufgenommen. Darauf wurde wieder erhitzt bis 415°, und nachdem die Temperatur 1/2 Stunde

*) Für diese persönliche Mitteilung sei den Verfassern auch an dieser Stelle bestens gedankt.

**) Man könnte z. B. daran denken, daß die β -Umwandlung durch den Übergang: Ideale feste Lösung $\beta \rightleftharpoons$ feste Lösung β' mit der Basis der Verbindung CuZn charakterisiert ist, eine Auffassung, die von G. Tammann und O. Heusler¹⁴⁵⁾ (s. w. u.) vertreten wird (s. auch Anm. S. 58).

***) Nach Abschluß dieser Arbeit veröffentlicht.

konstant geblieben war, die Abkühlungskurve 3 aufgenommen. In dieser Weise wurde weiter verfahren, indem vor Aufnahme einer Differentialabkühlungskurve die Ausgangstemperatur mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde konstant erhalten war. Noch bei 170° (Kurve 7) ist die Reaktion nicht vollständig verlaufen.“ Zur Deutung der β -Umwandlung sprechen die Verfasser die Vermutung aus, daß es sich um eine mit steigender Temperatur allmählig fortschreitende Dissoziation der Verbindung CuZn handeln könne und bringen mit Hilfe dieser Vorstellung die Umwandlung des β -Messings in Zusammenhang mit der ebenfalls fortschreitenden magnetischen (A_2)-Umwandlung des Eisens.

Einen weiteren Schritt in dieser Richtung haben vielleicht W. Geiss und J. A. M. van Liempt⁹⁶) (1926) getan. Die genannten Verfasser halten es für möglich, die α - und β -„Eisenzustände“ mit einer Allotropie der Elektronenkonfiguration zu erklären, d. h. der Zustand der äußeren Elektronen ändere sich beim Übergang $\alpha \rightleftharpoons \beta$ und ebenso der Energieinhalt. Es ist denkbar, daß diese Erweiterung des Allotropiebegriffes auch auf die β - und β' -Zustände der

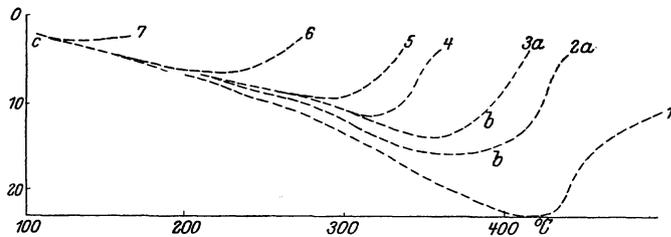


Abb. 62. Differentialabkühlungskurven einer Cu-Zn-Legierung mit 52% Cu nach G. Tammann und O. Heusler (1926).

β (Cu-Zn)-Kristallart Anwendung finden kann, doch ist es vorläufig noch nicht möglich, diese Deutung zu prüfen.

Wie aus vorstehendem hervorgeht, sind wir von einer endgültigen Klärung der β -Umwandlung, in der wir einen ganz neuartigen Vorgang erkannt haben, noch weit entfernt. Zusammenfassend kann man je-

doch sagen, daß nach den Ergebnissen von Matsuda, Imai und Tammann-Heusler einerseits und von v. Göler-Sachs andererseits eine Analogie mit der magnetischen Umwandlung des Eisens nicht zu verkennen ist. Im Widerspruch damit würden allerdings die unverkennbaren Richtungsänderungen der Löslichkeitskurven von β in α , α in β , γ in β und β in γ stehen, die bei einer derartigen Umwandlung nicht zu erwarten wären, weil dann β und β' identische Phasen wären. Da die genannten Löslichkeitsänderungen jedoch bei der β -Umwandlung auftreten, also mit ihr im Zusammenhang stehen, so erscheint es berechtigt, die Umwandlungskurven als Gleichgewichtskurven in das Zustandsschaubild nach dem Vorgange von Mathewson-Davidson, Gayler, Haughton-Griffiths und Saldau-Schmidt einzuordnen.

3. Schlußwort.

Mit der Umwandlung im β (Cu-Zn)-Mischkristall ist eine Umwandlung von ganz neuartigem Charakter bekannt geworden. Es ist jedoch anzunehmen, daß ähnliche Umwandlungen noch in vielen anderen metallischen Systemen auftreten, von denen zur Zeit nur noch nichts bekannt ist, weil so umfangreiche Untersuchungen, wie sie über das Cu-Zn-System vorliegen, bis jetzt an keinem anderen System (das System Fe-C ausgenommen) ausgeführt worden sind. Einzelne Hinweise für die Existenz ähnlicher Umwandlungen in anderen Systemen sind bereits bekannt. T. Isihara⁹⁰) (1925) glaubt mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen eine der β (Cu-Zn)-Umwandlung analoge Umwandlung im β -Mischkristall der Al-Zn-Legierungen bei $340-350^\circ$ (s. Abb. 62a) gefunden zu haben. Isihara, der wie Matsuda und Imai der Hondaschen Schule angehört, hält diese Umwandlung für eine der $A_2(\alpha \rightleftharpoons \beta)$ -Umwandlung des Eisens entsprechende. Derselbe Forscher⁹¹) fand 1924 auch im α (Cu-Sn)-Mischkristall eine je nach dem Sn-Gehalt bei $480-580^\circ$ beginnende „fortschreitende Umwandlung“, die im $(\alpha + \beta)$ -

Gebiet bei 580° stattfindet. Von D. Stockdale⁹²⁾ wird diese bei 580° stattfindende Reaktion im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet des Cu-Sn-Systems allerdings einer polymorphen Umwandlung des β -Mischkristalles zugeschrieben, doch scheint auch diese Auslegung nicht den von Hoyt⁹³⁾ und anderen beobachteten eigenartigen Phasenumwandlungen in diesen Legierungen gerecht zu werden*). Die auf S. 61 erwähnten Umwandlungen in den schwach magnetischen Mischkristallen der Systeme Cu-Al, Ni-Cr und Cu-Ni gehören ebenfalls hierher.

Während es den bereits angewandten Untersuchungsmethoden vorbehalten sein wird, abnorme Eigenschaftsänderungen, die mit diesen neuen „Umwandlungen“ zusammenhängen, auch in anderen Systemen festzustellen, wird man zur Klärung der Natur dieser Umwandlungen andere Methoden heranziehen müssen. W. Rosenhain⁹⁷⁾ hat die Bedeutung dieser Untersuchungen folgendermaßen treffend gekennzeichnet [Diskussion zu den Arbeiten von Gayler²⁹⁾ und Haughton-Griffiths³²⁾].

„Die Wichtigkeit der ganzen Frage läge augenblicklich in theoretischen Überlegungen, tatsächlich sei sie aber eine viel umfassendere Frage als die nach der Natur der β (Cu-Zn)-Umwandlung. Die Umwandlungen, deren Charakter man feststellen wolle, seien nicht auf die β -Phase der Cu-Zn-Legierungen beschränkt. Über eine andere β -Phase, das β -Eisen, sei ebenfalls viel diskutiert worden. In jenem Falle habe man es mit einer Umwandlung eines nahezu reinen

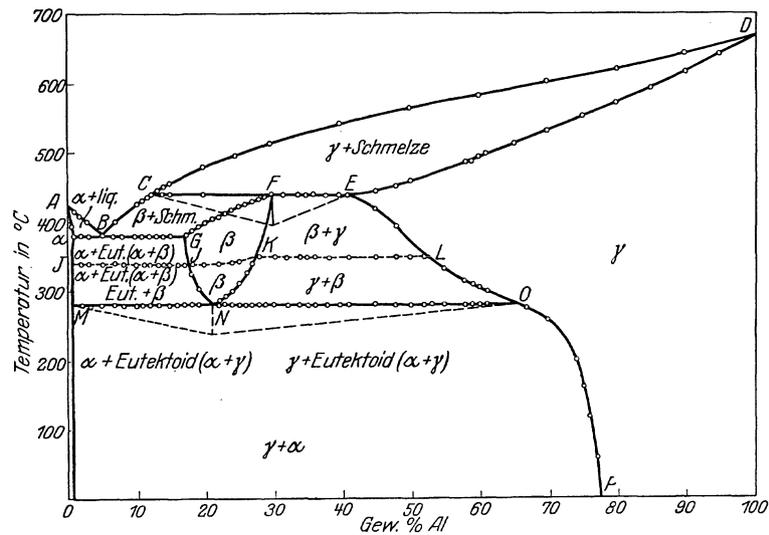


Abb. 62a. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Aluminium-Zinklegierungen nach T. Ishihara (1925).

Stoffes zu tun, die anscheinend eine große Ähnlichkeit mit der β -Umwandlung im Messing habe. Auch in anderen metallischen Systemen seien nahezu ähnliche Veränderungen zu beobachten. Wenn es wahr sein sollte, daß sie keine Einzelercheinungen seien, sondern daß sie alle auf einen Typus zurückgeführt werden könnten, so würde die Bedeutung der ganzen Frage noch größer sein, da es im Hinblick auf unsere Kenntnis von den Metallen wichtig sei, genau zu wissen, worauf diese Veränderungen zurückzuführen sind. Es sei z. B. vermutet worden, daß es möglich sei, zwei Phasen (Phasen im strengen Sinne der Phasenregel) mit demselben Raumgitter zu haben, in welchen dieselbe Atomart in verschiedener Weise angeordnet sei. Vermutlich seien beispielsweise das α - und β -Eisen von dieser Natur. Wenn das der Fall sei, so würde es notwendig sein, den grundlegenden Begriff des Ausdruckes „Phase“ zu prüfen: ein Gegenstand von umfassender Bedeutung...“

b) Die Umwandlung im γ -Mischkristall bei 280°.

Mit Hilfe von Dilatationsmessungen und Messungen des elektrischen Widerstandes ist von T. Matsuda²²⁾ (1922) erstmalig eine Umwandlung im γ -Mischkristall bei etwa 280° nach-

*) Über die Umwandlung bei 580—90° in den $(\alpha + \beta)$ -Legierungen des Cu-Sn-Systems siehe außerdem die Arbeiten von S. L. Hoyt⁸⁵⁾, T. Matsuda²²⁾ und O. Bauer u. O. Vollenbruck⁹⁴⁾.

gewiesen worden, die wie die β -Umwandlung reversibel ist (Abb. 51 und 52). Handelt es sich hier tatsächlich um eine Umwandlung im γ -Mischkristall, so müßten alle Legierungen, welche die γ -Kristallart enthalten, diese Umwandlung aufweisen. Matsuda fand jedoch die der Umwandlung entsprechenden Knicke nur auf den Eigenschafts-Temperaturkurven der reinen γ -Legierungen und erklärt das Fehlen dieser Knicke bei den $(\beta + \gamma)$ -Legierungen mit der „Schwäche“ der Umwandlung. Tatsächlich treten die Knicke selbst auf den γ -Legierungen äußerst schwach hervor. Daß es sich aber tatsächlich um eine Reaktion handelt, die bei etwa 280° stattfindet, konnte Matsuda mit Hilfe einer thermischen Analyse von hoher Empfindlichkeit an einer $40,02\%$ Cu enthaltenden Legierung einwandfrei zeigen. Matsuda

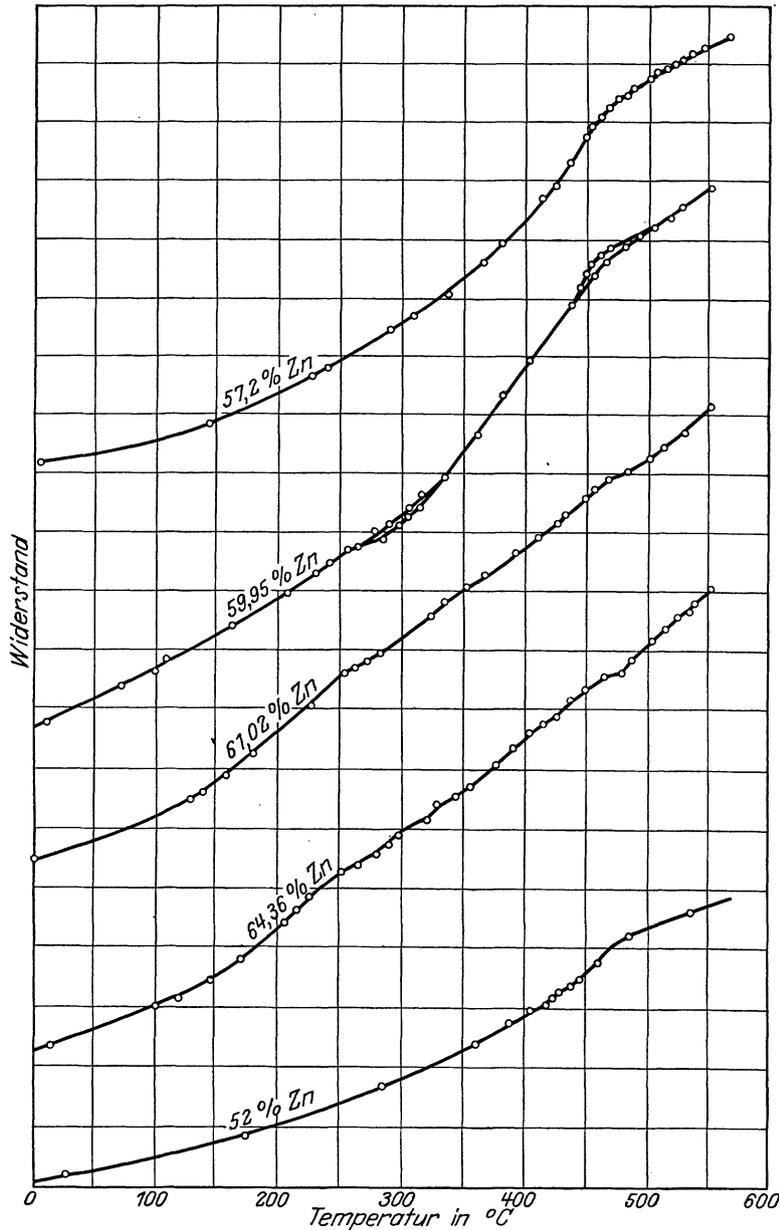


Abb. 63. Änderung des elektr. Widerstandes mit der Temperatur von Kupfer-Zinklegierungen nach H. Imai (1922).

H. Imai²¹⁾ (1922) konnte die Existenz dieser Reaktion im γ -Mischkristall durch Widerstandsmessungen bestätigen, und zwar gelang ihm der Nachweis auch nur in den reinen γ -Legierungen (Abb. 56 und 63). In der Tabelle 35 sind die Zusammensetzungen der bis jetzt untersuchten γ -Legierungen und ihre Umwandlungstemperaturen zusammengestellt.

entsprechenden Knicke nur auf den Eigenschafts-Temperaturkurven der reinen γ -Legierungen und erklärt das Fehlen dieser Knicke bei den $(\beta + \gamma)$ -Legierungen mit der „Schwäche“ der Umwandlung. Tatsächlich treten die Knicke selbst auf den γ -Legierungen äußerst schwach hervor. Daß es sich aber tatsächlich um eine Reaktion handelt, die bei etwa 280° stattfindet, konnte Matsuda mit Hilfe einer thermischen Analyse von hoher Empfindlichkeit an einer $40,02\%$ Cu enthaltenden Legierung einwandfrei zeigen. Matsuda

Tabelle 35. Umwandlungstemperaturen von γ -Legierungen nach T. Matsuda (M) und H. Imai (I).

Gew.-% Cu	° C	Verfasser
41,37	280	M
40,58	280	M
40,05	250	I
40,02	280	M
38,98	260	I
36,56	280	M
35,64	250	I

schließt aus seinen Kurven (Abbildung 51 und 52), daß die γ -Umwandlung wie die β -Umwandlung eine fortschreitende sei und darum der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Eisens ähnlich sei. Eine Änderung des Feingefüges konnte nicht festgestellt werden.

Wie aus der Abb. 63 hervorgeht, treten auf den Widerstands-Temperaturkurven der reinen γ -Legierungen nach Imai auch Knicke bei etwa 470° auf. Imai schließt daraus, daß diesen Knicken eine zweite Umwandlung im γ -Mischkristall entspricht.

Nach den wenigen vorliegenden Ergebnissen, die nur die Existenz einer Umwandlung bei etwa 280° beweisen, lassen sich über die Natur auch dieser Umwandlung nur Vermutungen aussprechen (s. Schlußwort S. 62).

c) Über die vermutete Umwandlung im α -Mischkristall.

Es ist wiederholt vermutet worden, daß auch im α -Mischkristallgebiet eine Umwandlung stattfindet, und zwar soll eine solche Umwandlung in engem Zusammenhang mit der bekannten Sprödigkeit (Warmbrüchigkeit) des Messings, die sich bei der Warmbearbeitung bemerkbar macht, stehen. In zahlreichen Arbeiten^{98—103, 149)} ist diese Eigenschaft und ihre Temperaturabhängigkeit studiert worden*). Hier soll nicht untersucht werden, worauf diese Sprödigkeit letzten Endes beruhen könnte, sondern es soll nur festgestellt werden, ob aus den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen rein physikalischer und physikalisch-chemischer Natur auf eine Umwandlung geschlossen werden kann oder nicht, d. h., ob bei den reinen Cu-Zn-Legierungen eine strukturelle Deutung der Sprödigkeit gelingt.

Man könnte an eine ähnliche Phasenumwandlung denken, wie sie P. Saldau⁵³⁾ (1923) im α -Mischkristallgebiet der mit den Kupfer-Zinklegierungen verwandten Gold-Zinklegierungen mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen festgestellt und durch Abschreckversuche mikroskopisch bestätigt hat, nachdem sie dem ersten Bearbeiter dieses Systems, R. Vogel¹⁰⁴⁾ (1906) entgangen war. Aus seinem Schaubild der Au-Zn-Legierungen (Abbildung 64) geht hervor, daß die Reaktionen im α -Mischkristallgebiet nach beendeter Erstarrung von der Bildung der Verbindung Au_3Zn und ihrer Um-

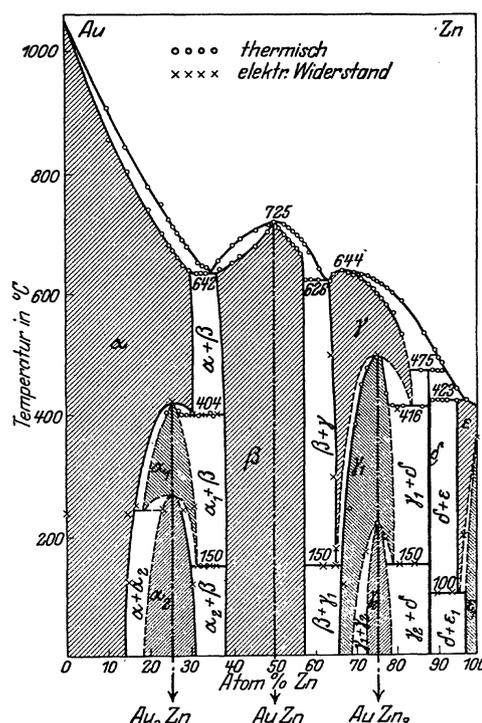


Abb. 64. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Gold-Zinklegierungen nach P. Saldau (1923).

wandlung herrühren. Aus diesen Reaktionen folgt also die Existenz der drei verschiedenen Kristallarten α , α_1 und α_2 , die auch mikroskopisch unterschieden werden konnten.

Anzeichen von solchen oder irgend anderen Umwandlungsvorgängen im α -Mischkristallgebiet der Messinglegierungen sind jedoch weder mit Hilfe der thermischen Analyse noch durch Widerstandsmessungen gefunden worden, noch finden sich im Schrifttum Hinweise dafür, daß Gefügeveränderungen beobachtet wurden, die einem homogenen Mischkristallgebiet wider-

*) J. Doerinckel und J. Trockels¹⁰⁰⁾ kommen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu folgendem Schluß: „Die Beobachtung sowohl der Staucharbeit wie auch der ertragenen Höchststauchung weisen darauf hin, daß das α -Gebiet des Messings noch nicht völlig aufgeklärt ist. Es ist nicht anzunehmen, daß innerhalb einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen, von denen nur ein Grenzglied ein chemisches Individuum ist, so ausgesprochene Mindestwerte der Bildsamkeit oder Höchstwerte der Arbeitsaufnahme für gleiche Deformation auftreten.“

sprechen könnten. Eine Reaktion von der genannten Art könnte auch keinem Experimentator — zum mindesten bei Widerstandsmessungen — entgangen sein, da sie sich auf den Leitfähigkeitsisothermen (vgl. Abb. 70, 71 und 72) durch ein Maximum kennzeichnen würden und auf den Widerstands-Temperaturkurven, wie von Salda u an den Au-Zn-Legierungen gezeigt worden ist, durch schroffe Richtungsänderungen bemerkbar machen.

Die von Roberts-Austen⁷⁾ (1897) auf den Abkühlungskurven des α -Gebietes gefundenen thermischen Effekte (vgl. Tabelle 28) sind höchstwahrscheinlich auf Versuchsfehler zurückzuführen, da sie nur bei drei von acht Legierungen festgestellt und außerdem von keinem Forscher bestätigt wurden. Eine Umwandlung im α -Mischkristallgebiet würde auch in den ($\alpha + \beta$)-Legierungen, die unzweifelhaft häufiger untersucht worden sind, als die α -Legierungen, auftreten müssen, jedoch sind keine Andeutungen dafür bekannt. Es ist auch vermutet worden, daß die für die β -Kristallart charakteristische Umwandlung bei 455—470° sich weit in das α -Mischkristallgebiet hinein erstreckt. So wollen F. Doerinckel und M. Werner⁷³⁾ (1921) nachgewiesen haben, daß sich die spez. Wärme eines Messings mit 72% Cu bei etwa 470° diskontinuierlich ändert (Abb. 49). (Vgl. darüber S. 48.) Auch O. W. Ellis und M. A. Haughton²⁸⁾ (1925) (Abb. 17) nehmen auf Grund von Versuchen mit einer Legierung von 70% Cu an, daß sich die Umwandlung bei 470° in das α -Gebiet hinein erstreckt, doch bleiben sie den Beweis schuldig. Daß sich jedoch eine solche Umwandlung nicht vollzieht, geht einwandfrei aus den Untersuchungen von Merica-Schad⁷⁰⁾ (1919), T. Matsuda²²⁾ (1922) und H. Imai²¹⁾ (1922) (s. Abb. 51, 52 und 56) und aus den von Carpenter veröffentlichten Erhitzungs- und Abkühlungskurven einer Legierung mit 63,3% Cu (Abb. 24a) hervor*. Die trotzdem auf den Abkühlungskurven von Legierungen mit 65—61% Cu beobachteten thermischen Effekte der Abb. 61 sind dadurch zu erklären, daß diese Legierungen sich nicht im Gleichgewicht befanden, sondern noch Anteile an der β -Kristallart enthielten. Die Tatsache, daß erst in neuester Zeit der Nachweis gelang, daß die Sättigungsgrenze des α -Mischkristalls nicht 64—63% Cu, sondern 61% Cu ist, mag als eine Stütze für diese Erklärung angesehen werden. An eine Umwandlung nach Art der β -Umwandlung kann endlich schon deshalb nicht gedacht werden, da es sich um ein ausgedehntes Temperaturgebiet der Sprödigkeit handelt, während für die Annahme einer Umwandlung nach Art der Umwandlung im α -Mischkristallgebiet der Au-Zn-Legierungen (Abb. 64) — wenigstens bis jetzt — jede Voraussetzung fehlt.

Aus vorstehenden Überlegungen dürfte hervorgegangen sein, daß eine strukturelle Erklärung der Sprödigkeit der α -Messinglegierungen nicht möglich ist.

B. Die vermuteten Verbindungen des Kupfers mit Zink**).

I. Einleitung.

Über die Frage nach dem Bestehen von chemischen Verbindungen zwischen Kupfer und Zink liegt ein umfangreiches Schrifttum vor. Darunter befinden sich zahlreiche Arbeiten, die zu einer Zeit ausgeführt wurden, als man über den Aufbau der Legierungen noch gar nichts wußte. Aber auch später, als das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild bereits bekannt war (Shepherd 1904), sind eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Existenz von Kupfer-

*) P. Hidnert¹⁵⁶⁾ (1922), der die thermische Ausdehnung bis 300° von 9 Messinglegierungen mit 97—66% Cu und 0,01—0,04% Pb im gegossenen und kaltgewalzten Zustand bestimmte, fand gleichfalls eine fast lineare Abhängigkeit der Ausdehnung von der Temperatur. Seine Ausdehnungs- und Schrumpfkurven decken sich vollkommen.

***) Siehe auch Abschnitt C.

Tabelle 36.

Zusammenstellung der vor 1915 veröffentlichten Arbeiten über Kupfer-Zinkverbindungen.

Nr.	Verfasser	Vermutete Verbindung	Zusammensetzung in Gew.-% Cu	Erkennungsmerkmale
1	Matthiessen u. Vogt ¹⁰⁶ (1864)	Cu ₂ Zn	66,0	Minimum der Leitfähigkeitskurve (Abb. 70)
2	A. Riche ¹⁰⁷ (1873)	Cu ₂ Zn ₃	39,3	Maximum der Kontraktion (Dichtekurve)
3	A. P. Laurie ¹⁰⁸ (1888)	CuZn ₂	32,7	Potentialsprung bei ca. 36% Cu
4	H. Behrens ³ (1894)	CuZn	49,3	Homogenes Gefüge
		CuZn ₂	32,7	Härtemaximum
		CuZn ₄	19,6	Homogenes Gefüge
5	R. Haas ¹⁰⁹ (1894)	Cu ₂ Zn	66,0	Maximum des spez. Widerstandes und Minimum der Kurve des Temperaturkoeffizienten (Abb. 70)
6	Le Chatelier ¹¹⁰ (1895)	CuZn ₂	32,7	Rückstandsanalyse
7	G. Charpy ⁴ 5) (1896)	Cu ₂ Zn	66,0	Homogenes Gefüge
		CuZn ₂	32,7	Homogenes Gefüge und Rückstandsanalyse
8	C. Liebenow ¹¹¹ (1897)	CuZn	49,3	Wahrscheinliches Maximum der Kurve der elektr. Leitfähigkeit nach der Arbeit von R. Haas (1894) (Abb. 70)
9	Herschkowitsch ¹¹² (1898)	CuZn ₂	32,7	Potentialsprung
10	Galt ¹¹³ (1899)	Cu ₂ Zn ₃	39,3	Maximum der Bildungswärme bei etwa 38% Cu
11	R. H. Weber ¹¹⁴ (1899)	CuZn?	49,3	Maximum der Leitfähigkeitskurve (Abb. 70)
12	T. J. Baker ¹¹⁵ (1901)	CuZn ₂	32,7	Maximum der Bildungswärme
13	E. Maey ¹¹⁶ (1901)	—	—	Die Kurve der Dichte und des spez. Volumens zeigen keine Unstetigkeiten
14	E. S. Shepherd ⁸ (1904)	—	—	Es existieren keine Verbindungen; alle 6 Kristallarten sind Mischkristalle
15	O. Sackur ⁹ (1905)	CuZn	49,3	Maximum auf der Kurve des Beginns der Kristallisation (Abb. 5)
		CuZn ₂	32,7	Löslichkeitsversuche; Knick auf der Kurve des Beginns der Kristallisation
16	N. Puschin ¹¹⁷ (1908)	Cu ₂ Zn	66,0	Potentialsprung
		CuZn	49,3	Potentialsprung
		CuZn ₂	32,7	größter Potentialsprung
		CuZn ₆	14,0	Potentialsprung (Abb. 67)
17	T. Turner und M. T. Murray ¹¹⁸ (1909)	Cu ₂ Zn ₃ ?	39,3	Maximum der Schwindung, Härtemaximum usw.
18	L. Norsa ¹¹⁹ (1912) (Abb. 72)	CuZn	49,3	Maxima auf der Leitfähigkeitskurve und auf den Kurven der Temperaturkoeffizienten des elektr. Widerstandes und der thermoelektr. Kraft
		CuZn ₂	32,7	Maxima auf der Kurve der thermoelektr. Kraft und auf den Kurven der Temperaturkoeffizienten des elektr. Widerstandes und der thermoelektr. Kraft
		CuZn ₆	14,0	Wendepunkt auf der Leitfähigkeitskurve
19	N. Puschin und W. Rjaschsky ¹²⁰ (Abb. 71) (1913)	CuZn	49,3	Maxima auf der Kurve des Temperaturkoeffizienten des elektr. Widerstandes
		CuZn ₂	32,7	
		CuZn ₆	14,0	

Zinkverbindungen befassen, veröffentlicht worden, in denen auf Grund falscher Auffassungen und Voraussetzungen — die als solche später erkannt wurden — Verbindungen angenommen worden, die sicher nicht existieren.

Die weitaus größte Zahl der Arbeiten, die in diesem Abschnitt besprochen werden, haben die Molekularvorstellung zur Voraussetzung. Auf diese Vorstellung geht die bisher übliche Auffassung zurück, daß die verschiedenen Kristallarten eines metallischen Systems durch chemische Formeln zu charakterisieren sind, und daß sie als Lösungen einer Verbindung in einer anderen Verbindung oder in einem Metall anzusehen sind. Nach A. Westgren und G. Phragmén⁸⁹⁾ ¹³²⁾ ¹³³⁾ (1925, 1926) ist jedoch das chemisch kennzeichnende dieser Phasen nicht in irgendwelchen Molekülarten zu suchen, sondern im Typus des Kristallgitters. Zahlreiche, durch eingehende Röntgenuntersuchungen aufgefundene Struktur analogien in verwandten Legierungsreihen sprechen in der Tat für diese moderne Auffassung. Andererseits wird jedoch gezeigt werden, daß die von Westgren-Phragmén angenommenen Verbindungen CuZn und Cu_4Zn_9 nicht existieren können, da die diesen Zusammensetzungen entsprechenden Legierungen im Gleichgewichtszustand aus zwei Kristallarten bestehen. Die nachfolgende Besprechung beschränkt sich vornehmlich auf eine Kritik der älteren Arbeiten, die alle auf der Molekularvorstellung ruhen und der neueren Arbeiten nur insoweit eine Kritik mit Hilfe des Gleichgewichtsschaubildes möglich ist.

Das jeweils vorliegende Schrifttum ist von W. Guertler^{105, 2)} (1906, 1912), V. Tafel¹¹⁾ (1908), K. Bornemann¹⁾ (1909) und W. Broniewski¹⁸⁾ (1915) gesichtet worden, so daß wir uns hinsichtlich der älteren Arbeiten mehr oder weniger auf die Zusammenfassungen dieser Autoren beschränken werden. Um zu zeigen, welche Verbindungen zwischen Kupfer und Zink überhaupt angenommen werden und auf Grund welcher Erkennungsmerkmale auf das Vorhandensein dieser Verbindungen geschlossen wurde, sind in der Tabelle 36 die Ergebnisse der wesentlichsten vor 1915 (dem Erscheinungsjahr der Broniewskischen Arbeit) veröffentlichten Arbeiten kurz zusammengestellt. Auf die eine oder andere in dieser Tabelle angeführte Arbeit wird noch eingehender zurückzukommen sein.

Aus der Tabelle 36 geht hervor, daß die verschiedensten Kriterien zur Bestimmung von Verbindungen herangezogen wurden. Von diesen Kriterien kann man nach unserer jetzigen Kenntnis die unter den Nrn. 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13, 15 und 17 aufgeführten ohne weiteres als nicht beweiskräftig erklären. Die Erkennungsmerkmale, deren sich die anderen Verfasser bedienten (Spannungs- und Leitfähigkeitsmessungen), bedürfen einer gesonderten Behandlung. Es handelt sich hierbei also um die Frage, ob und inwieweit Spannungs-Konzentrationskurven und die Kurven der elektrischen Eigenschaften insbesondere der Leitfähigkeitsisothermen und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, zur Erforschung der Konstitution von Metallegierungen herangezogen werden können (s. S. 70, 72).

Die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Widerstandes von Matthiessen-Vogt, Haas und Weber (s. Tabelle 36, Nr. 1, 5, 11) sind von Guertler¹⁰⁵⁾ (1906/07) zusammengefaßt worden (s. Abb. 70). Er kommt zu folgendem Schluß: „Erwiesen ist nur mit Bestimmtheit, daß die elektrische Leitfähigkeit gegen die Mitte hin ein Maximum hat, wodurch die Existenz mindestens einer Verbindung in diesem Gebiet bestätigt wird. Wenn dieser eine einfache Formel zukommt, so kann dieselbe nur CuZn sein*). Dem Minimum der Leitfähigkeitskurve (Abb. 70) aus welchem Matthiessen auf die Verbindung Cu_2Zn mit 66,0% Cu schloß, entspräche der an

*) Zu derselben Ansicht gelangte auch C. Liebenow¹¹¹⁾ (1897) bei der Besprechung der Arbeit von Haas¹⁰⁹⁾ (1894).

Zink gesättigte α -Mischkristall. Die Legierung von der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 dürfe nach dem Schaubild von Shepherd (Abb. 4) als Verbindung aufzufassen sein.“

Unter Berücksichtigung des in der Tabelle 36 angeführten Schrifttums (mit Ausnahme der unter 11, 12, 13, 17, 18, 19 genannten Arbeiten) und unter Heranziehung seiner eigenen thermischen und mikroskopischen Untersuchung lehnt Tafel¹¹⁾ (1908) das Vorhandensein der Verbindungen CuZn , CuZn_2 , CuZn_4 und CuZn_6 ab, „da sie nach den thermisch-metallographischen Befunden nicht existieren können“. Die Verbindung Cu_2Zn (!) könne möglicherweise bestehen, wenigstens widerspräche ihrer Annahme das Zustandsschaubild nicht. So gut wie sicher bestehe dagegen die Verbindung Cu_2Zn_3 .

K. Bornemanns¹⁾ Besprechung (1909) der in Tabelle 36 unter Nr. 1, 5, 8, 11, 12, 13, 14, 15 und 19 genannten Arbeiten schließt mit folgendem Ergebnis: „1. Es besteht mit Sicherheit die unzersetzt schmelzende Verbindung Cu_2Zn_3 . 2. Es besteht aus thermochemischen Gründen mit Sicherheit noch eine weitere Cu-reichere Verbindung, der vielleicht die Formel CuZn zukommt; sie müßte bei hohen Temperaturen sehr stark, bei tieferen noch immerhin merklich dissoziiert sein in 2 Cu und Cu_2Zn_3 , unter beschränkter Bildung von Mischkristallen mit den Komponenten.“

Guertler hält bei der Behandlung der Kupfer-Zinklegierungen in seinem Handbuch (1912) an der Möglichkeit einer Existenz der Verbindung CuZn fest*), da die von dieser Formel verlangte Zusammensetzung (49,3% Cu) trotz der Ergebnisse von Shepherd (Abb. 4) und Tafel (Abb. 6) wahrscheinlich doch homogen sei.

W. Broniewski¹⁸⁾ (1915) gelangt unter Berücksichtigung einiger älterer, besonders aber der inzwischen erschienenen neueren Arbeiten von N. Puschin und W. Rjarschsky¹²⁰⁾ (1913) und L. Norsa¹¹⁹⁾ (1912) (s. Abb. 71, 72) zu der Annahme der Verbindungen CuZn , CuZn_2 und CuZn_6 (Abb. 11).

Tabelle 37. Die von Guertler, Tafel, Bornemann und Broniewski auf Grund ihrer Besprechungen angenommenen Verbindungen.

Guertler (1907)	—	CuZn	Cu_2Zn_3	—	—
Tafel (1908)	$\text{Cu}_2\text{Zn}?$	$\text{CuZn}?$	Cu_2Zn_3	—	—
Bornemann (1909)	—	$\text{CuZn}?$	Cu_2Zn_3	—	—
Guertler (1912)	—	$\text{CuZn}?$?	—	—
Broniewski (1915).	—	CuZn	—	CuZn_2	CuZn_6

Aus der vorstehenden Besprechung, die ihren Niederschlag in der Tabelle 37 findet, dürfte hervorgehen, daß die Frage, ob und welche Verbindungen zwischen Kupfer und Zink existieren, nach den Zusammenfassungen der genannten Autoren noch weit von einer Klärung entfernt ist. Es stehen immer noch eine ganze Reihe von Verbindungen im Streit der Ansichten, und keine dieser Verbindungen dürfte als sicher bestehend anzusehen sein. In neuester Zeit ist die Zahl der fraglichen Verbindungen durch die Arbeit von Westgren-Phragmén⁸⁹⁾ noch um die Verbindung Cu_4Zn_9 vermehrt worden. Wenn auch die Grundlagen der Methoden (elektrische Leitfähigkeits- und Potentialmessungen), die zur Ermittlung intermetallischer Verbindungen herangezogen werden, weiter geklärt sind, so ist die Deutung der Meßergebnisse bei einem so kompliziert aufgebauten System, wie es das System der Cu-Zn-Legierungen ist, nicht so einfach wie bei Systemen mit einfacherem Aufbau.

Es ist zunächst unsere Aufgabe, die Gesetzmäßigkeiten, nach denen sich die Änderung der elektromotorischen Kraft und der Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung vollzieht, kurz zu behandeln.

*) s. oben.

II. Über die Anwendbarkeit von Spannungs- und Leitfähigkeitskurven zur Konstitutionsforschung. (Nachweis von Verbindungen.)

a) Die Spannungs-Konzentrationskurve.

G. Tammann¹²¹⁾ (1919) hat auf die grundsätzliche Verschiedenheit der Gestalt der Spannungs-Konzentrationskurven von binären Legierungen hingewiesen, je nachdem in den Legierungen Platzwechsel der beiden Atomarten stattfindet oder nicht. Herrscht Platzwechsel, befindet sich also die Elektrode mit dem Elektrolyten stets im Gleichgewicht, so ist die Bedingung für die Anwendbarkeit der thermodynamischen Theorie der Abhängigkeit der Spannungen der Legierungen von ihrer Zusammensetzung von W. Nernst¹²²⁾ (1897) und W. Reinders¹²³⁾ (1903) erfüllt. Nach dieser Theorie sind folgende Fälle für die Abhängigkeit der Spannung von der Zusammensetzung möglich.

1. Die Spannung von Legierungen, die aus zwei Kristallarten bestehen, ist von der Zusammensetzung unabhängig.

2. Die Spannungs-Konzentrationslinien von Mischkristallen sind kontinuierliche Kurven, die bei den edelsten Legierungen schnell, bei den unedelsten langsam ansteigen.

3. Das Auftreten einer Verbindung macht sich durch einen Sprung auf der Spannungs-Konzentrationskurve kenntlich.

Die experimentelle Untersuchung der Hg-Cd-Legierungen durch H. C. Bijl¹²⁴⁾ (1902), auf die sich die thermodynamische (Gleichgewichts-) Theorie anwenden läßt, brachte eine Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeiten in Übereinstimmung mit dem Zustandsschaubild.

Findet dagegen in den Legierungen kein Platzwechsel der beiden Atomarten im Gitter statt — und das gilt für den allergrößten Teil der veröffentlichten Spannungsmessungen an Legierungsreihen —, so ist eine Anwendung der thermodynamischen Theorie für die Deutung der Spannungskurven nicht möglich. Dann gilt nach Tammann: „In einer Mischkristallreihe ist die Spannung bei abnehmendem Gehalt der edleren Komponente unabhängig von

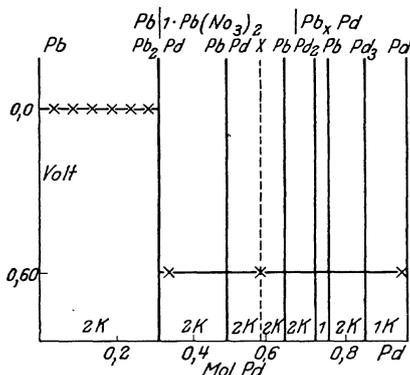


Abb. 65. Spannungslinie der Blei-Palladiumlegierungen nach N. Puschin und N. Paschsky (1909).

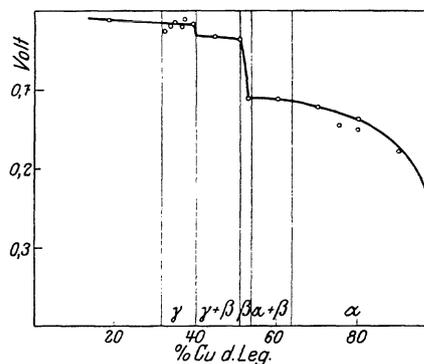


Abb. 66. Spannungen der Cu-Zn-Legierungen bei $380 \pm 5^\circ$ nach F. Sauerwald (1920). $Zn/ZnCl_2/Zn_{(1-x)}Cu_x$.

der Zusammensetzung bis zu einem Gehalt, der bei $n/8$ Mol der edleren Komponente liegt. Bei diesem Gehalt (Resistenzgrenze) nimmt die Spannung fast sprunghaft ab.“ Ohne Kenntnis des Aufbaues der Legierungsreihe ist daher eine Deutung der Spannungslinie ausgeschlossen, da bei einem Spannungssprung sowohl auf das Auftreten einer neuen Kristallart, als auf eine Resistenzgrenze einer Mischkristallreihe geschlossen werden kann. Wie sehr die Spannungslinie als Mittel zur Konstitutionsforschung von Legierungen versagt*), geht aus der

*) Aus G. Tammann: Lehrbuch der Metallographie, S. 357f. 2. Aufl. Leipzig 1921: Leopold Voss.

von N. Puschin und N. Paschsky¹²⁵⁾ (1909) bestimmten Spannungslinie der Pb-Pd-Legierungen hervor, für die R. Ruer¹²⁶⁾ (1907) das Erstarrungsschaubild aufgestellt hat. Abb. 65 zeigt, daß erst bei einem Pd-Gehalt, der kleiner als 0,33 Mol ist (Verbindung Pb₂Pd) eine sprungartige Änderung der Spannung (von der Spannung des Pd zu der Spannung des Pb) stattfindet, obgleich in den Legierungen mit höherem Pd-Gehalt nach dem thermisch ermittelten Zustandschaubild die Verbindungen PbPd, PbPd₂ und PbPd₃ auftreten. Aus einem Sprung der Spannungskurve kann man also in manchen Fällen auf die Existenz einer Verbindung schließen, nicht aber aus dem Fehlen eines solchen auf die Nichtexistenz einer Verbindung.

Bei Kenntnis des Aufbaues der Legierungsreihe ist dagegen in manchen Fällen die Deutung der Spannungslinie möglich; die Spannungsmessung spielt hier die Rolle einer Kontrollmethode*).

Die Kupfer-Zinklegierungen bestehen bei Raumtemperatur aus den 5 Kristallarten α , β , γ , ϵ und η , deren Existenzbereiche durch 4 Mischungslücken, in denen je zwei der genannten Kristallarten miteinander im Gleichgewicht stehen, getrennt sind. Diesem Aufbau entsprechend sollte bei Temperaturen des Platzwechsels der beiden Atomarten im Gitter die Spannungskurve aus 4 Horizontalen, den Mischungslücken entsprechenden Stücken bestehen, die durch kontinuierliche Kurven miteinander verbunden sind, welche mit steigendem Cu-Gehalt mehr oder weniger steil nach edleren Spannungen abfallen. Dieser Verlauf ist von F. Sauerwald¹²⁷⁾ (1920) durch Messungen bei 380° auch ermittelt worden (Abb. 66). Spannungsmessungen mit Cu-Zn-Legierungen, die bei Raumtemperatur ausgeführt wurden, liegen vor von A. P. Laurie¹⁰⁸⁾ (1888), Herschkowitsch¹¹²⁾ (1898), N. Puschin¹¹⁷⁾ (1907) und F. Sauerwald¹²⁷⁾ (1920). Abb. 67 gibt die Ergebnisse der genannten Verfasser wieder. Der Verlauf dieser Spannungskurven weicht sehr wesentlich von dem von Sauerwald bei 380° gefundenen ab (Abb. 66). Die von Sauerwald mit der Kette $Zn/1nZnSO_4/Zn_{(1-x)}Cu_x$ gemessenen Spannungen dürften die genauesten der vorliegenden Werte sein, da Sauerwald mit getemperten Elektroden und in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet hat. Aus dem in den Legierungen des γ -Gebietes auftretenden starken Spannungssprung (800 Millivolt) haben Laurie, Herschkowitsch und Puschin übereinstimmend auf die Existenz der Verbindung $CuZn_2$ geschlossen. Puschin hat außerdem aus den Spannungssprüngen bei etwa 66,50 und 15 Atomprozent Cu die weiteren 3 Verbindungen Cu_2Zn , $CuZn$ und $CuZn_6$ angenommen. Wir wissen nunmehr, daß eine solche

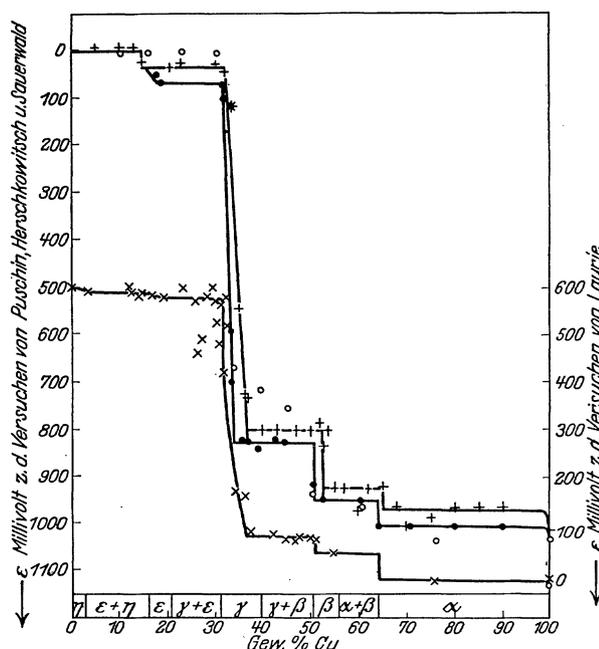


Abb. 67. Spannungen von Cu-Zn-Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur.

Zeichenerklärung:
 × Vers. v. Laurie (1888) $Cu/CuJ/ZnJ_2/Zn_{(1-x)}Cu_x$.
 ○ Vers. v. Herschkowitsch (1898) } $Zn/1nZnSO_4/Zn_{(1-x)}Cu_x$
 + Vers. v. Puschin (1908).
 ● Vers. v. Sauerwald (1920).

*) Vgl. Kremann, R.: Elektrochemische Metallkunde in Guertlers Handbuch der Metallographie, II. Band, 1. Teil, 3. Abschnitt. Berlin 1921: Gebrüder Borntraeger.

Schlußfolgerung unmöglich ist und brauchen uns daher nur auf die Sauerwaldsche Deutung der Spannungskurve, die auf den Arbeiten von Tammann ruht, beschränken. Danach sind die Spannungssprünge bei etwa 64 und 51% Cu* (Abb. 67) mit dem Auftreten der unedlen β - bzw. γ -Kristallart in Zusammenhang zu bringen. Der starke Spannungsabfall bei etwa 34,5% Cu* sei dagegen nicht mit dem Auftreten einer neuen Kristallart zu erklären, da er innerhalb der γ -Reihe auftritt. Sauerwald gelangt bei der Besprechung dieses Potential-sprunges zu keiner festen Annahme, da auf ihn eine Anwendung der Tammannschen Theorie der Resistenzgrenzen nicht möglich ist, weil die Konzentration, bei welcher der Spannungsabfall eintritt, keinem einfachen rationellen Verhältnis (weder $\frac{1}{3}$ noch $\frac{1}{8}$ Mol Cu) entspricht.

Viel einfacher ist jedoch der Spannungssprung mit dem Auftreten der sehr unedlen ε -Kristallart zu erklären. Dafür sprechen folgende Gründe: 1. Nach Fällungsreaktionen, die Sauerwald mit geeigneten Salzlösungen angestellt hat, tritt eine deutliche Fällung des Metalls erst bei

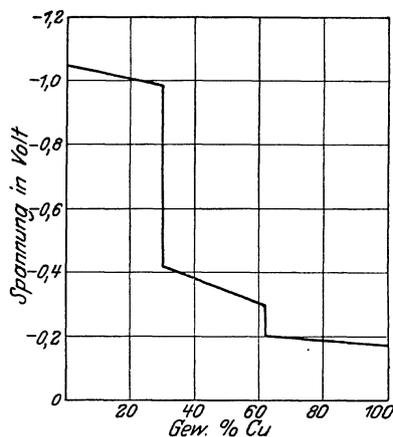


Abb. 68. Spannungen der Cu-Zn-Legierungen in einer 1proz. NaCl-Lösung gegen eine Normal-Kalomelektrode. Nach Messungen von O. Bauer und O. Vollenbruck (1927).

32,14% Cu ein; die Legierungen mit 33,50 und 33,34% Cu fällen nur langsam. 2. Die $\gamma(\gamma + \varepsilon)$ -Grenze liegt nach unseren experimentellen Untersuchungen (vgl. Abschnitt D) bei 32,2% Cu. Es ist daher sehr wohl möglich, daß in den Legierungen, die Sauerwald verwendete, noch geringe Anteile der sehr unedlen ε -Kristallart vorhanden waren, d. h., daß der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war. Für diese naheliegende Vermutung spricht die Tatsache, daß der Spannungssprung bei 64% Cu, der zweifellos mit der Gegenwart von β -Kristallen zusammenhängt, erst bei 61% Cu auftreten müßte, wenn die Legierungen im Gleichgewicht gewesen wären. 3. O. Bauer und O. Vollenbruck¹⁵⁰ (1927) haben im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Härte von Messinglegierungen die Spannungen in einer 1proz. NaCl-Lösung gegen eine Normal-Kalomelektrode gemessen. Die Abb. 68, welche die Spannungskurve bei 18° nach 120 Stunden darstellt, zeigt den starken Spannungsabfall in der Tat erst nach dem Auftreten der ε -Kristallart.

Der vierte Spannungsabfall bei etwa 15 Atom-% Cu** (Abb. 67), den Puschin annimmt, wird, wenn er tatsächlich existiert, auf das Auftreten der η -Kristallart zurückzuführen sein. Aus vorstehendem geht hervor, daß allgemein aus dem Auftreten von Sprüngen auf der Spannungskurve nicht unbedingt auf die Existenz von Verbindungen geschlossen werden kann und daß sich diese Unstetigkeiten im Falle der Kupfer-Zinklegierungen durch das Auftreten neuer Kristallarten zwanglos erklären lassen.

b) Die Leitfähigkeits-Konzentrationskurve.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung der verschiedenen Legierungsgruppen behandeln, sind von H. Le Chatelier und W. Guertler festgelegt worden. Sie sind unter der Bezeichnung Le Chatelier-Guertler-sche Gesetze bekannt. Es gilt:

*) 64 Gew.-% Cu = 64,64 Atom-% Cu, 51 Gew.-% Cu = 51,70 Atom-% Cu,
 34,5 Gew.-% Cu = 35,14 Atom-% Cu.
 **) 15 Atom-% Cu = 14,64 Gew.-% Cu.

1. Für Legierungen, die keine merkliche Mischbarkeit im festen Zustande besitzen, ist die elektrische Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Volum-Konzentration der beiden Komponenten.

2. Die elektrische Leitfähigkeitskurve von Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, verläuft kontinuierlich von der einen reinen Komponente zur anderen, hat jedoch (im Gegensatz zu 1.) ein tiefes Minimum und erreicht die elektrischen Leitfähigkeitswerte der reinen Komponenten in sehr steilem Anstieg (sog. Kettenkurve).

3. Bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten im festen Zustande gilt zwischen den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle das Gesetz 1 wie zwischen reinen Komponenten; zwischen den reinen Metallen und den gesättigten Mischkristallen gilt das Gesetz 2.

4. Bestehen zwischen zwei Metallen n -Verbindungen, so läßt sich das Zustandsschaubild in $n + 1$ Teilschaubilder zerlegen. Die elektrische Leitfähigkeit ist dann in jedem einzelnen (Teil-) System den Gesetzen 1 bis 3 unterworfen, wie bei reinen Metallen.

Nach 4. wird sich also in einem System, in denen die Verbindungen selbst keine Mischkristalle bilden, die Leitfähigkeitskurve durch Knicke bei den Zusammensetzungen der Verbindungen ausprägen. Die Auffassung, daß sich Verbindungen durch eine scharfe Spitze in der Leitfähigkeitskurve kenntlich machen, bestätigt sich nach den Guertlerschen Untersuchungen nicht, vielmehr gilt nach Guertler:

5. Dafür, daß eine Verbindung eine Spitze zeigt, ist vorausgehende Bedingung, daß sie nach beiden Seiten hin (wenn auch nur in geringem Maße) Mischkristalle zu bilden imstande ist. Bildet sie solche nur nach einer Seite, so entsteht ein plateauartiger Absturz der elektrischen Leitfähigkeitskurve. Aus dem Fehlen einer Spitze kann nicht auf die Abwesenheit von Verbindungen, wohl aber aus dem Vorhandensein einer Spitze mit unbedingter Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden.

6. Die Gestalt der Kurven des Temperaturkoeffizienten entspricht der Gestalt der Kurven der Leitfähigkeit.

Zur Erläuterung dieser Sätze ist in Abb. 69 das Leitfähigkeitsschaubild der Mg-Ag-Legierungen von W. J. Smirnow und N. S. Kurnakow¹²⁹⁾ (1911) mit dem Erstarrungsschaubild von S. F. Žemczužny¹²⁸⁾ (1906) wiedergegeben. Dabei ist nur zu bemerken, daß von der Regel 6 insofern eine Abweichung besteht, als auf der Kurve des Temperaturkoeffizienten bei der Zusammensetzung der Verbindung Mg_3Ag ein deutliches Maximum auftritt, während sich auf der Leitfähigkeitskurve bei dieser Zusammensetzung ein Knick befindet.

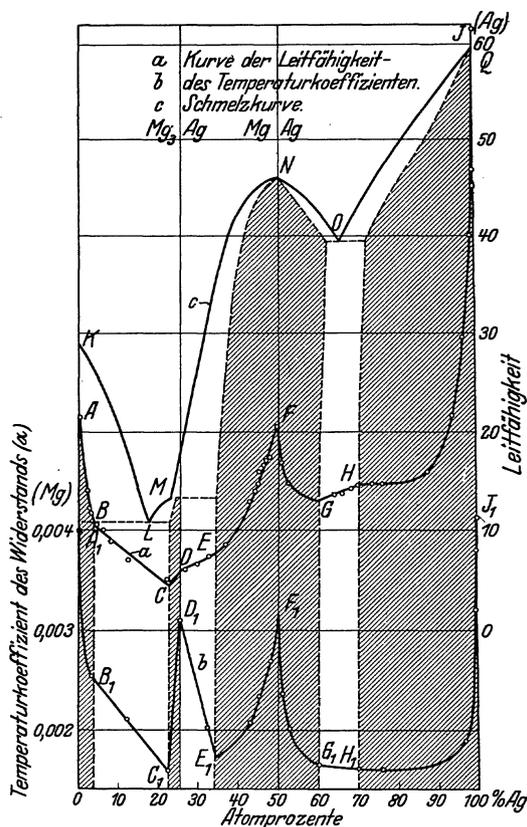


Abb. 69. Elektrische Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient der Mg-Ag-Legierungen nach W. J. Smirnow und N. S. Kurnakow (1911).

Aus dem angeführten Beispiel und einem großen Tatsachenmaterial*) geht hervor, daß die Kurven der Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten geeignet sind, intermetallische Verbindungen nachzuweisen. Das gilt besonders für solche Verbindungen, die der Verbindung MgAg (Abb. 69) ähnlich sind und auch für solche, bei denen keine Mischkristallbildung vorliegt, z. B. die Verbindungen Cu_2Mg und CuMg_2 . Liegen dagegen die Verhältnisse so wie bei den Verbindungen Mg_3Ag (Abb. 69), so ist ohne Kenntnis der Erstarrungsvorgänge die Annahme, daß der Knick auf der Leitfähigkeitskurve bei D einer Verbindung entspricht, nicht frei von Willkür. Sieht man zunächst davon ab, daß diesem Knick das Atomverhältnis $\text{Mg} : \text{Ag} = 3 : 1$ entspricht, so könnte man ebenso gut auf eine Mischkristallgrenze schließen.

III. Kritische Besprechung der einzelnen vermuteten Kupfer-Zink-Verbindungen.

a) Die Zusammensetzung Cu_2Zn mit 66,67 Atom-% Cu = 66,07 Gew.-% Cu.

Die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung Cu_2Zn , die zuerst von Matthiessen (1864) (Tabelle 36) vermutet wurde, ist in neuerer Zeit nur von Tafel aufrechterhalten worden, der eine solche Verbindung nicht im Gegensatz zu seinem Erstarrungsschaubild (Abb. 6) hielt. Eine Legierung dieser Zusammensetzung besteht zwar aus einer Kristallart, dagegen befindet sich auf der Kurve des Beginns der Erstarrung kein ausgezeichneter Punkt bei dieser Konzentration. Auch liegen irgendwelche Hinweise über die Entstehung einer solchen Verbindung im festen Zustande nicht vor. Die Leitfähigkeitskurven von Haas (Abb. 70), Puschin-

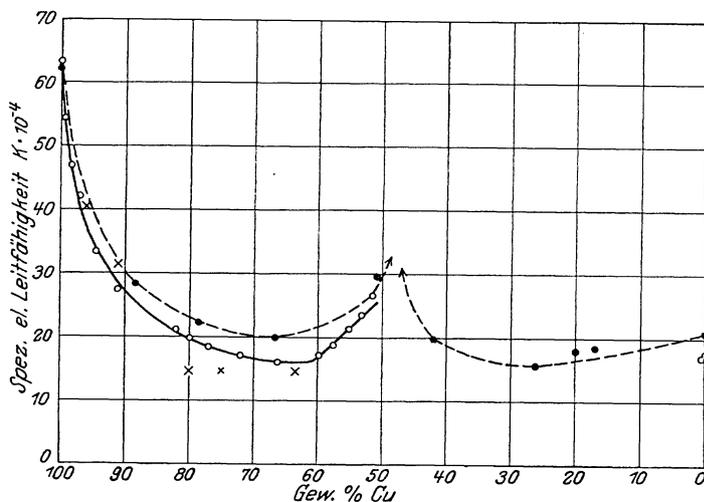


Abb. 70. Elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Zinklegierungen bei Raumtemperatur nach Matthiessen (1864), R. Haas (1895) und R. H. Weber (1899).
Zeichenerklärung: × Matthiessen. o Haas. ● Weber.

Rjaschsky (Abb. 71) und Norsa (Abb. 72) zeigen das für ein ausgedehntes Mischkristallgebiet typische flache Minimum. Eine Verbindung Cu_2Zn existiert also sicher nicht.

b) Die Zusammensetzung CuZn mit 50,0 Atom-% = 49,31 Gew.-% Cu.

Die Verbindung CuZn ist die am meisten umstrittene der vermuteten Kupfer-Zinkverbindungen (vgl. Tabelle 37). Existiert diese Verbindung tatsächlich, so ist es jedoch zunächst ausgeschlossen, daß sie sich direkt aus der Schmelze ausscheidet

(bzw. daß sie unzersetzt schmilzt), da sich weder auf der Kurve des Beginns der Erstarrung ein Maximum befindet, noch sich die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung in einem Wendepunkt berühren. Nach Tabelle 12 kristallisiert eine Schmelze dieser Zusammensetzung in einem deutlichen Intervall. Das von O. Sackur (Abb. 5) angenommene Maximum auf der Solidus-Kurve ist gegenüber den zahlreichen anderen Befunden bedeutungslos.

Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß sich die Verbindung CuZn erst im festen Zustande bildet. Eine solche Annahme läge deshalb nahe, weil die β -Legierungen eine Um-

*) Vgl. Schulze, A.: Die elektrische und thermische Leitfähigkeit in Guertlers Handbuch der Metallographie, Bd. 2, Teil 2, H. 6. Berlin 1924: Gebrüder Borntraeger.

wandlung durchmachen (s. Abschnitt A, II, a), die man, wie von P. Saldau und J. Schmidt (Abb. 19) geschehen, damit erklären könnte, daß sich mit fallender Temperatur bei 470° die Verbindung CuZn nach der Gleichung $\beta + \gamma = \text{CuZn}$ bildet.

Die Leitfähigkeitsuntersuchungen von Haas und Weber sind für diese Frage bedeutungslos, da beide Verfasser in diesem Konzentrationsgebiet zu wenige Messungen ausgeführt haben. Aus der Kurve von Haas (Abb. 70) folgt nur, daß die Leitfähigkeit mit dem Auftreten der β -Kristallart steigt. Die Leitfähigkeitskurve und die Kurve des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von N. Puschin und W. Rjaschsky ist in Abbildung 71 wiedergegeben. Die Leitfähigkeitskurve wird von Puschin und Rjaschsky nicht besprochen; aus dem Maximum der Kurve des Temperaturkoeffizienten bei etwa 50 Atom-% Cu schließen sie auf die Verbindung CuZn.

In dem fraglichen Konzentrationsgebiet wurden Messungen gemacht mit Legierungen von 52, 50,7, 50 und 47 Atom-% Cu*) (Abbildung 71). Das Maximum der Leitfähigkeit wurde gefunden bei 50,7 Atom-% Cu*, während die Legierung mit 50 Atom-% Cu (der Zusammensetzung CuZn entsprechend) einen kleineren Wert

- *) 52 Atom-% Cu
= 51,33 Gew.-% Cu,
- 50,7 Atom-% Cu
= 50,14 Gew.-% Cu,
- 50,0 Atom-% Cu
= 49,3 Gew.-% Cu,
- 47 Atom-% Cu
= 46,30 Gew.-% Cu.

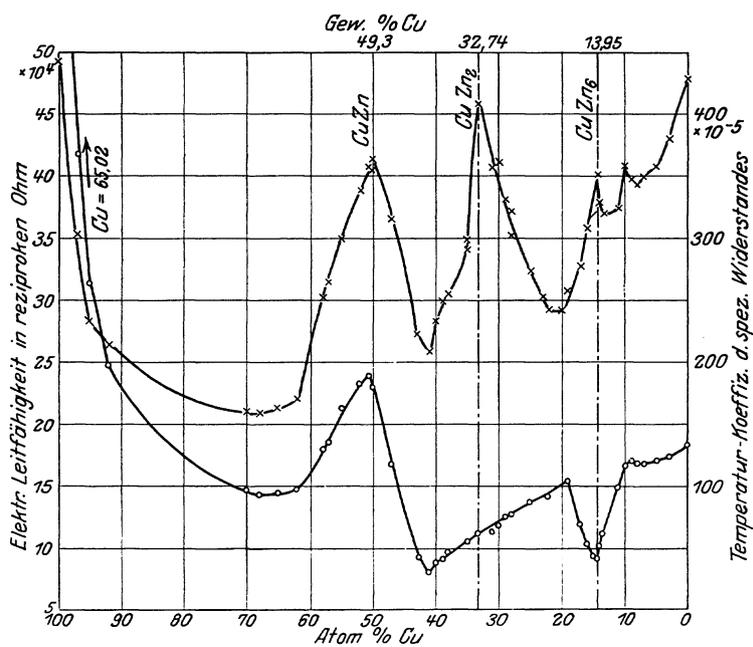


Abb. 71. Die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Kupfer-Zinklegierungen bei 25° nach N. Puschin und W. Rjaschsky (1913).

Zeichenerklärung: —○— Leitfähigkeit. —×— Temperaturkoeffizient.

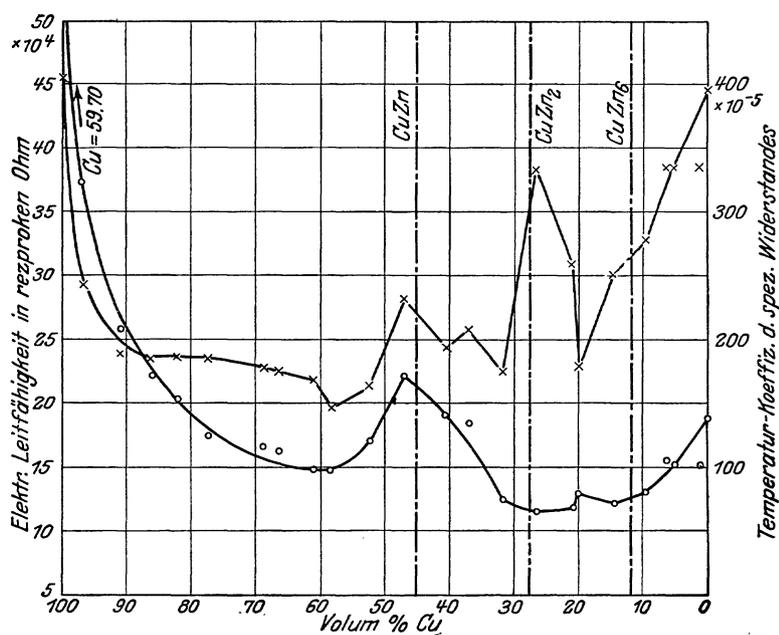


Abb. 72. Die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Kupfer-Zinklegierungen für Raumtemperatur nach L. Norsa (1912).

Zeichenerklärung: —○— Leitfähigkeit. —×— Temperaturkoeffizient.

hat, was durch zwei verschiedene Messungen festgestellt wurde. Daraus folgt, daß die Konzentration des Maximums nicht der Verbindung CuZn, sondern einer kupferreicheren Legierung entspricht.

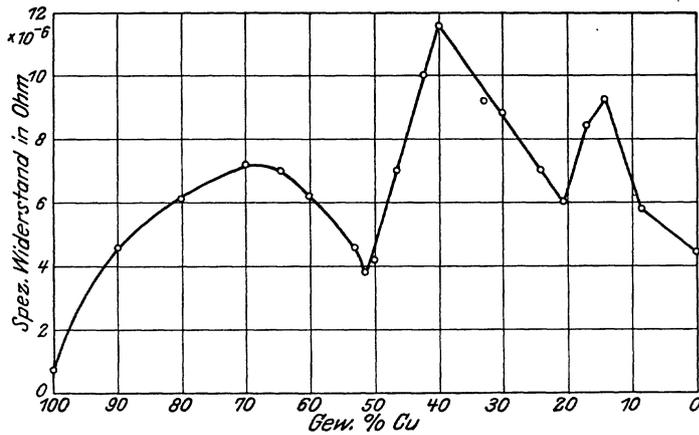


Abb. 73. Spezifischer elektrischer Widerstand der Kupfer-Zinklegierungen bei Raumtemperatur nach H. Imai (1922).

Das Maximum selbst ist also nur dadurch hervorgerufen, daß dem an Zink gesättigten β -Mischkristall ein Höchstwert der Leitfähigkeit zukommt und daß durch die Gegenwart der γ -Kristallart die Leitfähigkeit abnimmt. Tatsächlich geht aus der Leitfähigkeitskurve hervor, daß mit wachsender Menge der β -Kristallart im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet und auch noch im β -Gebiet die Leitfähigkeit steigt, und daß sie im $(\beta + \gamma)$ -Gebiet mit wachsender Menge der γ -Kristallart fällt, bis sie bei dem an Kupfer gesättigten γ -Mischkristall einen Mindestwert erreicht.

Aus dem Schaubild*) von L. Norsa (Abb. 72) lassen sich keine direkten Schlüsse ziehen, da zu wenige Messungen an Legierungen des fraglichen Konzentrationsgebietes vorliegen.

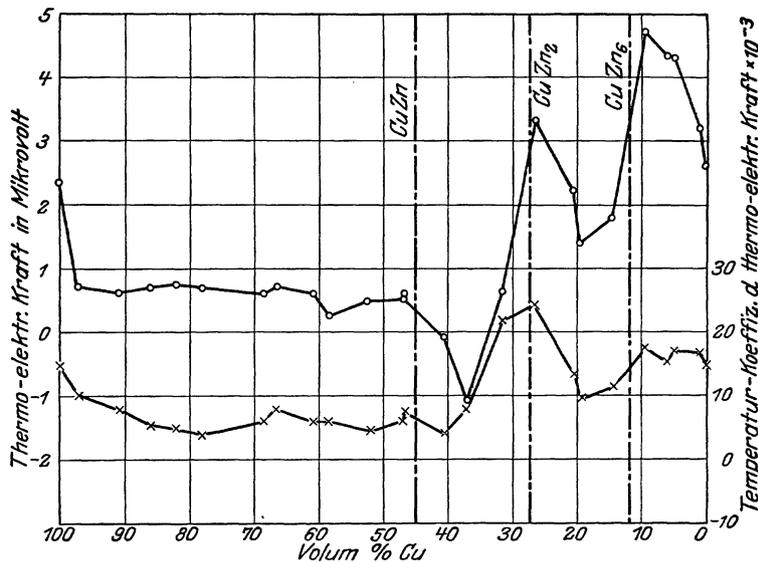


Abb. 74. Thermo-elektrische Kraft und ihr Temperaturkoeffizient der Kupfer-Zinklegierungen nach L. Norsa (1912).

Zeichenerklärung: —○— Thermokraft. —×— Temperaturkoeffizient.

Immerhin geht aus den gefundenen Daten hervor, daß die Leitfähigkeit in diesem Konzentrationsgebiet einen Höchstwert aufweist. Dasselbe gilt für den Temperaturkoeffizienten.

Nach T. Matsuda (Abbildung 54) hat die Widerstandskurve ein Minimum (dem Leitfähigkeitsmaximum bei Puschin-Rjaschsky und Norsa entsprechend) bei etwa 51 Gew.-% Cu**), wohingegen eine Legierung mit 49,2 Gew.-% Cu (CuZn = 49,3 Gew.-% Cu) einen bedeutend höheren Widerstand hat. Matsuda nimmt danach an, daß das Minimum der $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenze

entspricht, was weiter oben schon auf Grund der Messungen von Puschin-Rjaschsky gezeigt wurde.

*) Auf der Konzentrationsachse sind hier die Gehalte in Volumprozenten angegeben.

**) 51 Gew.-% Cu = 51,69 Atom % Cu.

Eine weitere Bestätigung für diese Annahme ist in den Widerstandsschaubildern von H. Imai (Abb. 73) und Haughton-Griffiths (Abb. 21) zu erblicken. Von allen Widerstandsmessungen sind diejenigen der zuletzt genannten Verfasser als die genauesten anzusehen, da sie durch lange Glühung und nachfolgendes sehr langsames Erkalten für die Einstellung des Gleichgewichtes sorgten.

Nach der vorstehenden Besprechung der Leitfähigkeits- und Widerstandskurven kann auf die Existenz einer Verbindung CuZn nicht geschlossen werden.

In den Kurven der thermoelektrischen Kraft und ihres Temperaturkoeffizienten (Abb. 74), die gleichfalls von Norsa gemessen wurde, sieht Norsa eine Bestätigung für das Vorhandensein der Verbindung CuZn. Abgesehen davon, daß Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit der Thermokraft von der Zusammensetzung nicht bekannt sind, zeigen die beiden Kurven u. E. keine Merkmale, die auf einen ausgezeichneten Wert der beiden Eigenschaften hinweisen.

Entgegen diesem Befunde haben neuerdings A. Westgren und G. Phragmén⁸⁹⁾ (1925) auf Grund von Röntgenuntersuchungen an den drei verwandten Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, und Au-Zn die Existenz der Verbindung CuZn bejaht. Aus Pulverphotogrammen der drei β -Kristallarten schlossen die Verfasser, daß das Gitter aus zwei einfachen kubischen Gittern aufgebaut ist, die einander zentrieren (CsCl-Struktur). „Es ist also aus zwei Gruppen von Atomen aufgebaut, die strukturell gleichwertig sind, und man kann demgemäß annehmen, daß die β -Phasen feste Lösungen sind, die als Basis die Verbindungen CuZn, AgZn und AuZn besitzen.“*) Da die Kupfer- und Zinkatome sich jedoch sehr wenig in ihrem Beugungsvermögen unterscheiden, so konnte aus den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung an den β -(CuZn)-Legierungen selbst allerdings nicht geschlossen werden, ob der β -(CuZn)-Mischkristall als eine ideale feste Lösung oder als eine ideale chemische Verbindung angesehen werden kann. Der Schluß, daß eine Verbindung CuZn existiert, konnte also nur indirekt aus der analogen Struktur der β -(AgZn)- und β -(AuZn)-Kristallarten gezogen werden.

Westgren-Phragmén weisen jedoch selbst auf die dieser Annahme widersprechende Tatsache hin, daß eine Legierung mit 50 Atom-% Cu (49,3 Gew.-% Cu) bei Raumtemperatur aus zwei Kristallarten, β und γ , besteht (s. auch Tabelle 16). Will man nun doch die Existenz der Verbindung CuZn aufrechterhalten, so muß man mit Westgren-Phragmén und A. E. van Arkel¹³⁰⁾ (1926) die Annahme machen, daß die Verbindung nur stabil ist, durch einen gewissen Überschuß an Kupfer, der gelöst ist, eine Annahme, die mit unseren Anschauungen vom chemischen Individuum in Widerspruch steht.

Wie unter Abschnitt A, I, b, S. 28, ausgeführt ist, wollen P. Saldau und J. Schmidt³³⁾ (1925) gezeigt haben, daß eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn entgegen früheren Feststellungen doch homogen ist. Zur Entscheidung dieser Frage sind Versuche angestellt worden, über die im experimentellen Teil dieser Arbeit berichtet wird (s. S. 115)**).

c) Die Zusammensetzung Cu_2Zn_3 mit 40,00 Atom-% Cu = 39,37 Gew.-% Cu.

Hinsichtlich dieser Verbindung besteht unter den früheren Zusammenfassungen von Guertler, Tafel und Bornemann eine gute Übereinstimmung (Tabelle 37). Bei den drei

*) Nach Westgren-Phragmén gelten folgende Definitionen: „In einer idealen chemischen Verbindung sind strukturell gleichwertige Atome chemisch identisch. In einer idealen festen Lösung sind alle Atome strukturell gleichwertig.“

***) Auf Grund von Überlegungen über die Elektronenabsättigung gelangt W. Hume-Rothery¹³¹⁾ (1926) zu der Annahme der Verbindung CuZn.

Autoren und auch bei anderen Forschern, die sich experimentell mit dieser Frage befaßt haben, ist die Annahme, daß die Verbindung Cu_2Zn_3 besteht, vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, daß eine Schmelze dieser Zusammensetzung bei konstanter Temperatur erstarrt. Bei der Zusammenstellung aller vorhandenen thermischen Daten (Abschnitt A, I, b, 6, S. 26) ist gezeigt worden, daß diese Annahme damals noch nicht durch den Versuch als gesichert anzusehen war. Eigene Untersuchungen (Abschnitt D, III, e, S. 117) haben jedoch endgültig bestätigt, daß eine Schmelze mit 39 bis 40% Cu ohne Intervall erstarrt. Auch ist die Forderung erfüllt, daß eine Legierung der verlangten Zusammensetzung homogen ist.

Als weitere Merkmale sind die große Sprödigkeit und die maximale Härte, die vielen intermetallischen Verbindungen eigen sind, angeführt worden. Diese Merkmale können jedoch ebensowenig als beweiskräftig gelten wie die mit verwandten Systemen vorhandene Analogie des Formeltypus.

Aus dem Leitfähigkeitsschaubild lassen sich keine Schlüsse ziehen. Die Leitfähigkeitskurve und die Kurve des Temperaturkoeffizienten von Puschin-Rjaschsky (Abb. 71) weist bei etwa 40% Cu ein Minimum auf, das einem Maximum in den Widerstandskurven von Matsuda (Abb. 54) und Imai (Abb. 73) entspricht. Das Leitfähigkeitsschaubild von Norsa (Abb. 72) weicht hierin sehr wesentlich ab. Offenbar handelt es sich bei den ausgezeichneten Punkten der Schaubilder Abb. 54, 71 und 73 um die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenze, die nach unseren Untersuchungen bei 41% Cu liegt (s. S. 119), so daß der etwa vorhandenen Verbindung Cu_2Zn_3 kein ausgezeichneter Leitfähigkeitswert zukommen würde.

Eine Bestätigung für das Bestehen der Verbindung Cu_2Zn_3 wollen K. Bornemann und K. Wagenmann¹³⁴⁾ (1914) durch Leitfähigkeitsmessungen an Kupfer-Zinklegierungen im flüssigen Zustande erbracht haben. Sie schließen aus ihren Leitfähigkeitsisothermen, daß die Molekularart Cu_2Zn_3 bereits in der Schmelze vorhanden ist und kurz oberhalb des Schmelzpunktes nur wenig dissoziiert ist. Zu demselben Schluß kommen K. Bornemann und F. Sauerwald¹³⁵⁾ (1922) auf Grund von Dichtemessungen an Kupfer-Zinkschmelzen, da die Kurve des spezifischen Volumens für 1000° eine, gegenüber den aus der Mischungsregel sich ergebenden Volumwerten, geringe Kontraktion aufweist, die den größten Wert im Gebiet der Legierungen mit etwa 40% Cu hat.

Zusammenfassend kann man sagen, daß nach der alten Molekularvorstellung eine Verbindung Cu_2Zn_3 nach dem Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild wohl möglich ist und auch wohl meist angenommen wird.

Demgegenüber stehen die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen von Westgren und Phragmén. Diese Forscher kommen zu dem Ergebnis, daß γ -Messing kubisch ist, und daß der Elementarwürfel aus 52 Atomen aufgebaut ist. „Diese 52 Atome können nicht strukturell gleichwertig sein*), und demgemäß muß die γ -Phase als eine feste Lösung in einer chemischen Verbindung angesehen werden. Die Formel der in diesen Fällen grundlegenden chemischen Verbindung muß insgesamt eine Atomzahl umfassen, die gleich 52 oder einem darin eingehenden ganzzahligen Faktor ist. Die in der Literatur, ja sogar teilweise in den metallographischen Lehrbüchern für die γ -(CuZn)-Phase angegebene Formel Cu_2Zn_3 ist also völlig ausgeschlossen. Es ist jedoch unmöglich, endgültig zu sagen, welche Formel diese Verbindung hat, solange nichts über die Funktion der Atome im Gitter bekannt ist.“ Sie nehmen dafür die Formel Cu_4Zn_9 an, da diese Zusammensetzung in das Gebiet der homogenen γ -Kristalle falle (s. Verbindung Cu_4Zn_9 , S. 79).

*) Siehe Anm. 1 S. 77.

d) Die Zusammensetzung CuZn_2 mit 33,33 Atom-% Cu = 32,74 Gew.-% Cu.

Das Erstarrungs- und Umwandelungsschaubild sagt über die Entstehung einer Verbindung CuZn_2 nichts aus. Trotzdem hat seit langem eine gewisse Vorliebe für diese Verbindung bestanden (vgl. Tabelle 36). In neuerer Zeit haben Puschin und Rjaschsky, Norsa, R. H. Weber und K. Greulich¹³⁶) (1920) und H. Endo¹³⁷) (1925) auf die Möglichkeit ihrer Existenz hingewiesen.

In den Leitfähigkeitsschaubildern von Puschin-Rjaschsky (Abb. 71) und Norsa (Abb. 72) tut sich eine Legierung dieser Zusammensetzung durch einen ausgesprochenen Höchstwert des Temperaturkoeffizienten kund, während die Kurve der Leitfähigkeit, abgesehen davon, daß sie in beiden Schaubildern stark voneinander abweicht, keinen ausgezeichneten Punkt bei dieser Konzentration hat.

Auf der Widerstandskurve von Imai (Abb. 73), die der Kurve der Leitfähigkeit von Puschin-Rjaschsky sehr ähnelt, macht sich ebenfalls keine Unstetigkeit bei dieser Konzentration bemerkbar.

Weber-Greulich und Endo haben die Magnetisierbarkeit der Kupfer-Zinklegierungen untersucht und sind zu sehr ähnlichen Ergebnissen gelangt (Abb. 75). Die Verfasser schließen aus dem überraschend hohen Diamagnetismus der Legierung mit etwa 33% Cu auf die Existenz der Verbindung CuZn_2 . Es ist jedoch eher anzunehmen — aus Gründen,

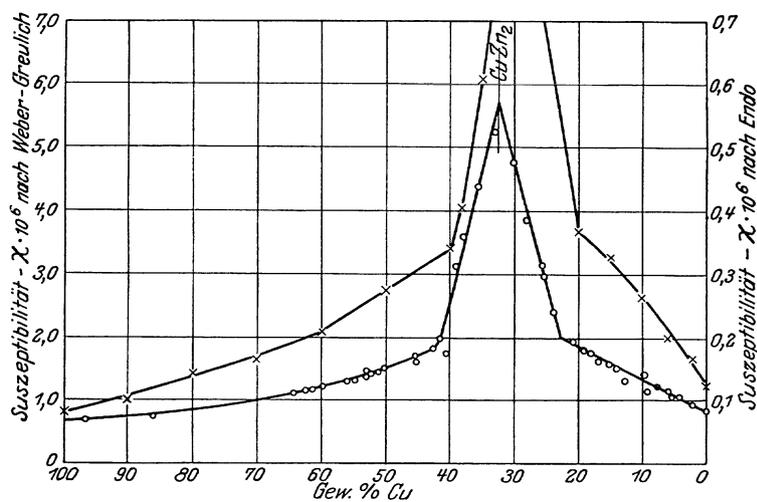


Abb. 75. Magnetische Suszeptibilität der Kupfer-Zinklegierungen nach Weber-Greulich (1920) (—○—) und Endo (1925) (—×—).

den, die allerdings noch nicht bekannt sind —, daß diese Eigenschaft und ein etwa vorhandener Leitfähigkeitshöchstwert ein Charakteristikum der an Zink gesättigten γ -Kristallart ist. Westgren-Phragmén, die aus anderen Gründen auf eine Verbindung innerhalb des γ -Gebietes hinweisen (s. Abschnitt C), halten, wie schon erwähnt, eine Verbindung Cu_4Zn_9 für nicht ausgeschlossen.

e) Die Zusammensetzung Cu_4Zn_9 mit 30,76 Atom-% Cu = 30,18 Gew.-% Cu.

Diese Verbindung ist von Westgren-Phragmén auf Grund von Untersuchungen der Röntgenstruktur angenommen worden, (s. S. 78 und Abschnitt C, II, c, S. 82). Da eine Legierung dieser Zusammensetzung jedoch aus den beiden Kristallarten γ und ϵ besteht (s. Abb. 149, 150), so ist ihre Existenz ausgeschlossen.

f) Die Zusammensetzung CuZn_4 mit 20,0 Atom-% Cu = 19,56 Gew.-% Cu.

Die Verbindung CuZn_4 , die ihrer Zusammensetzung nach in das Gebiet der ϵ -Kristallart fällt, ist in neuerer Zeit nur von V. Jareš³⁹) (1919) (s. Abschnitt A, I, b, 17, S. 34) und von D. Hanson und M. L. V. Gayler¹³⁸) (1925) angenommen worden. Westgren-Phragmén haben jedoch festgestellt, daß die ϵ -Kristallart eine ideale feste Lösung ist (s. Abschnitt C, II, d, S. 83).

g) Die Zusammensetzung CuZn_6 mit 14,29 Atom-% Cu = 13,95 Gew.-% Cu.

Puschin-Rjaschsky haben diese Verbindung auf Grund von Unstetigkeiten auf der Leitfähigkeitskurve und der Kurve des Temperaturkoeffizienten angenommen (Abb. 71). Zu demselben Schluß kommt Norsa (Abb. 72), obgleich seine Kurven keinen Anhalt dafür bieten können. Die ausgezeichneten Punkte der Kurven von Puschin-Rjaschsky, deren Konzentration mit dem von Imai gefundenen Maximum des elektrischen Widerstandes (Abb. 73) zusammenfällt, entsprechen ihrer Zusammensetzung nach sehr nahe dem an Zink gesättigten ε -Mischkristall (nach unseren Versuchen, Abschnitt D = 13,5% Cu), so daß es näher liegt, die Richtungsänderung der Kurven mit dem Auftreten der η -Kristallart zu erklären, als eine Verbindung anzunehmen.

IV. Schlußwort.

Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor, daß die nach der Molekularvorstellung angenommenen Verbindungen, mit Ausnahme der Verbindung Cu_2Zn_3 , die als einzige nach dem Gleichgewichtsschaubild möglich wäre, nicht existieren. Die Unstetigkeiten auf den Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, auf Grund deren früher die Verbindungen CuZn , CuZn_2 und CuZn_6 angenommen wurden, treten ganz offensichtlich an den Grenzen von Zustandsfeldern auf, so daß die Richtungsänderungen dieser Kurven einfach mit dem Auftreten neuer Kristallarten erklärt werden können. Daraus folgt weiter, daß die von Le Chatelier-Guertler angegebenen Regeln (S. 73) in der jetzigen Fassung auf ein so kompliziert aufgebautes System, wie es das Cu-Zn-System ist, nicht ohne weiteres anzuwenden sind.

Der Molekularauffassung steht die Auffassung von Westgren-Phragmén gegenüber, daß das chemisch Kennzeichnende der metallischen Phasen nicht in irgendwelchen Molekülarten zu suchen ist, sondern im Typus des Kristallgitters. Bei der Besprechung der Verbindungen CuZn und Cu_4Zn_9 , die von diesen Verfassern nach sorgfältigen Röntgenuntersuchungen angenommen wurden, konnte indessen gezeigt werden, daß ihre Existenz mit dem Phasenschaubild in Widerspruch ist. Weiteren Röntgenuntersuchungen wird es vorbehalten sein, hier größere Klarheit zu schaffen.

C. Die Röntgenstruktur der Kupfer-Zinklegierungen.

I. Einleitung.

Untersuchungen über die Gitterstruktur der Kupfer-Zinklegierungen sind veröffentlicht worden von S. Nishikawa und G. Asahara¹³⁹⁾ (1920), Mary R. Andrews¹⁴⁰⁾ (1921), E. C. Bain¹⁴¹⁾ (1923), E. A. Owen und G. D. Preston⁸²⁾ (1923) sowie A. Westgren und G. Phragmén⁸⁹⁾ (1925). Die Arbeit von Nishikawa-Asahara hat nur orientierenden Charakter, Bain bestimmte die Dimensionen der α -Kristallart und Andrews sowie Owen-Preston analysierten das Kupfer-Zinksystem in seinem ganzen Bereich. Die letzteren Untersuchungen sind jedoch hinsichtlich des γ -Messings unvollständig, da Andrews diese Kristallart offenbar vollkommen übersehen hat, während es Owen-Preston nicht gelang, ihre Kristallform zu bestimmen. Westgren-Phragmén studierten die Struktur und die Gitterabmessungen aller bei Raumtemperatur stabilen Kristallarten sehr eingehend und versuchten eine Deutung dieser Gitter. In verschiedenen anderen Mitteilungen^{132, 133, 142, 143)} (1924, 1925, 1926) weisen sie auf die Analogie gewisser Strukturen mit denen in anderen Systemen hin.

II. Die einzelnen Versuchsergebnisse.

a) Die α -Kristallart.

Andrews untersuchte die Gitterstruktur der Legierungen mit 80, 69 und 63% Cu nur qualitativ und stellte fest, daß diesen Legierungen das Kupfergitter, ein flächen-zentrierter Würfel, eigen ist. Bain bestimmte für eine Legierung mit 70% Cu die Kantenlänge des Elementarwürfels (Tabelle 38). Von Owen-Preston wurden verschiedene Legierungen mit abnehmendem Kupfergehalt untersucht. Die Legierungen kamen in Form von gewalzten Plättchen von 0,3 mm Dicke, die 30 Minuten bei 600° geglüht und darauf abgeschreckt waren, zur Prüfung. Die Bestimmungen ergaben für alle Legierungen des α -Gebietes das für Kupfer charakteristische flächenzentrierte kubische Gitter. Die Zinkaufnahme, die also durch einfache Substitution der Kupferatome erfolgt, verursacht eine Aufweitung des Gitters, die aus Tabelle 38 hervorgeht. Westgren-Phragmén kommen hinsichtlich der Struktur der α -Legierungen zu demselben Ergebnis wie Owen-Preston: Die α -Kristalle sind hiernach ideale feste Lösungen von Zink in Kupfer*). Die Strukturbestimmung wurde an Hand von Pulverphotogrammen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt (s. Tabelle 38 und Abb. 76), die Legierungen waren nicht wärmebehandelt.

Tabelle 38. B = Bain, O u. P = Owen u. Preston, W u. P = Westgren u. Phragmén.

Legierung Gew.-% Cu	Gitterparameter a Å	Verfasser	Legierung Gew.-% Cu	Gitterparameter a Å	Verfasser
100,00	3,60	B	72,91	3,658	O u. P
100,00	3,605	O u. P	70,00	3,668	O u. P
100,00	3,610	W. u. P	70,00	3,68	B
88,65	3,633	O u. P	67,8	3,688	W u. P
79,23	3,657	O u. P	61,27	3,698	O u. P

b) Die β -Kristallart.

Andrews stellte nur fest, daß dem β -Messing ein raumzentriertes Gitter zukommt. Von Owen-Preston wurde dieses Ergebnis bestätigt. Sie untersuchten zwei Proben einer Legierung mit 51,5% Cu, die bei 550° bzw. 400° in Wasser abgeschreckt waren. Jeder der beiden verschieden behandelten Proben wurde zweimal untersucht. Der Gitterparameter betrug im Mittel 2,950 Å und 2,958 Å für das erste, 2,953 Å und 2,946 Å für das zweite Probestück. Da die Spektren der bei 550° bzw. 400° abgeschreckten Proben nicht voneinander zu unterscheiden waren, schlossen die Verfasser, daß die Umwandlung mit einer Strukturänderung nicht verbunden ist. Gegen diesen Schluß mag eingewendet werden, ob die Umwandlung überhaupt durch ein Abschrecken unterdrückt werden kann. Neuerdings haben jedoch v. Göler-Sachs**) durch Röntgenuntersuchungen bei den Temperaturen der β -Umwandlung festgestellt, daß die β -Umwandlung keine Veränderung des Röntgenbildes hervorruft. In Übereinstimmung mit dem Zustandsschaubild konnten Owen-Preston röntgenographisch bestätigen, daß eine Legierung mit 56,3% Cu, die bei 750° abgeschreckt war, nur aus der β -Kristallart besteht, daß sie dagegen, wenn sie bei 500° bzw. 400° geglüht war, aus den beiden Kristallarten α und β aufgebaut ist.

Nach Westgren-Phragmén besitzt die β -Kristallart eine vielen Halogensalzen eigentümliche Struktur, nämlich zwei einfache kubische Gitter ($a = 2,945$ Å), die einander zentrieren

*) Siehe Anm. S. 77. **) Siehe Anm. I S. 61.

(CsCl-Typ) (Abb. 76). Die Verfasser halten daher die β -Kristallart für einen Mischkristall auf der Basis der Verbindung CuZn. Es ist schon darauf hingewiesen worden (S. 77), daß dieser

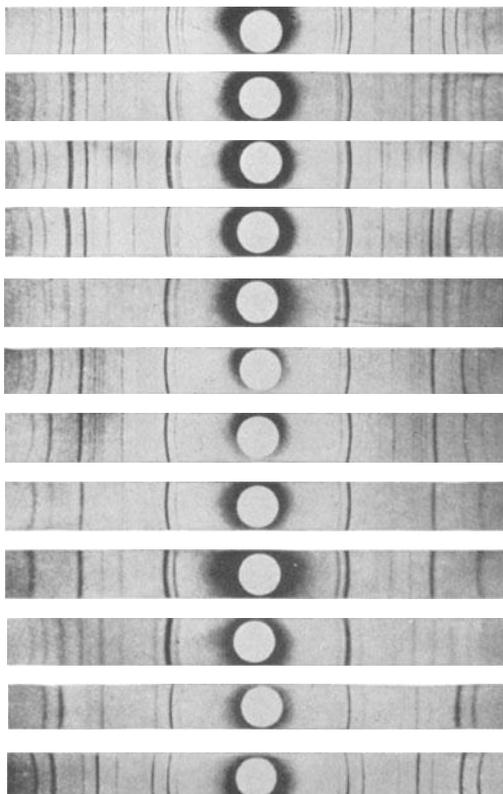


Abb. 76. Pulverphotogramme von Kupfer-Zinklegierungen nach Westgren und Phragmén (1925).

Schluß nur möglich war im Hinblick auf eine Analogie des Röntgenphotogramms des β -Messings mit den Photogrammen der gleichzeitig untersuchten β (Ag-Zn)- und β (Au-Zn)-Phasen. Da nämlich die Cu- und Zn-Atome sich in ihrem Beugungsvermögen nur sehr wenig unterscheiden, konnte aus dem Photogramm der β (Cu-Zn)-Phase allein nicht geschlossen werden, ob β -Messing als eine ideale feste Lösung angesehen werden kann oder nicht. Die von W. Rosenhain¹⁴⁴⁾ (1923) vertretene Ansicht, daß das β -Messing aufgefaßt werden kann als eine feste Lösung von Zinkatomen in einer, für sich allein allerdings nicht beständigen Kupfermodifikation mit einem raumzentrierten Gitter, wird also von Westgren-Phragmén nicht geteilt. Mit der Annahme der Verbindung CuZn steht jedoch die Tatsache, auf welche die Verfasser selbst schon hingewiesen haben, in Widerspruch, daß eine Legierung dieser Zusammensetzung im Gleichgewichtszustand gar nicht homogen ist, sondern aus einem Gemenge von β - und γ -Kristallen besteht (s. S. 77).

c) Die γ -Kristallart.

Einer Legierung mit 37% Cu schrieb Andrews ein raumzentriertes kubisches Gitter zu.

Owen-Preston gelang eine eindeutige Bestimmung der Gitterstruktur nicht. Ihre Beobachtungen an einer Legierung mit 32,8% Cu stehen am besten in Einklang mit der Annahme eines

rhomboedrisch hexagonalen Gitters mit einem Parameter von 4,136 Å und einem Achsenverhältnis 0,649. Westgren-Phragmén bewiesen an Hand von Laue- und Pulverphotogrammen (Abb. 76 und 77), daß γ -Messing kubisch ist. Die Gitterkonstanten der γ -Legierungen werden wie diejenigen der α -Legierungen bei Zunahme des Zinkgehaltes größer. Für die drei Legierungen mit 38,3, 35,3 und 32,3% Cu ist der Parameter 8,858, 8,861 bzw. 8,887 Å. Die Zahl der Atome im Elementarkörper berechnet sich zu 52. Da diese Atome nicht strukturell gleichwertig sein können, so muß die γ -Kristallart als eine feste Lösung in einer chemischen Verbindung aufgefaßt werden. Solange die Funktion der Atome im Gitter jedoch noch unbekannt ist, kann eine Formel nicht angegeben werden. Da aber mindestens drei Gruppen

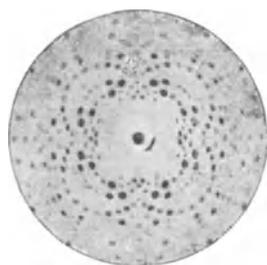


Abb. 77. Laue-Photogramm von γ -Messing nach Westgren und Phragmén (1925).

strukturell gleichwertiger Atome im Gitter auftreten müssen*) und es hierfür viele verschiedene

*) „Die einzige Möglichkeit, die 52 Atome in zwei Gruppen strukturell gleichwertiger Atome zu teilen, ist das Verhältnis 4 : 48. Das führt jedoch zu Formeln vom Typus AB_{12} und $A_{12}B$ die ihrer Zusammensetzung nach weit aus dem Gebiet der γ -Kristallart herausfallen.“

Kombinationen gibt, so ist das Gitter der γ -Kristallart noch nicht vollkommen geklärt. Möglich ist nach Westgren-Phragmén die Formel Cu_4Zn_9 (s. darüber S. 79).

d) Die ε -Kristallart.

Nach Andrews haben Legierungen mit 21 und 18% Cu, die in das Gebiet der ε -Kristallart fallen, ein rhomboedrisches Gitter. Owen-Preston stellten dagegen fest, daß einer Legierung mit 19,91% Cu ein dichtgepacktes hexagonales Gitter mit den Konstanten 2,718 Å und 4,294 Å und dem Achsenverhältnis 1,585 eigen ist. Westgren-Phragmén, die dieses Ergebnis bestätigt haben, sehen die ε -Phase als eine ideale feste Lösung an, da ihr Röntgenphotogramm vollkommen den Photogrammen der ε -Phasen der Ag-Zn- und Au-Zn-Legierungen entspricht, bei denen keine andere Deutung möglich ist.

e) Die η -Kristallart.

Die η -Kristallart ist nach Westgren-Phragmén als eine ideale feste Lösung von Kupfer in Zink aufzufassen. Ihr Gitter ist demnach das gleiche wie das Gitter des Zinks: dichtgepackt hexagonal mit einem Achsenverhältnis von etwa 1,9.

Die Gitter der ε - und η -Kristallart sind also von derselben Art und unterscheiden sich nur in dem Verhältnis ihrer Gitterkonstanten: die ε -Kristallart entspricht dem Mg-Typus (Achsenverhältnis 1,6), der aus Kugeln aufgebaut ist, die η -Kristallart entspricht dem Zn-Typus (Achsenverhältnis 1,9), den man sich aus Ellipsoiden aufgebaut denken kann. Dieser Unterschied tut sich durch die verschiedene Lage der einzelnen Interferenzen zueinander kund (Abb. 76). Wenn Atome des Zinkgitters in genügender Menge durch Kupferatome ersetzt werden, ändert sich das Gitter von einem zum andern der beiden hexagonalen Gittertypen, von denen der Mg-Typus wiederum eine gewisse Ähnlichkeit mit einem regulären Gitter hat. Die ε -Phase stellt danach einen Übergang vom hexagonalen Zink zum regulären Kupfer dar.

III. Schlußwort.

Zusammenfassend kann man über die Arbeiten, die die Röntgenstruktur der Kupfer-Zinklegierungen zum Gegenstand haben, sagen, daß nach der grundlegenden Arbeit von Westgren-Phragmén der Gittertypus der verschiedenen Kristallarten zweifelfrei ist. Offen ist nur noch die Deutung des Gitteraufbaues des β - und γ -Messings.

In der Tabelle 39 sind die heute als sicher anzusehenden Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 39.

Kristallart	Gittertypus	Konstanten	Verfasser
Cu	flächen-zentrierter Würfel	3,610 Å	Westgren-Phragmén
α	flächen-zentrierter Würfel	3,688 Å (67,8 % Cu)	Westgren-Phragmén
β	raum-zentrierter Würfel (CsCl-Typus ?)	2,945 Å	Westgren-Phragmén
γ	kubisch, mit 52 Atomen im Elementargitter	8,858 Å (38,3 % Cu) 8,861 Å (35,3 % Cu) 8,887 Å (32,3 % Cu)	Westgren-Phragmén
ε	hexagonal (Mg-Typus)	2,718 Å und 4,294 Å (19,91 % Cu) Achsenverhältnis = 1,585	Owen-Preston
η	hexagonal (Zn-Typus)	Achsenverhältnis = ∞ 1,9	Westgren-Phragmén
Zn	hexagonal	2,670 Å und 4,966 Å Achsenverhältnis = 1,860	A. W. Hull ¹⁴⁵⁾

D. Eigene Untersuchungen zur endgültigen Festlegung der noch zweifelhaften Teile des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes der Kupfer-Zinklegierungen.

I. Einleitung.

In den vorstehenden Teilen A bis C dieser Abhandlung sind sämtliche Arbeiten, die sich mit dem Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen, d. h. dem Phasenschaubild, der Frage nach der Existenz von Verbindungen und der Gitterstruktur, befassen, besprochen worden. Die kritische Besprechung der Arbeiten, die das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild behandeln (Abschnitt A), führte zur Aufstellung eines Kombinationsschaubildes (Abb. 23), das in zahlreichen Einzelheiten noch Unklarheiten quantitativer Art aufweist. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sollten die noch zweifelhaften Fragen klären, um so zu einem Zustandsschaubild zu gelangen, das nach den früheren Arbeiten und der eigenen Untersuchung, die den Charakter einer quantitativen Ergänzung hat, als endgültig angesehen werden kann.

Es handelt sich um folgende noch offene Fragen (vgl. Abschnitt A und Abb. 23):

1. Ist die im α -Mischkristallgebiet vermutete Umwandlung tatsächlich vorhanden? (vgl. Abschnitt A, II, c).
2. Wie verläuft die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve von 600° bis 905° und von Raumtemperatur bis 453° ? (vgl. Abschnitt A, I, b, 4).
3. Wie ist der Verlauf der $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve von 600° bis 833° und von Raumtemperatur bis 470° ? (vgl. Abschnitt A, I, b, 7*).
4. Ist die β -Umwandlung eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \beta''$ (Jitsuka, Abb. 15), oder nur eine einfache, wie allgemein angenommen wird? (vgl. Abschnitt A, II, a, 1).
5. Ist die Peritektikale GH ($\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$) eine wahre Peritektikale (Jitsuka, Abb. 15), oder gibt es in dem fraglichen Konzentrationsgebiet eine Schmelze, die bei konstanter Temperatur erstarrt? (Shepherd, Tafel, Parravano, Imai, Abb. 4, 6, 10, 14) (vgl. Abschnitt A, I, b, 6).
6. Wie verläuft die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve? (vgl. Abschnitt A, I, b, 8).
7. Ferner sind durch thermische und mikroskopische Untersuchung der Zustandsänderungen der Legierungen mit 33 bis 0% Cu die in diesem Gebiet noch zweifelhaften Fragen zu klären (vgl. Abschnitt A, I, b, 10 bis 18).

II. Experimentelles.

a) Herstellung der Schmelzen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen diente Elektrolytkupfer**) und reinstes Zink „Kahlbaum“ in Rundstangen.

Um den Abbrand des Zinks möglichst zu vermindern, wurde das Zink zuerst unter einer Boraxdecke geschmolzen und das Kupfer in etwa erbsengroßen Stücken nach und nach zugegeben. Dabei wurde unter dauernder Temperaturkontrolle die Temperatur nach Bedarf konstant gehalten oder langsam erhöht, bis alles Kupfer gelöst war. In allen Fällen kamen Biskuitporzellantiegel zur Verwendung. Die Einwage betrug stets 250 g.

*) Der Verlauf dieser Kurve unterhalb der β -Umwandlung ist maßgebend für die Beantwortung der Frage, ob eine Verbindung CuZn existiert oder nicht (vgl. Abschnitt B, III, b).

**) Der Firma Hirsch, Kupfer- und Messingwerke Aktiengesellschaft, Berlin, sei auch an dieser Stelle für die bereitwillige kostenlose Überlassung des Elektrolytkupfers bestens gedankt.

b) Abkühlungskurven.

Zur Aufnahme der Abkühlungskurven wurden die Schmelzen im Ofen erkalten gelassen, der je nach der gewünschten Abkühlungsgeschwindigkeit geöffnet oder abgedeckt war. Für die thermische Untersuchung der Umwandlungen im festen Zustande wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit in besonderer Weise geregelt. Für Temperaturmessungen dienten von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichte Platin-Platin/Rhodium-Thermoelemente (für Temperaturen oberhalb 600°) und ebenfalls geeichte Silber-Konstantan-Thermoelemente. Zur Beobachtung der Erstarrungserscheinungen wurden Zeit-Temperaturkurven durch subjektive Beobachtung am Millivoltmeter aufgenommen. Die Umwandlungen im festen Zustand wurden mit Hilfe von Zeit-Temperaturkurven und von Zeitdifferenz-Temperaturkurven (Osmond-sche Kurven) unter Anwendung eines Chronographen studiert.

c) Gießen.

Die im Ofen erkalteten Reguli wiesen sehr grobes Korn auf, wodurch die Einstellung des Gefügegleichgewichts außerordentlich erschwert wurde. Beispielsweise war es selbst durch tagelanges Glühen einer Legierung mit 33% Cu nicht möglich, die letzten Anteile der ϵ -Kristallart in Lösung zu bringen. Zur Festlegung der Löslichkeitskurven nach der Abschreckmethode wurden daher in allen Fällen neue Legierungen erschmolzen. Die Schmelzen, ebenfalls 250 g, wurden dabei auf Temperaturen 100 bis 150° oberhalb der Temperatur des Beginns der Erstarrung erhitzt und zu Rundstäben von 150 mm Länge und 15 mm Durchmesser vergossen. Die Kokille bestand aus weichem Eisen und hatte eine Wandungsstärke von 10 mm. Die Stäbe erwiesen sich als vollkommen dicht. Vor der Weiterverwendung wurden sie auf etwa 13 mm Durchmesser abgedreht oder abgefeilt.

d) Wärmebehandlung.

Die Glühungen*) erfolgten in horizontalen Röhrenöfen. Die Temperaturkonstanz während längerer Glühungen wurde durch Anwendung eines Temperaturreglers von Heraeus-Hanau gewährleistet. Das Glühen der Proben geschah ohne Anwendung einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre, und zwar aus folgenden Gründen:

L. Guillet und M. Ballay¹⁴⁶) (1922) untersuchten den Einfluß der Natur der Glüh-atmosphäre auf die Geschwindigkeit der Zinkverdampfung an gleich großen Proben einer Legierung mit 55,20% Cu, die 6 Stunden lang bei 800° erhitzt wurden. Sie fanden bei Anwendung von Luft einen Gewichtsverlust von 1,19%, bei Stickstoff einen solchen von 7,88%, bei Kohlendioxyd 10,58% und bei Wasserstoff 10,57%. Sie beobachteten also, daß die Verdampfung des Zinks in einem oxydierenden Mittel wie Luft verzögert wird, und zwar durch Bildung eines Oxydhäutchens. In den anderen Gasen wurde ein solches Häutchen nicht gebildet, so daß die Verdampfung nicht gehemmt wurde.

D. Jitsuka²³) (1925) stellte an zahlreichen Proben verschiedener Zusammensetzung fest, daß der Gewichtsverlust im Vakuum (Probe im luftleeren Röhrchen) fast durchweg etwas größer ist als in Luft (Probe im geschlossenen, luftgefüllten Röhrchen) und führte diese Erscheinung ebenfalls auf die Bildung einer Schicht von Zinkoxyd bei der Glühung in Luft zurück, die eine beträchtliche Verdampfung verhindert. Er konnte weiterhin zeigen — was auch von uns bestätigt wurde —, daß die Verdampfung des Zinks und die damit einhergehenden Veränderungen des Feingefüges nur Oberflächenercheinungen sind und daß sie bei den angewendeten kurzen Glühdauern nach dem Inneren der Probe nicht fortschreitet.

*) Weitere Einzelheiten über die Wärmebehandlung siehe bei den einzelnen Abschnitten unter D, III.

Das Abschrecken geschah in der Regel, sofern im folgenden keine weiteren Angaben gemacht werden, durch möglichst schnelles Herausziehen der Probe aus dem Ofen. Bei den einzelnen Wärmebehandlungen ist die Temperatur des Abschreckmittels (Wasser, Eiswasser oder Kältemischung) jedesmal angegeben. Handelte es sich darum, die Abschreckung mit größtmöglicher Geschwindigkeit zu vollziehen — wie bei der Bestimmung der $\beta(\alpha + \beta)$ - und $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurven —, so gelangte ein selbstgebauter Abschreckofen nach W. Rosenhain¹⁴⁷⁾ (1908) zur Verwendung. Es wurde dann stets so verfahren, daß das Probestück zunächst in Luftatmosphäre geglüht und der Ofen erst kurz vor dem Abschrecken schnell evakuiert wurde, wobei die Temperatur sich nicht änderte. Im Rosenhain-Ofen wurde immer mit Eiswasser abgeschreckt.

Die Anwendung von geschlossenen Röhren, wie sie zur Wärmebehandlung von Messing vielfach empfohlen wurde, verbot sich bei Verwendung des Rosenhain-Ofens von selbst. Im anderen Falle wurde darauf verzichtet, um die Abschreckwirkung möglichst wenig zu beeinträchtigen.

Die Einstellung des Gleichgewichtes erforderte bei den gegossenen Proben nur verhältnismäßig kurze Zeit. Durch Vorversuche wurde festgestellt, welche Glühdauer unbedingt ausreicht. Im übrigen wurde in weitem Maße von einer doppelten Wärmebehandlung Gebrauch gemacht, die es gestattet, in wenigen Stunden den Gleichgewichtszustand zu erreichen, wo sonst — besonders bei Temperaturen unterhalb etwa 500° — wochenlanges Glühen notwendig gewesen wäre.

Nach dieser Methode, die mit großem Erfolg besonders dann anzuwenden ist, wenn die Legierung bei hohen Temperaturen homogen und bei tieferen Temperaturen heterogen ist, oder wenn bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Kristallarten vorliegen, wird die Probe zunächst bei hohen Temperaturen kurze Zeit geglüht und durch schroffes Abschrecken in einen bei Raumtemperatur instabilen Zustand übergeführt. Ein nachfolgendes Anlassen bei tieferen Temperaturen, bei denen der Aufbau der betreffenden Legierung untersucht werden soll, führt dann in sehr kurzer Zeit den instabilen Zustand in den stabilen Gleichgewichtszustand über*) (s. Genders-Bailey S. 13).

e) Ätzmittel.

Als Ätzmittel wurde für die Legierungen, welche die β -Kristallart als Hauptbestandteil enthielten, neben einer 10proz. wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat hauptsächlich eine 10proz. wässrige Chromsäurelösung verwendet. Bei dieser Ätzung wird die β -Kristallart schön zitronengelb gefärbt, während der α -Mischkristall eine okergelbe Färbung annimmt. Bei den Legierungen, die die γ -, δ - und ε -Kristallarten enthielten, wurden wässrige Ammoniumpersulfatlösungen verschiedener Konzentration verwendet, während die $(\varepsilon + \eta)$ - und η -Legierungen mit heißer konzentrierter Kalilauge oder einer wässrigen Lösung von Jod-Jodkalium geätzt wurden.

f) Analyse.

In sämtlichen Schmelzen, die zur thermischen Analyse verwendet wurden, sowie in allen Gußstäben wurde der Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt. Bei den Stäben wurden die Späne stets dem unteren Drittel entnommen, nachdem durch Stichproben festgestellt war, daß der Unterschied in der Zusammensetzung des unteren, des mittleren und oberen Drittels 0,1 bis 0,2% Cu nicht überschritt**).

*) Natürlich verliert eine Anwendung dieser doppelten Wärmebehandlung dann ihren Wert, wenn die Legierung bei hohen Temperaturen aus zwei und bei tieferen Temperaturen aus einer Kristallart besteht.

**) Bei einer Legierung mit einer Einwaage von 57,0% Cu wurde z. B. gefunden: 57,37% Cu für das obere, 57,50% Cu für das mittlere und 57,41% Cu für das untere Drittel des Stabes.

Die zur Gefügeuntersuchung dienenden abgeschreckten Probestücke, insbesondere diejenigen, die in unmittelbarer Nähe einer Grenzkurve abgeschreckt waren, wurden nach der Wärmebehandlung abermals analysiert, da hier schon kleine, durch Zinkverlust beim Glühen entstandene Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung eine Verschiebung der Löslichkeitsgrenze nach der Kupferseite hin vortäuschen konnte.

Die Bohrspäne wurden für diese Analysen aus der Mitte der Probestücke entnommen.

Mikroskopisch feststellbare Unterschiede zwischen Rand und Mitte ergaben sich nur in einigen wenigen Fällen, und zwar vorwiegend bei einigen Legierungen, die in unmittelbarer Nähe der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenze abgeschreckt waren.

III. Versuchsergebnisse.

a) Die vermutete Umwandlung im α -Mischkristall.

(Vgl. Abschnitt A, II, c; S. 65 f.)

Die Warmsprödigkeit der α -Messinglegierungen ist verschiedentlich in Verbindung mit einer angeblich vorhandenen Umwandlung im Gebiet der α -Mischkristalle gebracht worden. Bereits auf S. 66 ist ausgeführt worden, daß nach dem bisher vorliegenden Tatsachenmaterial von physikalischen Messungen eine Deutung der Warmsprödigkeit auf strukturellem Wege, also durch Bildung neuer Kristallarten, wie etwa bei den α -Mischkristallen der Gold-Zinklegierungen (Abb. 64) nicht möglich ist.

Zum Zwecke einer nochmaligen Prüfung wurden von uns Widerstands-Temperaturkurven mit kupferreichen Legierungen *) bis herauf zu 800° aufgenommen. In der Tabelle 40 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Legierungen (Analysergebnisse) angegeben.

Tabelle 40.

Legierung	Gew.-% Cu	Gew.-% Zn	Gew.-% Pb	Gew.-% Fe	Gew.-% Ni	Gesamt %
Ms 85	84,91	14,98	—	0,02	0,10	100,01
Ms 72	73,47	26,47	—	0,04	0,06	100,04
Ms 63	62,56	37,38	0,05	0,03	0,02	100,04

Die Legierungen enthalten etwas Nickel, das aber, da es in fester Lösung vorliegt, keinen Einfluß ausüben kann; das gleiche gilt für den sehr geringen Eisengehalt. Die Legierungen Ms 85 und Ms 72 sind frei von Blei. Das Material, das in Form von hart gezogenen Drähten mit 5 mm Durchmesser vorlag, wurde bei 700° ausgeglüht und darauf langsam im Ofen erkalten gelassen. Stäbe von 7 cm Länge wurden in der in Abb. 78 angegebenen Weise hergerichtet. Der Abstand der inneren Schrauben war 4 cm. Zuleitungsdrähte und Schrauben bestanden aus demselben Material wie der Stab, wodurch das Auftreten von Thermostromen ausgeschaltet war. Der Stab wurde in einem elektrischen Röhrenofen von 60 cm Länge, der auf hinreichend großer Ausdehnung eine übereinstimmende Temperatur besaß, erhitzt. Während der ganzen Messung, die mit einer Thomson-Meßbrücke von Siemens & Halske geschah, wurde ein Kohlensäurestrom durch den Ofen geleitet.

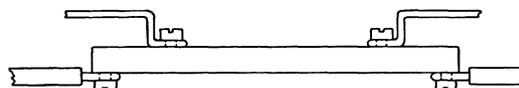


Abb. 78.

*) Der Firma Hirsch, Kupfer- und Messingwerke Aktiengesellschaft, Berlin, die uns für diese Versuche Drähte zur Verfügung gestellt hatte, sei hier nochmals bestens gedankt.

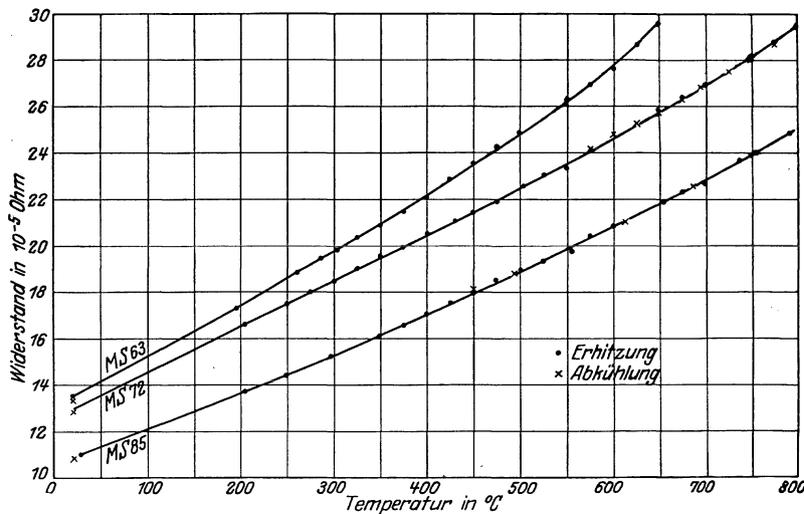


Abb. 79. Widerstands-Temperaturkurven von α -Messinglegierungen nach eigenen Messungen.

folgt die Widerstandsänderung nahezu linear. Ms 63 wies noch sehr geringe Mengen der β -Kristallart auf, befand sich also nicht im Gleichgewicht. Diese geringe Menge der β -Kristallart genügte jedoch nicht, um die β -Umwandlung bei 453° auf der Kurve kenntlich zu machen.

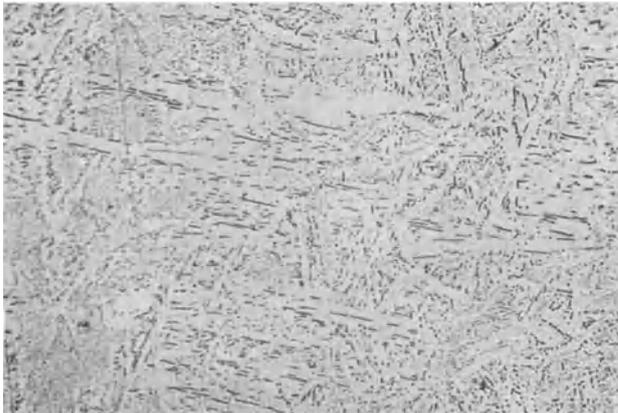


Abb. 80. 60,90% Cu. Bei 864° abgeschreckt und darauf 23 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.



Abb. 81. 60,98% Cu. Behandlung wie Abb. 80 und darauf weitere 3 Tage bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

Die Erhitzung auf 800° nahm etwa 8 bis 9 Stunden in Anspruch, so daß der Wärmefluß genügend langsam erfolgte.

Mit jedem Stab wurden mindestens drei Messungen ausgeführt. In Abbildung 79 ist von jeder Legierung je eine Kurve wiedergegeben. Die Kurven zeigen, daß die Widerstandsänderung vollkommen kontinuierlich und reversibel verläuft. Bis etwa 300 bis 400° er-

Aus unseren Messungen folgt somit, daß im Gebiet der α -Mischkristalle keine Umwandlungen vorhanden sind.

Die von Genders-Bailey und anderen (Tabelle 6) mit 61,0% Cu angegebene Sättigungskonzentration des α -Mischkristalles bei 400° wurde von uns bestätigt. Eine Legierung mit 60,9% Cu wurde 30 Minuten bei 864° im Rosenhain-Ofen geglüht und darauf in Eiswasser abgeschreckt. Das Gefüge bestand aus großen β -Kristalliten, an deren Korngrenzen sich α -Nadeln während der Abschreckung ausgeschieden hatten, ähnlich Abb. 91. Wurde diese Legierung darauf 23 Stunden bei 400° geglüht und dann abgeschreckt, so wandelte sich dieses Gefüge (Abb. 91) in das in Abb. 80 wiedergegebene um. Abb. 80 zeigt winzige β -Kristalle in einer α -Grundmasse. Nach Kaltdeformation und weiterer dreitägiger Glühung bei 400° gelang es, diese Kriställchen völlig in

Lösung zu bringen (Abb. 81). Die Legierung hatte nach dieser Wärmebehandlung 60,98% Cu. Zwischen 450°, wo die $\alpha(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve eine schwache Richtungsänderung erfährt (offenbar infolge der β -Umwandlung) und 300° haben Genders-Bailey keine Löslichkeitsänderung feststellen können. Die Sättigungsgrenze verläuft also zwischen diesen Temperaturen bei gleichbleibender Zusammensetzung (61,0% Cu). Dieser Befund konnte von uns bestätigt werden. Die in Abb. 81 und Abb. 83 dargestellten Legierungen wurden innerhalb von 3 Tagen von 400° auf Zimmertemperatur abgekühlt. In keiner der beiden Legierungen trat eine sichtbare Veränderung des Feingefüges ein, was weder für eine Löslichkeitsabnahme, noch eine Löslichkeitszunahme von β in α spricht. Die Konzentration des an Zink gesättigten α -Mischkristalls bei Raumtemperatur ist also ebenfalls 61,0% Cu.

Wurde eine Legierung mit nur etwa 60% Cu derselben Wärmebehandlung unterworfen, so blieben β -Kristalle ungelöst. Nach dem Abschrecken aus dem β -Felde bei 835° lag ein der Abb. 91 ähnliches Gefüge (β -Kristallite + Entmischungs- α) vor, das sich durch nur einstündiges Glühen bei 445° in das durch Abb. 82 dargestellte Gefüge (α -Kristallite + β -Einsprengungen) umwandelte. Durch nachträgliches dreitägiges Glühen bei 400° ballten sich die β -Kriställchen zusammen (Abb. 83). Das Gefüge (60,12% Cu) enthielt nunmehr 12 Flächenprozent β , ein Anteil, der dem Gleichgewicht entspricht.

Mit Ausnahme der beschriebenen Gefügeumwandlung der Grenzkonzentration bieten somit die Legierungen des α -Mischkristallgebietes weiter nichts Auffallendes. Erwähnt sei nur noch, daß die Legierungen mit 100 bis 67,5% Cu bis zur Temperatur des

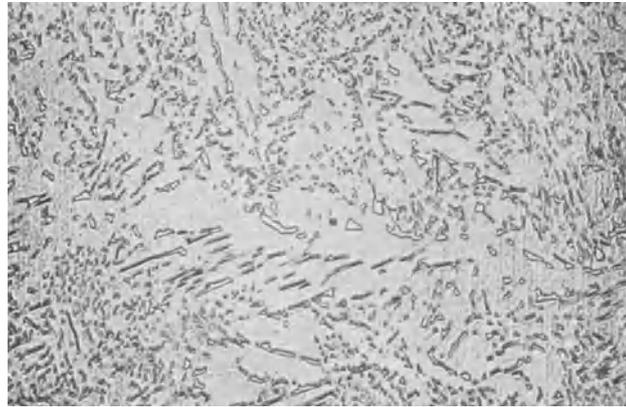


Abb. 82. 60,12% Cu. Bei 835° abgeschreckt und [darauf 1 Std. bei 445° geglüht und abgeschreckt. $v = 300$.

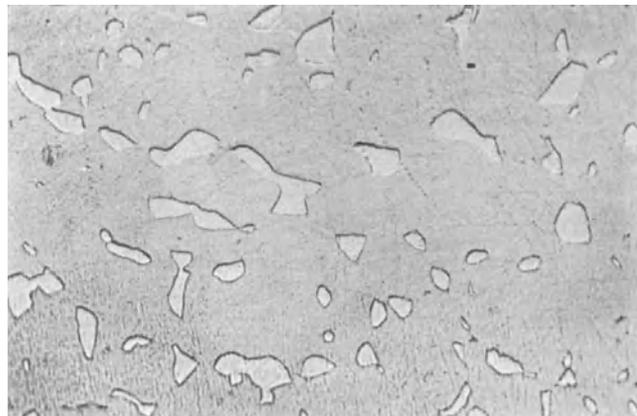


Abb. 83. 60,12% Cu. Behandlung wie Abb. 82 und darauf 3 Tage bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 300$.

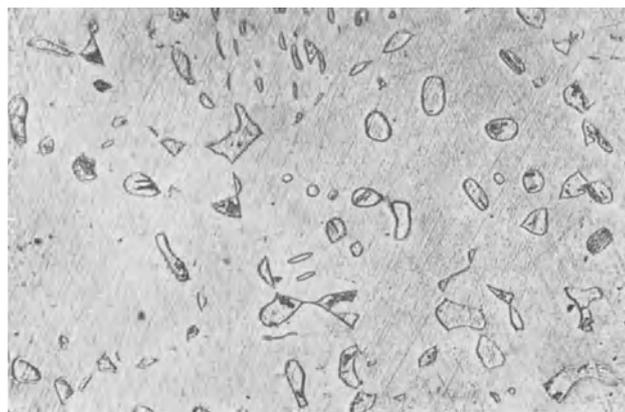


Abb. 84. 65,18% Cu. Bei 800° abgeschreckt. $v = 100$.

Beginns des Schmelzens aus nur einer Kristallart bestehen, während die Legierungen mit 67,5 bis 61,0% Cu beim Überschreiten der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve β -Kristalle ausscheiden (siehe Abb. 84). Charakteristisch für die α -Kristallart ist die große Neigung zur Zwillingsbildung bei der Rekristallisation, die der β -Kristallart dagegen vollkommen fehlt.

b) Die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve.

(Vgl. Abschnitt A, I, b, 4; S. 19 bis 25.)

Im Abschnitt A wurde nach der Kritik der bisher vorliegenden Bestimmungen bereits darauf hingewiesen, daß die Neubestimmung dieser Löslichkeitskurve im Temperaturbereich von 905° bis 600° und von 453° bis herunter zu Zimmertemperatur notwendig sei. Das dazwischenliegende Kurvenstück von 600° bis 453° ist nach den Untersuchungen von Marie L. V. Gayler²⁹⁾ (1925), deren Ergebnisse sich weitgehend mit denen von Mathewson-Davidson¹⁹⁾ (1917) und Saldau-Schmidt³³⁾ (1925) decken*, als gesichert anzusehen.

1. Der Kurventeil von 905° bis 500°.

Auf die Schwierigkeiten und möglichen Fehlerquellen, die bei der Festlegung einer Gleichgewichtskurve dieser Gestalt auftreten, ist weiter oben hingewiesen worden. Die Bestimmung mit Hilfe der rein thermischen Methode ist unmöglich, da bei den Entmischungs- und Lösungsvorgängen die Zeit eine zu große Rolle spielt. Mit Widerstandsmessungen ist die Bestimmung der Gleichgewichtskurve wohl grundsätzlich möglich, führt aber nur zum Ziel, wenn durch sehr langsames Erhitzen bzw. Erkalten in jedem Augenblick Gleichgewichtszustand gewährleistet ist. Die von H. Imai²¹⁾ (1922) nach dieser Methode bestimmte Kurve entspricht sicher nicht dem Gleichgewichtszustand, zumal die ausgezeichneten Punkte der Widerstands-Temperaturkurven, die der Beendigung der Lösung der α -Kristalle bzw. dem Beginn der Entmischung der β -Kristallart entsprechen, bis zu 30° auseinander liegen.

Als die zuverlässigste Methode hat sich die Beobachtung des Feingefüges von lange ge-
glühten und hinreichend schnell abgeschreckten Proben erwiesen. Voraussetzung ist jedoch, daß die auch hierbei auftretenden Fehlerquellen berücksichtigt werden, was offenbar bei den Bestimmungen von Shepherd, Mathewson-Davidson und Jitsuka (s. Abb. 16) nicht immer der Fall war. Die Kurve von Mathewson-Davidson scheint noch die zuverlässigste zu sein, wenn sie sich auch auf die Bestimmung von nur zwei Übergangspunkten gründet (vgl. Tabelle 8).

Unsere Bestimmung der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve wurde mit einer größeren Anzahl Legierungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur um 1% Cu voneinander unterschieden, und mit zahlreichen Abschreckungen, deren Temperaturen nur etwa 10° auseinander lagen, ausgeführt.

Als Proben dienten 8 bis 10 mm lange Stücke der zylindrischen Gußstäbe (Durchmesser 13 mm). Bei einer solchen Größe des Probestückes ist der an der Oberfläche auftretende Zinkverlust zu vernachlässigen, was bei der Verwendung von dünnen Drähten (Mathewson-Davidson) nicht statthaft wäre**). Andererseits ist anzunehmen, daß die Probe nicht zu groß ist, um beim Abschrecken irgendein Zurückbleiben des Inneren vor den Randteilen hervorzurufen. Mit sehr wenigen Ausnahmen wurden die Proben im Rosenhain-Abschreckofen mit Eiswasser abgeschreckt. Das Thermoelement war durch ein dünnes Quarzröhrchen geschützt und befand sich in Berührung mit der Probe. Die mikroskopische Prüfung wurde auf einer Fläche, die mindestens 3 mm unterhalb der Oberfläche lag, ausgeführt.

*) Die geringen Abweichungen liegen noch innerhalb der durch die angewendeten Verfahren bedingten Fehlergrenzen (vgl. Abb. 16 und Tabelle 9).

***) Über die Probenahme zur Analyse siehe Abschnitt D, II, f, S. 86.

Die Legierungen mit 61,49 und 61,36% Cu.

Tabelle 41.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
61,49 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	61	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\alpha + \beta$; von der β -Grundmasse sind nur noch sehr geringe Anteile vorhanden.	—
	—	61 G	30 Min. bei 897° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Die Probe war beim Abschrecken halbflüssig.	—
	—	61 K	15 Min. bei 885° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; α nur in Form einer feinkristallinen Entmischung.	—
	61,67	61 I	30 Min. bei 878 bis 887° geglüht und bei 881° in Kältemischung von -11° abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; α nur in Form von feinkristallinen Entmischungsnadeln.	Abb. 85
	—	61 D*)	75 Min. bei 849° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; starke feinkörnige Entmischung des β ; α nur in Form von Entmischungsnadeln.	—
	61,38	61 A	135 Min. bei 844° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; die β -Kristallite sind völlig entmischt. α nur in Form von Entmischungsnadeln	Abb. 86
	61,35	61 B	100 Min. bei 823 bis 828° und darauf 25 Min. bei 828° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; die β -Kristallite sind vollkommen entmischt. α in Form von Entmischungsnadeln und von wenigen ungelöst gebliebenen Kristallen.	Abb. 87
	—	61 C	120 Min. bei 822° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; wie 61 B, jedoch mehr ungelöst gebliebene α -Kristalle.	—
61,36 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	61 AG	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Wie 61.	Abb. 88.
	—	61 AF	30 Min. bei 864° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 D	—
	—	61 AA	30 Min. bei 842° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 A. (Vgl. Abb. 86)	—
	61,37	61 AB	30 Min. bei 832° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 A (Vgl. Abb. 86).	—
	61,35	61 AC	45 Min. bei 819° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; die β -Kristallite sind vollkommen entmischt. α in Form von Entmischungsnadeln und ungelöst gebliebenen Kristallen.	Abb. 89
	61,26	61 AD	60 Min. bei 811° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	wie 61 AC, jedoch mehr ungelöst gebliebene α -Kristalle.	Abb. 90
	—	61 AE	60 Min. bei 799° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 AD, jedoch mehr ungelöst gebliebene α -Kristalle.	—

*) Die Probe war vor der Glühung um 50% kalt heruntergehämmert und kam in Form eines zylindrischen Stückes von nur 6 mm Durchmesser und 6 mm Höhe zur Verwendung.

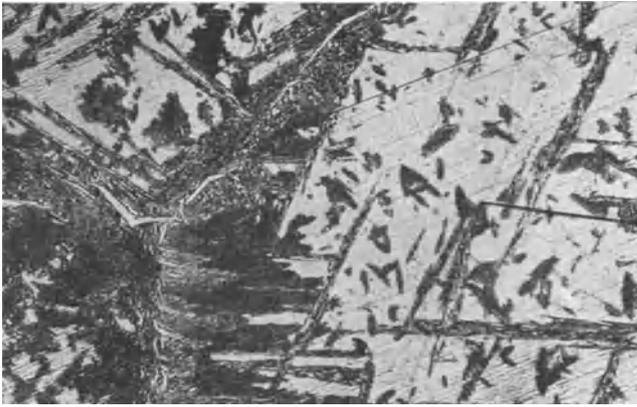


Abb. 85. 61,67% Cu. Bei 881° in Kältemischung von - 11° abgeschreckt*
 $v = 100$.



Abb. 86. 61,30% Cu. Bei 844° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.



Abb. 87. 61,35% Cu. Bei 828° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

als Abschreckflüssigkeit auch Kältemischungen von $- 12^{\circ}$ verwendet. Es gelang jedoch in

*) Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Mathewson-Davidson¹⁹⁾, die mit dünnen Drähten arbeiteten (vgl. Tabelle 8).

In der Tabelle 41 sind die Zusammensetzungen, die Wärmebehandlungen und die Ergebnisse der mikroskopischen Prüfung zusammengestellt. In den Abb. 85 bis 90 sind einige charakteristische Gefügebilder wiedergegeben. Danach ist über das Verhalten dieser Legierungen beim Abschrecken folgendes zu sagen:

Werden sie bei Temperaturen oberhalb 830° abgeschreckt (Abb. 85 und 86), so besteht das Feingefüge stets aus großen β -Polygonen, die eine mehr oder weniger starke Entmischung (Ausscheidung von α -Kristallen) durchgemacht haben. Die Entmischung geht dabei immer von den Korngrenzen der β -Kristallite aus, die auf den Entmischungsvorgang gewissermaßen impfend wirken und greift mehr oder weniger auf das Korninnere über. Sie tritt stets ein, einerlei, ob das Abschrecken der Probe durch Herausziehen aus dem Ofen oder im Ofen selbst erfolgt (Rosenhainscher Abschreckofen). Die Abmessung des Probestückes scheint ohne wesentlichen Einfluß zu sein*). (Vgl. Legierung 61 D.) Bei gleichen Abschreckbedingungen nimmt die Größe der Entmischung mit fallender Abschrecktemperatur zu, sie ist also um so größer, je mehr sich die Temperatur der Abschreckung der Grenzkurve nähert (Abb. 86). Beim Variieren der Abschreckgeschwindigkeit kann es jedoch auch eintreten, daß die Entmischung bei hohen Abschrecktemperaturen größer ist als bei tieferen. Außer den in Tabelle 41 angeführten Wärmebehandlungen wurden noch zahlreiche weitere Abschreckversuche gemacht und dabei

keinem Falle, die Entmischung völlig zu unterdrücken, eine Tatsache, auf die auch Mathewson-Davidson ausdrücklich aufmerksam gemacht haben*). Selbst Versuche, den Grad der Entmischung durch völlig gleiche Abschreckbedingungen (Abschreckkufen) zu reproduzieren, schlugen fehl; die Stärke der Entmischung schwankte immer etwas.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß bei unseren Arbeitsbedingungen die Entmischungsgeschwindigkeit größer ist als die größtmögliche Abschreckgeschwindigkeit, und es erscheint somit zunächst überhaupt unmöglich, die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen \rightleftharpoons heterogen dieser Legierung zu bestimmen. Durch einen günstigen Umstand ist diese Möglichkeit indessen doch vorhanden.

Die in der gegossenen Probe vorhandenen α -Kristalle werden mit steigender Temperatur immer mehr gelöst, bis sie, wenn die Glüh­temperatur oberhalb der unbekannt­en Gleichgewichtskurve liegt, vollkommen im β -Mischkristall gelöst sind. Beim Abschrecken von dieser Temperatur wird wegen der großen Entmischungsgeschwindigkeit Entmischung eintreten, selbst wenn die Abschreckung sehr schroff ist, und wenn die Abschrecktemperatur noch 50° oberhalb der Kurve liegt (Legierung 61 I, Abb. 85). Befindet sich die Glüh­temperatur unterhalb der unbekannt­en Gleichgewichtsgrenzkurve, so wird nicht alles α gelöst werden. Beim Abschrecken von dieser Temperatur tritt aber ebenfalls — mehr oder minder stark — Entmischung ein. Das durch Entmischung entstandene α tritt in

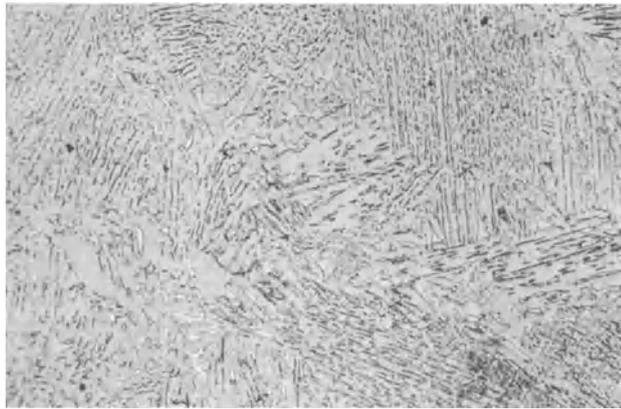


Abb. 88. 61,36% Cu. Gegossen. $v = 100$.

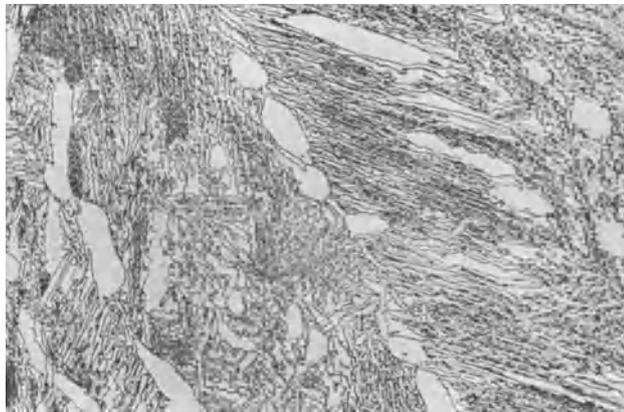


Abb. 89. 61,35% Cu. Bei 819° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.



Abb. 90. 61,26% Cu. Bei 811° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

*) Genders-Bailey²⁴⁾ wollen bei Anwendung von Proben nahezu gleicher Größe gezeigt haben, daß eine Legierung mit 61,1% Cu nach dem Abschrecken von 820° in eine Kältemischung von -8° nur aus β -Kristalliten besteht. Die veröffentlichte Photographie des Feingefüges zeigt jedoch unzweideutig an den Korngrenzen beginnende Entmischung.

feinkristallinen Nadeln auf, während das ungelöst gebliebene α aus größeren, kompakten Kristallen besteht. Aus den Abb. 86, 87, 89, 90 geht dieser Unterschied deutlich hervor. Die 4 Proben waren bei Temperaturen, die sich um etwa 10° unterschieden, abgeschreckt; wie zu erwarten ist, nimmt die Menge der ungelöst gebliebenen α -Kristalle mit fallender Abschrecktemperatur zu. Auf Grund der verschiedenen kristallographischen Ausbildung der durch Entmischung infolge ungenügend schroffer Abschreckung entstandenen und der beim Glühen ungelöst gebliebenen α -Kristalle ist es also möglich, die Gleichgewichtsgrenzkurve durch mikroskopische Prüfung festzulegen. Nach den Abb. 86 und 87 ist die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen \rightleftharpoons heterogen bei etwa 835° anzunehmen.

Die Legierung mit 60,50% Cu (s. Tabelle 42 und Abb. 91 bis 95)*).

Tabelle 42.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
60,50 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	60	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Wie 61 AG; Tabelle 41; s. Abb. 88, jedoch mehr β	—
	—	60 K	70 Min. bei 833 bis 838° geglüht und bei 836° in Eiswasser abgeschreckt.	$\alpha + \beta$; wie 60 E, vgl. Abb. 92. Entmischung also bedeutend stärker als bei 60 B 2.	—
	60,51	60 B 2	4 Std. bei 820 bis 825° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 825° in Eiswasser abgeschreckt	$\beta + \alpha$; große β -Kristallite mit sehr wenig α -Entmischung an den Korngrenzen.	Abb. 91
	—	60 C	120 Min. bei 820° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; β -Kristallite mit α -Entmischung an den Korngrenzen und im Korninnern.	—
	—	60 F**)	75 Min. bei 815° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; wie 60 E, vgl. Abb. 92.	—
	60,36	60 E	120 Min. bei 799° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$ - β -Kristallite mit α -Entmischung an den Korngrenzen und im Korninnern.	Abb. 92
	60,63	60 D	120 Min. bei 789° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; β -Kristallite, die mit α -Nadeln(Entmischung) durchsetzt sind. Außerdem vereinzelte, ungelöst gebliebene α -Kristalle vorhanden.	Abb. 93
	60,65	60 H	120 Min. bei 780° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; α -Kristallite mit wenig α -Entmischung und ungelöst gebliebenen α -Kristallen.	Abb. 94
	—	60 I	$4\frac{1}{2}$ Std. bei etwa 790° geglüht und im Ofen erkaltet.	$\alpha + \beta$; große α -Balken in β -Grundmasse. Entmischung ist vollendet.	Abb. 95

Bei dieser Legierung wurde in derselben Weise verfahren wie bei der Legierung mit 61,4% Cu. Es genügen hier die folgenden Hinweise:

*) Beachte die Arbeit von Stead-Stedman²⁶⁾ (1914) mit zahlreichen Photographien über die Veränderung des Feingefüges von 60:40 Messing durch Glühen und Abschrecken.

***) Siehe Anm. S. 91.

Wurde die Legierung bei 836° durch Herausziehen der Probe aus dem Ofen abgeschreckt, so war die Entmischung bedeutend stärker als bei der Abschreckung bei 825° im Rosenhain-Ofen, bei der die Entmischung fast ganz unterdrückt werden konnte (Abb. 91). Nach gleicher

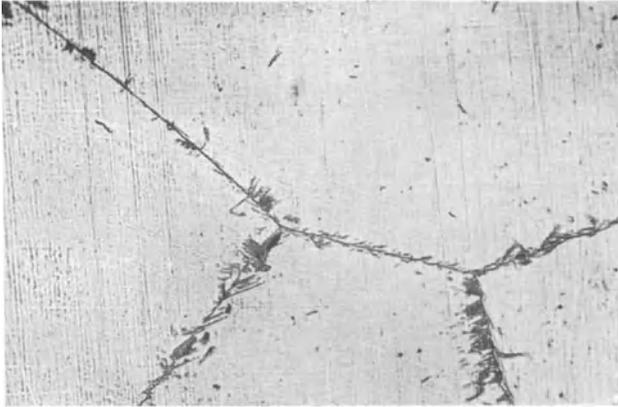


Abb. 91. 60,51% Cu. Bei 825° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

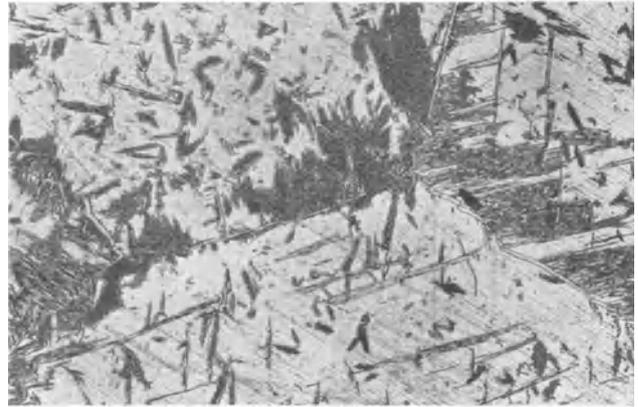


Abb. 92. 60,36% Cu. Bei 799° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

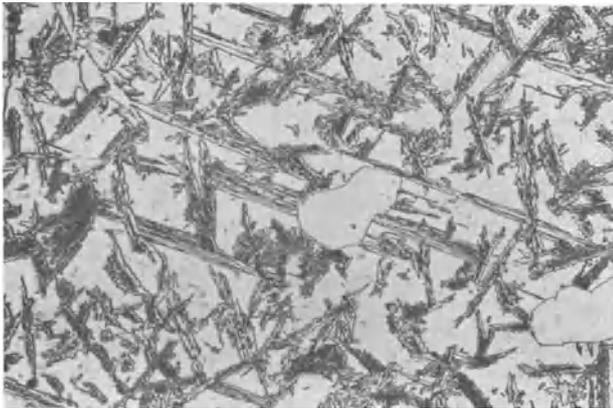


Abb. 93. 60,63% Cu. Bei 789° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

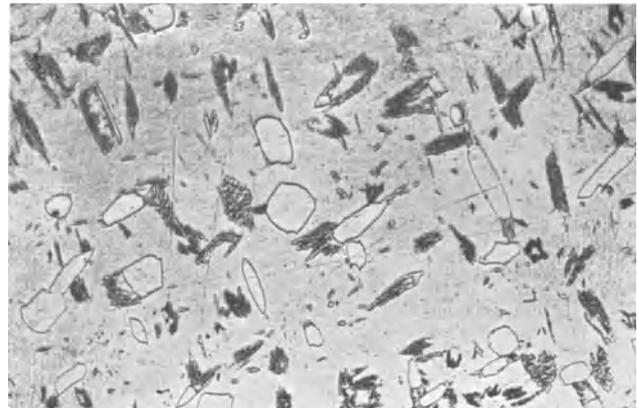


Abb. 94. 60,65% Cu. Bei 780° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

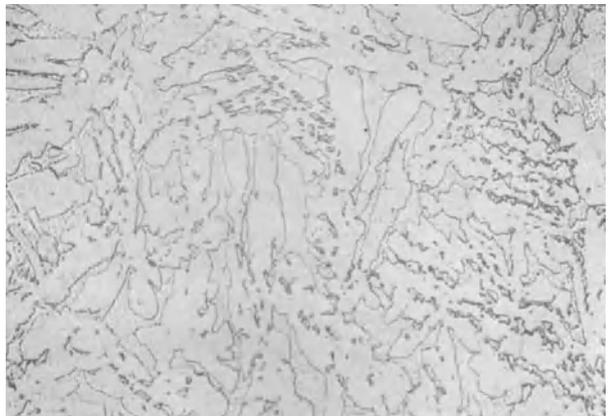


Abb. 95. 60,50% Cu. Bei 790° geglüht und im Ofen erkaltet. $v = 100$.



Abb. 96. 59,34% Cu. Bei 742° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Abschreckung im Abschreckungs-ofen bei 820°, 815° und 799° ist die Entmischung natürlich wieder stärker, da das Intervall zwischen der Abschrecktemperatur und der Temperatur des Beginns der Entmischung kleiner wird (Abb. 92). Bei Glühungen unterhalb 790° bleiben α -Kristalle ungelöst (Abb. 93 und 94). Die dabei auftretende Entmischung geht, wie Abb. 94 zeigt, dann vielfach von den ungelösten α -Kristallen aus. Konnte die Legierung langsam im Ofen erkalten, so war die Entmischung vollständig. Die anfänglich ausgeschiedenen α -Nadeln hatten Zeit, sich zu großen Kristallen zusammenzuballen. Vgl. Abb. 95, in der jetzt die α -Kristallart überwiegt.

Nach den Abb. 92 und 93 liegt der Übergangspunkt dieser Legierung zwischen 790 und 800°.

Die Legierung mit 59,43% Cu (s. Tabelle 43 und Abb. 96 bis 97).

Die Temperatur des Überganges homogen \rightleftharpoons heterogen liegt nach den Abb. 96 und 97 zwischen 742° und 727°. Wie Abb. 96 zeigt, gelingt es hier, selbst bei Abschreckungen kurz oberhalb der Grenzkurve, die Entmischung nahezu zu unterdrücken. Auch beim Abschrecken

Tabelle 43.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
59,43 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	59	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	α -Kristalle in β -Grundmasse.	—
	—	59 G	120 Min. bei 761° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; α nur in Form von winzigen Entmischungskriställchen an den Kornrändern und im Korninnern.	—
	—	59 D	120 Min. bei 751° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; wie 60 B 2, vgl. Abb. 91.	—
	—	59 A	60 Min. bei 741° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; α in Form von kleinen, ungelöst gebliebenen Kristallen. Keine Entmischung. (Zu kurze Glühdauer.)	—
	59,34	59 E	120 Min. bei 742° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; große β -Kristallite, die an den Korngrenzen schwache beginnende Entmischung zeigen. Alles α war im Gegensatz zu 59 A gelöst.	Abb. 96.
	59,32	59 F	150 Min. bei 727 bis 732° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 727° in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; ungelöst gebliebene α -Kristalle in großen β -Polygonen verteilt. Fast keine Entmischung.	Abb. 97.
	—	59 B	60 Min. bei 722° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; wie 59 F, jedoch mehr ungelöst gebliebenes α . Keine Entmischung.	—
	—	59 C	60 Min. bei 701° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; wie 59 B, jedoch mehr α .	—

Tabelle 44.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Be- zeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photo- graphie des Feingefüges
vor der Wärme- behandlung	nach der Wärme- behandlung				
58,46 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	58	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Wie 57 B, Tabelle 45, jedoch mehr α . Vgl. Abb. 98.	—
	—	58 A	60 Min. bei 732° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; jedoch außerordentlich wenig α -Entmischung an den Korngrenzen der β -Kristallite, weniger als bei 60 B 2, Abb. 91.	—
	—	58 C	60 Min. bei 722° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	—	58 D	60 Min. bei 701° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	—	58 G	120 Min. bei 693° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; β -Polygone mit α -Kri- stallen an den Korngrenzen. Keine Entmischung. (Zu kurze Glühdauer.)	—
	58,41	58 K*)	180 Min. bei 692° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite (vgl. dagegen 58 H).	—
	58,25	58 H	120 Min. bei 683° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; ungelöst gebliebene α - Kristalle an den Grenzen und im Innern der großen β -Poly- gone. (Zu kurze Glühdauer.)	—
	58,34	58 AM	In 120 Min. von 820° bis 730° und in weiteren 50 Min. von 730° bis 681° erkalten gelassen und in Eiswasser abgeschreckt. (Rosenhain-Ofen)	Wie 60 B 2, Tabelle 42, vgl. Abb. 91.	—
	—	58 I	120 Min. bei 671° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; wie 58 H	—
	58,65	58 CN	In 80 Min. von 720° bis 670° erkalten gelassen, 20 Min. bei 670° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt (Rosenhain- Ofen).	$\beta + \alpha$; wenige α -Kristalle in großen β -Polygonen verteilt (vgl. dagegen 58 I).	—
—	58 F	75 Min. bei 660° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	$\beta + \alpha$; wie 58 H; jedoch be- deutend mehr α .	—	

*) Dieses Stück war vorher um 50% kalt gestaucht.

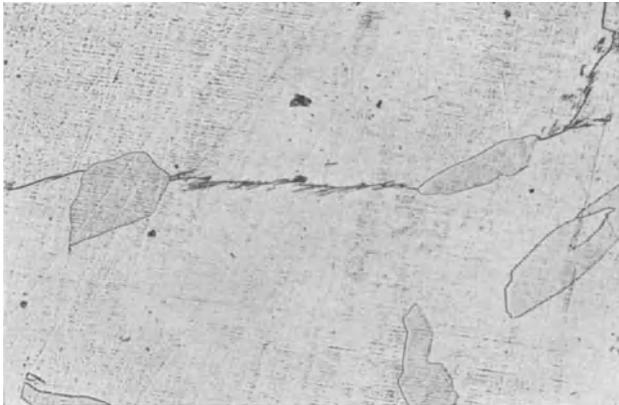


Abb. 97. 59,32% Cu. Bei 727° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

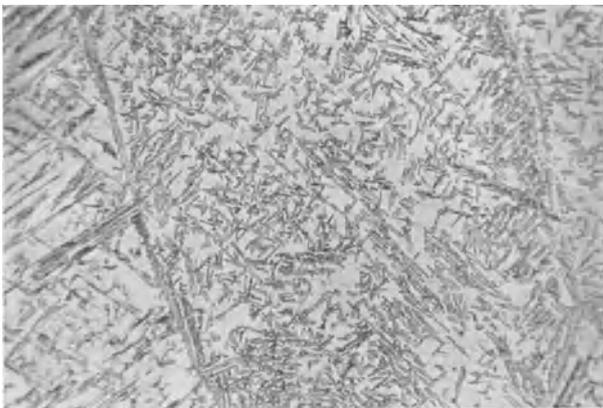


Abb. 98. 57,48% Cu. Gegossen. $v = 100$.

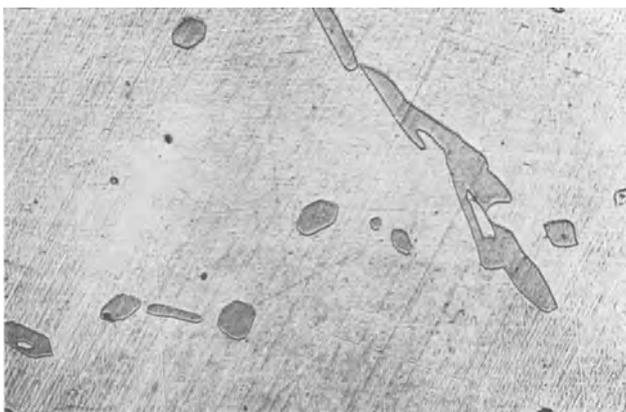


Abb. 99. 57,64% Cu. Bei 620° abgeschreckt. $v = 100$.

temperatur des Überganges homogen \rightleftharpoons heterogen und 680°.

innerhalb des heterogenen Gebietes ist die Entmischung äußerst gering (Abbildung 97) und unterbleibt bei weiter fallender Abschrecktemperatur vollkommen (Legierung 59 B und 59 C). Der Grund dafür ist in der mit fallender Temperatur abnehmenden Beweglichkeit der Atome im Gitter zu suchen, so daß jetzt die Abschreckgeschwindigkeit größer ist als die Entmischungsgeschwindigkeit.

Die Legierung mit 58,46% Cu (s. Tabelle 44).

Durch schroffes Abschrecken, selbst bei Temperaturen etwa 15° oberhalb der Grenzkurve, gelingt es bei dieser Legierung immer, die Entmischung zu unterdrücken (Legierung 58 K), während bei einer Abschrecktemperatur von etwa 5° oberhalb der Kurve die Entmischung in geringem Maße an den Grenzen der β -Körner eintritt. Da anzunehmen ist, daß in diesen Fällen die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen \rightleftharpoons heterogen während der Abschreckung doch erreicht wird, so muß geschlossen werden, daß die Entmischungsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen sehr klein ist: bis zu einem gewissen Grade neigt also die Legierung zur Bildung übersättigter fester Lösungen. Neben der bei den kupferreichen Legierungen durchweg angewendeten Methode, die α -Kristalle durch direktes Glühen bei der Abschrecktemperatur in Lösung zu bringen, wurde bei dieser Legierung auch in der Weise verfahren, daß das Probestück zunächst bei weit höheren Temperaturen homogenisiert und dann langsam auf die Abschrecktemperatur abgekühlt wurde. (Legierungen 58 AM und 58 CN.) Die Gleichgewichtslage liegt nach Tabelle 44 zwischen 670

Die Legierung mit 57,48% Cu (s. Tabelle 45 und Abb. 98 bis 99).

Das Feingefüge der gegossenen Legierung ist in Abb. 98 wiedergegeben. Bei einer Wiederholung dieser Schmelze zeigte es sich, daß das Gefüge im Gegensatz zu dieser Abbildung aus großen, vollkommen homogenen β -Kristallen bestand, die an einigen Stellen von einem schmalen Saum der α -Kristallart umgeben waren. In diesem Falle hatte also das Gießen in die Kokille so schroff abschreckend gewirkt, daß eine Entmischung unterblieb. In der Tat hat eine Legierung dieser Zusammensetzung nach beendeter Erstarrung ein Temperaturintervall von ungefähr 250° zu durchlaufen, bis die Temperatur des Beginns der Entmischung erreicht wird. Dieselbe Erscheinung war auch bei den Legierungen mit 56 und 55% Cu zu beobachten, für die ein entsprechend größeres Temperaturintervall zu durchlaufen ist*).

Nach Tabelle 45 liegt der Übergangspunkt homogen \rightleftharpoons heterogen bei etwa 630°.

Tabelle 45.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
57,48 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	57 B	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \alpha$; β -Kristallite mit α -Einlagerungen.	Abb. 98.
	57,25	57 BA	180 Min. bei 660 bis 663° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 671° in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	57,43	57 BB	270 Min. bei 640 bis 642° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 642° in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	57,64	57 BC	360 Min. bei 620° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β -Kristallite mit α -Einlagerungen	Abb. 99.
	57,72	57 BD	26 Std. bei 600° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 57 BD, jedoch mehr α .	—
	—	57 BA ₁	240 Min. bei 660 bis 670° geglüht und langsam im Ofen erkaltet.	$\beta + \alpha$; grobe α -Nadeln in β -Grundmasse. Entmischung ist vollendet.	—

Tabelle 46.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
56,34	56,45	56 A	90 Min. bei 800° geglüht, in 3 Std. von 800° auf 500° abgekühlt, 30 Min. bei 500° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Große α -Kristalle in β -Grundmasse	Abb. 100
55,46	55,50	55 A		Nur β .	—
54,36	—	54 A		Nur β .	—
53,29	—	53 A		Nur β .	—
55,46	55,60	55 A I	In 2 Std. von 700° auf 500° abgekühlt, 5 Std. bei 500° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β ; Bestätigung von 55 A.	—

*) Vgl. auch Abb. 45.



Abb. 100. 56,45% Cu. Bei 500° abgeschreckt (s. Tabelle 46). $v = 100$.

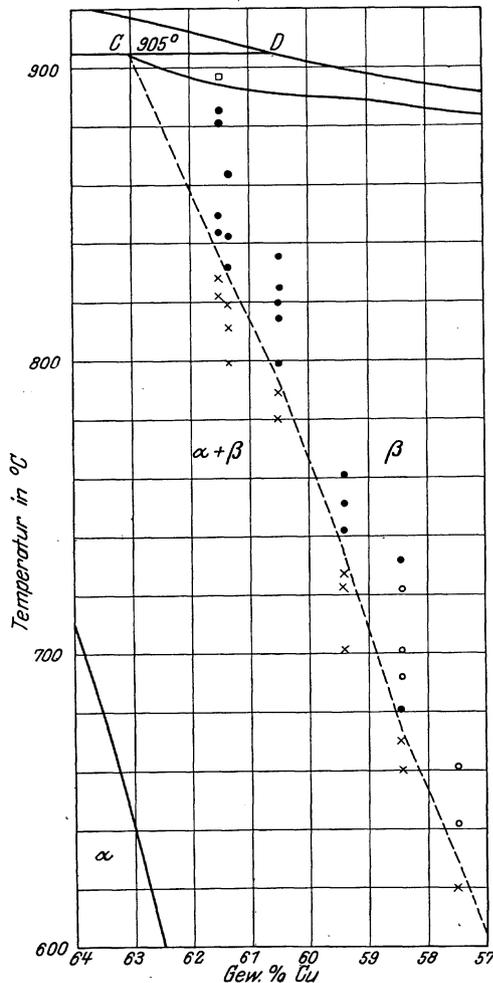


Abb. 101. Die $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve auf Grund der Gefügebeobachtung von abgeschreckten Proben ohne Berücksichtigung der Zusammensetzung nach der Wärmebehandlung (vgl. Abb. 102).
 Zeichenerklärung: ● β -Kristallite mit α -Entmischung.
 ○ homogenes β . × $\alpha + \beta$. □ teilweise flüssig.

Die Sättigungsgrenze bei 500° (s. Tabelle 46 und Abb. 100).

Der Verlauf der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve zwischen 600° und 500° wurde aus dem oben angegebenen Grunde nicht noch einmal bestimmt, wohl aber wurde die Sättigungsgrenze bei 500° durch einige Glühungen nachgeprüft.

Aus der Tabelle 46 folgt, daß die Sättigungsgrenze bei dieser Temperatur zwischen 56,5 und 55,5% Cu zu suchen ist. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit den von Mathewson Davidson und Gayler bestimmten

Sättigungskonzentrationen (Abb. 16). Eine Wiederholung der Wärmebehandlung mit der 55,5proz. Legierung führte zu demselben Ergebnis (Legierung 55 A 1), so daß die von Mathewson-Davidson und Gayler bestimmten Konzentrationen offenbar nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen.

Die in den Tabellen 41 bis 46 zusammengestellten Wärmebehandlungen und Ergebnisse der Gefügebeobachtung sind in der Abb. 101 in das Temperatur-Konzentrationschaubild eingezeichnet (vgl. die Zeichenerklärung). Die gestrichelte Kurve entspricht der Grenzkurve auf Grund der mikroskopischen Beobachtung ohne Verwendung der Analysenwerte der Legierungen nach beendeter Wärmebehandlung.

In der Abb. 102 ist der ganze Verlauf von 905 bis 500° unter Berücksichtigung der Zusammensetzung nach dem Glühen und Abschrecken und der von Genders-Bailey (Abb. 16) ausgeführten Versuche gemeinsam mit den früher bestimmten Grenzkurven dargestellt. Danach ist folgendes zu sagen:

Die von uns bestimmte Grenzkurve weicht sehr stark von den von Shepherd, Imai und Jitsuka bestimmten Kurven ab, deckt sich jedoch ziemlich weitgehend mit der Kurve von Mathewson-Davidson und dem von Gayler ermittelten Kurventeil.

Die Shepherdsche Kurve, nach der bis jetzt fast allgemein in Wissenschaft und Technik gearbeitet wurde, ist in ihrem Verlaufe oberhalb von

Da die von uns bestimmte $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve eine Gleichgewichtskurve ist, so ist sie selbstverständlich nur auf Gleichgewichtsverhältnisse anzuwenden. Es wird hier ausdrücklich darauf hingewiesen, da in der Praxis häufig Gleichgewichtsschaubilder auf Ungleichgewichte angewendet werden und umgekehrt. Hier läge ein solches Beginnen insofern nahe, als die Abschreckgeschwindigkeit, ein Faktor, dem häufig zu wenige Beachtung geschenkt wird, von vorherrschendem Einfluß auf die Gefügeausbildung ist. Dadurch werden Gleichgewichte vorgetäuscht, wo die Erreichung des Gleichgewichtes überhaupt unmöglich ist.

Als Folgerung für die Praxis ergibt sich:

Beim Abschrecken der Legierungen mit etwa 63 bis 61% Cu von Temperaturen oberhalb der Grenzkurve ist es nahezu unmöglich — wenn nicht ausgeschlossen —, den Gleichgewichtszustand (homogenes β -Gefüge) zu verwirklichen, da mehr oder weniger stark Entmischung der β -Kristallart eintritt. Die durch Entmischung gebildete α -Kristallart liegt in Form von Nadeln vor.

Beim Abschrecken der Legierungen mit etwa 61 bis 59% Cu tritt stets Entmischung der β -Kristallart ein, wenn die Abschrecktemperatur nicht hoch genug (schätzungsweise etwa 50°) oberhalb der Grenzkurve liegt. Bei größeren Stücken ist das Auftreten der Entmischung zu höheren Abschrecktemperaturen verschoben.

Mit weiter fallendem Kupfergehalt der Legierungen wird die Neigung zur Entmischung des β -Mischkristalls während der Abschreckung geringer, da bei diesen Legierungen der Beginn der Entmischung bei Temperaturen liegt, bei denen die Abschreckgeschwindigkeit die Entmischungsgeschwindigkeit übertrifft. Die Größe des abzuschreckenden Stückes und die Abschreckungsverhältnisse spielen natürlich auch hier eine wichtige Rolle.

Werden die Legierungen des $(\alpha + \beta)$ -Gebietes bei Temperaturen unterhalb der Grenzkurve gegläht und darauf abgeschreckt, so tritt auch stets bis zu einem gewissen Grade, der von den Abschreckungsverhältnissen abhängt, Entmischung ein, wenn die Abschrecktemperatur oberhalb etwa 725° liegt. Beim Abschrecken von tieferen Temperaturen wird die Entmischung in den meisten Fällen verhindert werden können.

Wenn die $(\alpha + \beta)$ -Legierungen langsam im Ofen erkalten, nachdem sie bei Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb der Grenzkurve gegläht waren, so unterscheidet sich ihr Feingefüge nicht sehr voneinander. Die Entmischung ist in beiden Fällen vollständig, doch sind die α -Kristalle in der Probe, die oberhalb der Grenzkurve gegläht war, bedeutend größer als in der anderen. In der unterhalb der Grenzkurve geglähten Probe sind die beim Glühen ungelöst gebliebenen und die beim Erkalten ausgeschiedenen α -Kristalle nicht zu unterscheiden.

2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur.

Über den Verlauf der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve unterhalb 500° liegen nur wenige eingehendere Bestimmungen vor; die meisten Forscher haben sich darauf beschränkt, die Konzentration des an Cu gesättigten β -Mischkristalles nur bei einer Temperatur zu bestimmen unter der Annahme, daß die Löslichkeit sich unterhalb der Temperatur der β -Umwandlung nicht merklich ändert. Einzelheiten sind den Tabellen 10 und 11 und den Abb. 16, 18, 19, 20 und 21 zu entnehmen.

Der Verlauf der Kurve wurde von uns nachgeprüft. Um möglichst schnell zum Gleichgewichtszustand zu gelangen, wurden im Gegensatz zu den Bestimmungen von Mathewson-Davidson (Tabelle 8), Gayler (S. 15), Houghton-Griffiths (S. 24) und Saldau-Schmidt (Anm. S. 23) die Sättigungskonzentrationen für verschiedene Temperaturen auf folgende Weise bestimmt: Die verschiedenen Proben wurden zunächst durch Glühen bei 800° und nachfolgendes Abschrecken in den homogenen β -Zustand übergeführt. Ein nachträgliches Anlassen bei den

gewünschten Temperaturen hatte dann bei den Legierungen, deren Zusammensetzungen in das $(\alpha + \beta)$ -Gebiet fallen, die Entmischung der instabilen β -Lösung zur Folge, während die Legierungen, die bei der jeweiligen Anlaßtemperatur im homogenen β -Felde liegen, sich nicht veränderten. In der Tabelle 47 sind die Wärmebehandlungen und die Ergebnisse der mikroskopischen Beobachtung zusammengestellt; die Abb. 103 bis 107 geben einige charakteristische Photographien des Feingefüges wieder.

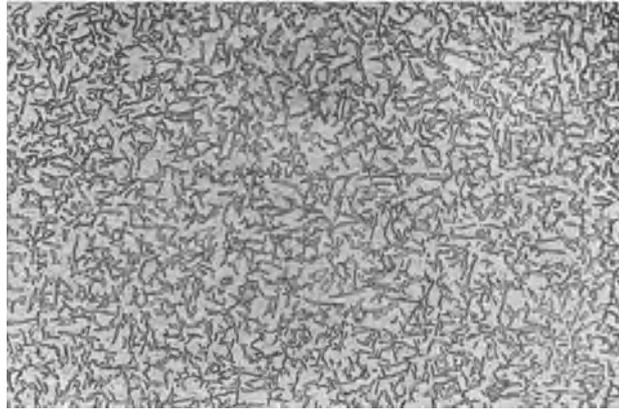


Abb. 103. 56,56% Cu. Bei 800° abgeschreckt und darauf 20 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

Tabelle 47.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
56,34	56,56	56 B	90 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 20 Stdn. bei 400° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β -Kristallite mit α -Einsprengungen	Abb. 103.
55,46	55,33	55 B		Wie 56 B, jedoch weniger α	Abb. 104.
54,59	54,75	54 B		Wie 55 B, jedoch weniger α	—
54,36	54,36	54 B		Wie 54 B, jedoch sehr wenig α .	Abb. 105.
53,29	—	53 B		Nur β .	—
52,37	—	52 B		Nur β .	—
54,36	54,32	54 B 3	90 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 5 Std. bei 400° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Im Gegensatz zu 54 B: nur β .	—
55,46	55,25	55 D	90 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 7 Tage bei 200° geglüht und abgeschreckt.	β -Kristallite mit äußerst feinen α -Säumen.	—
54,36	54,35	54 D		Nur β .	—
53,29	—	53 D		Nur β .	—
52,37	—	52 D		Nur β .	—
55,25	55,25	55 C	Wie 55 D, 54 D, 53 D, 52 D und darauf 7 Tage bei 300° geglüht und in Wasser abgeschreckt.	β -Kristallite mit α -Einsprengungen	Abb. 106.
54,35	54,35	54 C		β -Kristallite mit außerordentlich winzigen α -Einsprengungen	Abb. 107.
53,29	—	53 C		Nur β .	—
54,36	—	54 B 1	Wie 54 B und darauf 6 Tage bei 270 bis 280° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Keine Veränderung gegenüber 54 B.	—
54,36	—	54 B 2	Wie bei 54 B 1 und darauf 3 Tage bei 300 bis 340° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Keine Veränderung gegenüber 54 B und 54 B 1	—

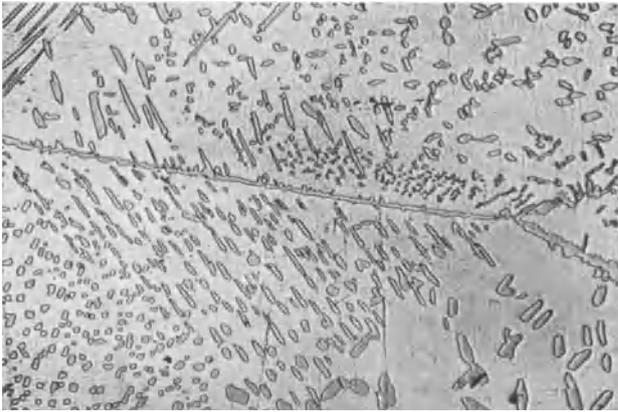


Abb. 104. 55,33% Cu. Wärmebehandlung wie bei Abb. 103. $v = 100$.

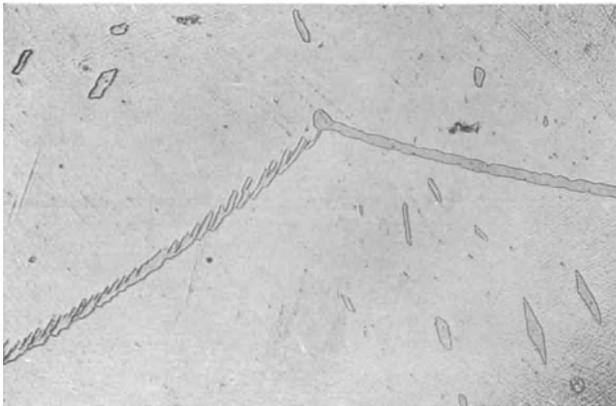


Abb. 105. 54,36% Cu. Wärmebehandlung wie bei Abb. 103. $v = 100$.

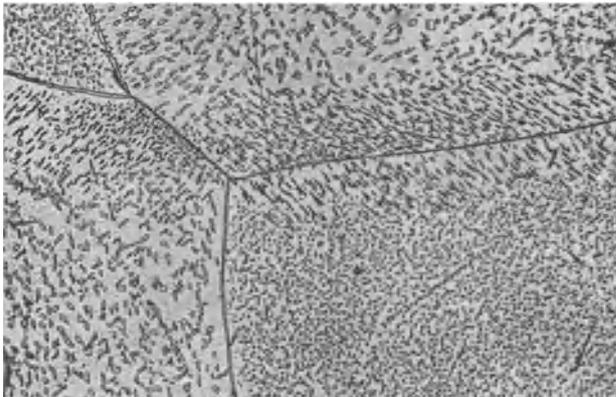


Abb. 106. 55,25% Cu. Bei 800° abgeschreckt und darauf 7 Tage bei 200° und 7 Tage bei 300° gegläht und abgeschreckt. $v = 100$.

Aus den Abb. 103 bis 105 (Anlaßtemperatur 400° *) geht die Mengenabnahme der α -Kristalle mit abnehmendem Kupfergehalt hervor. Bei einer Wiederholung derselben Wärmebehandlung mit der Legierung mit 54,36% Cu blieb die Probe beim Anlassen homogen (Analyse 54,32% Cu). Die Grenzkonzentration bei 400° ist danach mit 54,3% Cu anzunehmen.

Wurden die Legierungen nach dem Abschrecken bei 800° bei 200° angelassen, so trat die Entmischung selbst nach siebentägigem Glühen nicht ein. Eine Anlaßtemperatur von 200° genügt also nicht, um die sich beim Anlassen aus dem β -Mischkristall ausscheidenden winzigen α -Kriställchen mikroskopisch sichtbar zu machen. Wegen der mangelnden Diffusion gelingt es also offenbar nicht, die Sättigungsgrenze bei 200° zu bestimmen. Vielleicht führt eine längere Glühdauer zum Ziel.

Die bei 200° angelassenen Probestücke wurden darauf auf 300° erhitzt und 7 Tage bei dieser Temperatur gegläht. Die Abb. 106 und 107 zeigen, daß nunmehr Entmischung eingetreten ist. Die ausgeschiedenen α -Kristalle sind jedoch trotz der langen Glühdauer bedeutend kleiner als die bei 400° ausgeschiedenen (vgl. Abb. 103 und 104). Die Abb. 107 zeigt außerordentliche winzige α -Kriställchen in geringer Menge. Diese Legierung (54,35% Cu) wird unmittelbar an der Grenzkurve liegen.

Da aus diesen Versuchen nicht hervorgeht, ob eine Löslichkeitsabnahme von 400° bis 300° eintritt, wie von Gayler und Haughton-Griffiths (Abb. 108) angenommen wird, so wurde

*) Die Proben wurden in einen Ofen, dessen Temperatur 430—440° war, gebracht. Die Ofentemperatur sank dabei nicht unter 400°. Diese Maßnahme war notwendig, da sonst bei einer etwa vorhandenen, mit fallender Temperatur auftretenden Löslichkeitsabnahme (Gayler, Haughton-Griffiths) mehr Kristalle ausgeschieden worden wären, als der Anlaßtemperatur entsprochen hätte.

festgestellten $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurven sehr erheblich voneinander ab. Alle diese Kurven mit Ausnahme derjenigen von Imai sind durch Gefügebeobachtung von abgeschreckten Probestücken ermittelt worden. Zwischen 600° und 470° ist der kürzlich von Gayler bestimmte Verlauf anzunehmen (vgl. Tabelle 14). Der Verlauf oberhalb 600° ist dagegen noch völlig ungewiß. Dasselbe gilt von der Grenzkurve unterhalb 470° . An neueren Bestimmungen stehen hier die Ergebnisse von Jitsuka, Gayler und Haughton-Griffiths den Ergebnissen von Saldau-Schmidt gegenüber (vgl. Tabelle 16).

1. Der Kurventeil von 833° bis 500° .

Einige orientierende Abschreckversuche bestätigten die Vermutung, daß auch bei den Legierungen dieser Löslichkeitskurve, die ja in ihrer Gestalt der $\beta(\alpha + \beta)$ -Kurve sehr ähnlich ist, die Gefügeausbildung beim Abschrecken allein von der Abschreckgeschwindigkeit abhängt.

Tabelle 48.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
50,54 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	50	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Homogene β -Kristallite.	—
	—	50 A	60 Min. bei 825° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 50.	—
	—	50 B	8 Std. bei 650° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 50.	—
	50,52	50 A 1	In 4 Std. von 760° auf 500° abgekühlt und darauf in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 50.	—
49,74 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	495	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$; β -Polygone, die von einem feinen γ -Saum eingerahmt und von wenigen γ -Kriställchen durchsetzt sind.	—
	—	495 A	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	—	495 B	26 Std. bei 600 bis 605° geglüht und bei 603° in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	49,90	495 A 1	Wie 50 A 1.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite, die von γ -Kristallen umgeben und durchsetzt sind.	Abb. 109.
49,33 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	49	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$; wie 495, jedoch mehr γ .	—
	—	49 C	60 Min. bei 818° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	—	49 F	120 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	—	49 G	120 Min. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β -Kristallite.	—
	—	49 H	Wie 50 B.	Homogene β -Kristallite.	—
	49,64	49 D	Wie 495 B.	Homogene β -Kristallite.	Abb. 110.
	—	49 G 1	Wie 50 A 1.	$\beta + \gamma$; wie 495 A 1, jedoch mehr γ .	—

Die Bestimmung der Gleichgewichtskurve gelang jedoch auch hier durch den Umstand, daß sich die durch Entmischung entstandenen γ -Kristalle einwandfrei von den ungelöst gebliebenen γ -Kristallen unterscheiden ließen.

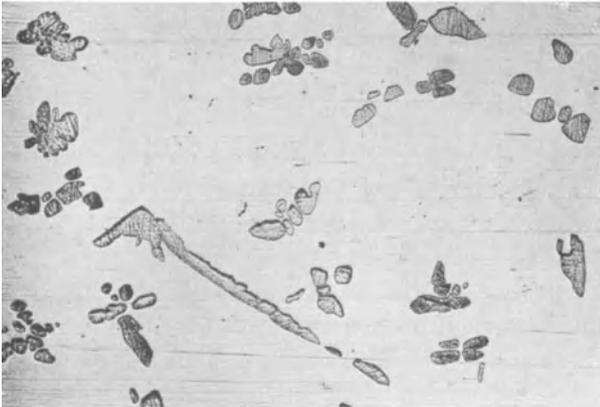


Abb. 109. 49,90% Cu. Bei 500° abgeschreckt. $v = 100$.



Abb. 110. 49,64% Cu. Bei 603° abgeschreckt. $v = 100$.

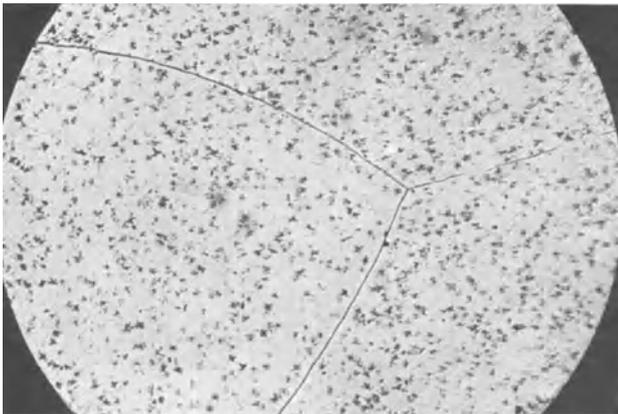


Abb. 111. 48,46% Cu. Bei 750° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

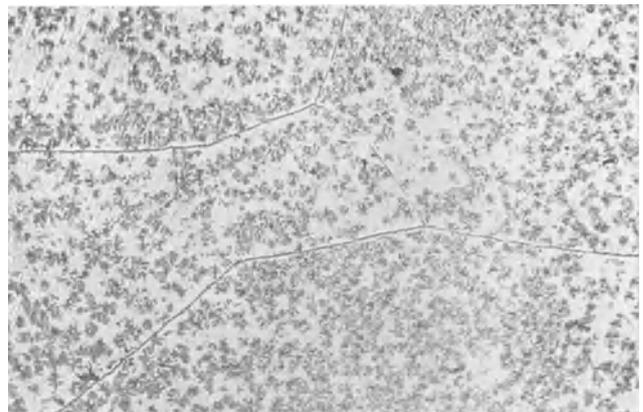


Abb. 112. 48,47% Cu. Bei 675° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

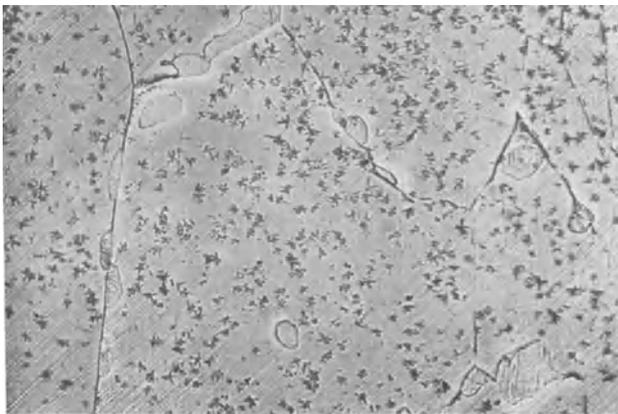


Abb. 113. 48,46% Cu. Bei 650° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

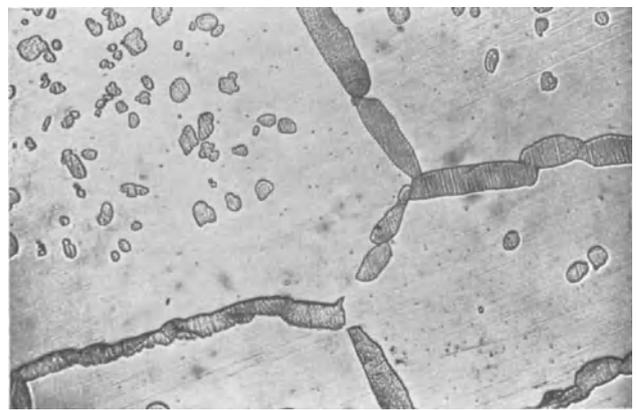


Abb. 114. 48,64% Cu. Bei 603° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Im Gegensatz zu der Bestimmung der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve wurde bei der Festlegung dieser Kurve in der Weise verfahren, daß die fraglichen Legierungen alle bei denselben Temperaturen, die sich um 25° voneinander unterschieden, geglüht und abgeschreckt wurden, wodurch man schneller zu einem Überblick gelangt. Im übrigen wurden die Versuche in derselben Weise ausgeführt wie bei der $\beta(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve (s. S. 90).

An Hand der Tabellen 48 bis 52, der Gefügebilder (Abb. 109 bis 120) und der Abb. 121 ist über das Verhalten der Legierungen beim Abschrecken folgendes zu sagen:

Die Legierungen mit 50,54, 49,74 und 49,33% Cu (s. Tabelle 48 und Abb. 109 und 110).

Beim Abschrecken in Eiswasser, das durchweg als Abschreckflüssigkeit verwendet wurde, trat bei diesen Legierungen bei Temperaturen von 800° bis 600° keine Entmischung auf, da in ihnen die Entmischung bei Temperaturen beginnt, bei denen die Beweglichkeit der Atome bereits so kleine Werte angenommen hat, daß die Abschreckgeschwindigkeit die Entmischungsgeschwindigkeit übertrifft. Beim Abschrecken dieser Legierungen blieb also stets der Gleichgewichtszustand (homogener β -Mischkristall) erhalten. Nach den Legierungen 50 A 1 und 495 A 1 (Abb. 109) verläuft die Grenzkurve bei 500° in Übereinstimmung mit Gayler zwischen 50,52 und 49,90% Cu.

Die Legierung mit 48,46% Cu (vgl. Tabelle 49 und Abb. 111 bis 114).

Tabelle 49.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
48,46 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	48	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$.	—
	—	48 C	70 Min. bei 840° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; trotz der hohen Abschrecktemperatur sind im Inneren der β -Körner winzige γ -Kriställchen ausgeschieden.	—
	—	48 A	90 Min. bei 830° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite mit zum Teil starken γ -Ausscheidungen (Entmischung).	—
	—	48 D	120 Min. bei 750° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite mit γ -Entmischung.	Abb. 111.
	—	48 E	4 Std. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 48 G, vgl. Abb. 112.	—
	48,47	48 G	$5\frac{1}{2}$ Std. bei 675° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite mit γ -Entmischung.	Abb. 112.
	48,46	48 F	8 Std. bei 650° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite mit γ -Entmischung und ungelöst gebliebenen γ -Kristallen.	Abb. 113.
	48,64	48 B	Wie 495 B.	$\beta + \gamma$; keine Entmischung.	Abb. 114.

Bei dieser und den kupferärmeren Legierungen war der homogene β -Zustand selbst durch Abschrecken im Rosenhain-Ofen nicht zu erhalten, da der Beginn der Entmischung bei Temperaturen liegt, bei denen die Entmischungsgeschwindigkeit größer als die Abschreckgeschwindigkeit ist. Sogar beim Abschrecken von 840° , einer Temperatur, die 170° (!) oberhalb der

Temperatur des Beginns der Entmischung liegt, war eine schwache Ausscheidung von winzigen γ -Kriställchen nicht zu verhindern. Mit fallender Abschrecktemperatur nahm die Entmischung natürlich zu, doch wurde die Beobachtung gemacht, daß der Grad der Ausscheidung häufig in verschiedenen β -Kristalliten ein verschieden großer war. Die Abb. 111 und 112 geben das Feingefüge von zwei Probestücken wieder, die oberhalb der Gleichgewichtskurve abgeschreckt wurden. Man erkennt, daß die γ -Ausscheidung in Form von kleinen Sternchen erfolgt ist und daß die Menge dieser Ausscheidungen mit fallender Abschrecktemperatur zunimmt. Bei achtstündigem Glühen bei 650° blieben geringe Anteile der γ -Kristallart ungelöst; dieser Zustandspunkt liegt also unterhalb der Gleichgewichtsgrenzkurve. Die Entmischung wurde jedoch beim Abschrecken von dieser Temperatur noch nicht völlig unterbunden (Abb. 113). Erst beim Abschrecken von 600° , bei welcher Temperatur die Menge der ungelöst gebliebenen γ -Kristalle entsprechend größer ist, wurde die Entmischung der γ -Grundmasse völlig verhindert (Abb. 114). Die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen \rightleftharpoons heterogen liegt nach den Abb. 112 und 113 für diese Legierung zwischen 675° und 650° , während nach den Abb. 110 und 114 die Grenze für 600° in Übereinstimmung mit Jitsuka und Gayler (Abb. 121) zwischen 49,64 und 48,64% Cu verläuft.

Die Legierung mit 47,40% Cu (vgl. Tabelle 50 und Abb. 115 bis 118).

Tabelle 50.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
47,40	—	47	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$.	—
(Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	47 D	120 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite mit γ -Entmischung, ähnlich Abb. 112.	—
	—	47 E	180 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite mit γ -Entmischung, genau wie Abb. 115.	—
	47,46	47 H	180 Min. bei 722° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Kristallite, die völlig entmischt sind. Kein ungelöst gebliebenes γ .	Abb. 115.
	47,48	47 G	360 Min. bei 700° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; gr. ehemalige Kristallite, die völlig entmischt sind, und ungelöst gebliebene γ -Kristalle.	Abb. 116.
	47,52	47 F	$5\frac{1}{2}$ Std. bei 675° geglüht und im Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 47 G, jedoch mehr ungelöst gebliebenes γ .	Abb. 117 und 118.
	47,26	47 C	8 Std. bei 650° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; keine Entmischung, ähnlich Abb. 112, jedoch mehr γ .	—

In der Abb. 115 ist das Feingefüge eines Probestückes, das nur wenige Grad oberhalb der Gleichgewichtskurve abgeschreckt war, wiedergegeben. Gegenüber der Abb. 112 ist hier der Grad der Entmischung bedeutend stärker; auch sind die γ -Kriställchen größer. Die Probe, deren Gefüge die Abb. 116 darstellt, ist 22° tiefer (700°) abgeschreckt worden. Man erkennt, daß auch in diesem Falle die ehemaligen β -Kristallite vollkommen entmischt sind, daß aber im Gegensatz zur Abb. 115 auch noch größere γ -Kristalle an den Korngrenzen und im

Korninneren vorhanden sind. Diese größeren Kristalle sind beim Glühen ungelöst geblieben. Die Menge dieser ungelöst gebliebenen γ -Kristalle nimmt bei weiter fallenden Glüh-temperaturen zu (vgl. Abb. 117, bei der die β -Grundmasse außerdem völlig entmischt ist). Um zu zeigen,

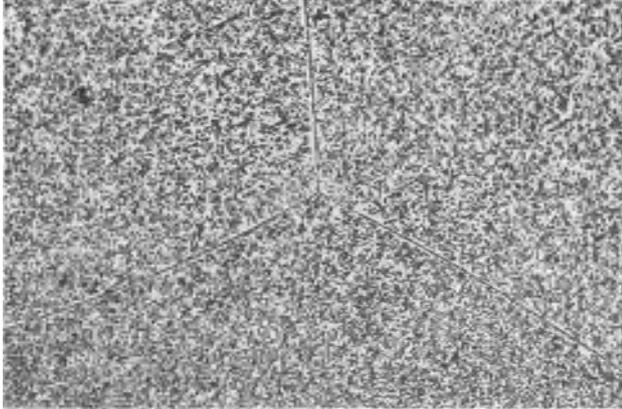


Abb. 115. 47,46% Cu. Bei 722° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

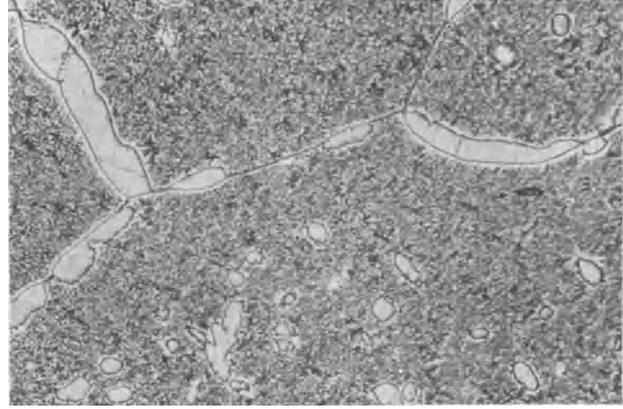


Abb. 116. 47,48% Cu. Bei 700° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

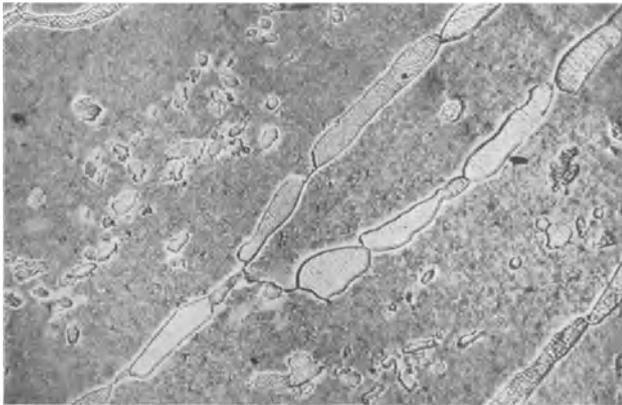


Abb. 117. 47,52% Cu. Bei 675° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

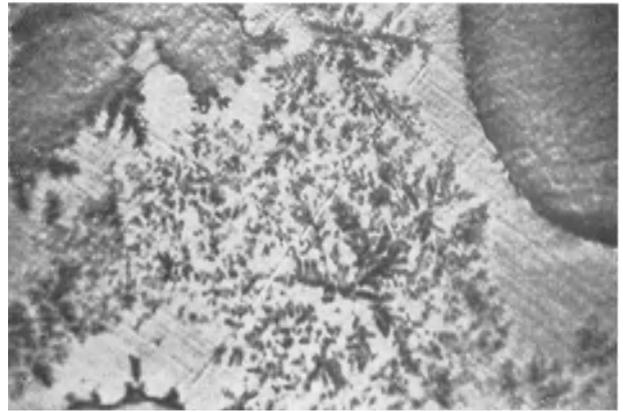


Abb. 118. 47,52% Cu. Bei 675° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

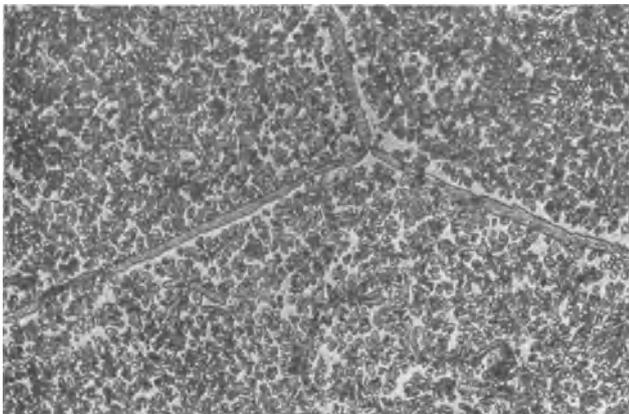


Abb. 119. 46,35% Cu. Bei 775° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 300$.

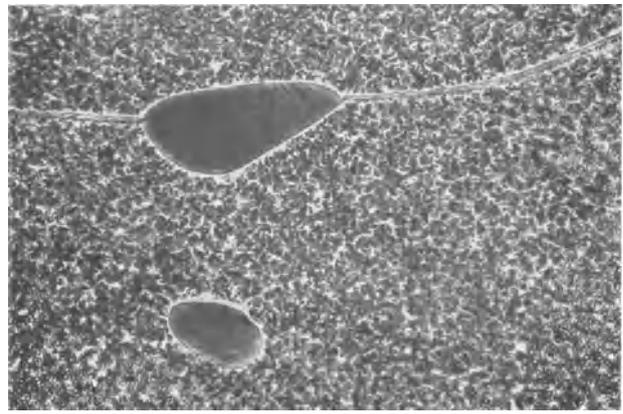


Abb. 120. 46,21% Cu. Bei 750° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 10$

wie feinkörnig die γ -Ausscheidung der Abb. 117 ist, ist in Abb. 118 ein Teil davon in 1000facher Vergrößerung wiedergegeben.

Die Legierung mit 46,39% Cu (vgl. Tabelle 51 und Abb. 119 und 120).

Tabelle 51.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
46,39 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	46	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$.	—
	—	46 D	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ähnlich Abb. 115.	—
	—	46 A	120 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ehemalige β -Polygone, die vollkommen entmischt sind. Entmischung grobkristallin. Ähnlich Abb. 119.	—
	46,35	46 G	120 Min. bei 775° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; die β -Kristallite sind völlig entmischt; kein ungelöst gebliebenes γ .	Abb. 119.
	46,21	46 B	180 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Polygone mit völliger, grober Entmischung und sehr wenigen ungelösten γ -Kristallen.	Abb. 120.
	46,30	46 F	180 Min. bei 725 bis 727° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ähnlich Abb. 116, jedoch mehr γ .	—
	—	46 C	360 Min. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ähnlich Abb. 117.	—

Nach den Abb. 119 ($v = 300!$) und 120 liegt die Gleichgewichtstemperatur des Überganges $\beta \rightleftharpoons \beta + \gamma$ zwischen 775° und 750°. Beim Abschrecken von diesen Temperaturen durchläuft das Probestück Temperaturgebiete, in denen die Diffusion im festen Zustande beträchtlich ist, so daß die im ersten Augenblick ausgeschiedenen kleinen γ -Kriställchen sich zu größeren zusammenballen können.

Die ungelöst gebliebenen γ -Kristalle sind jedoch noch einwandfrei von den durch Entmischung der β -Kristalle entstandenen zu unterscheiden.

Die Legierungen mit 45,27, 44,24 und 43,39% Cu (vgl. Tabelle 52).

Da bei diesen Legierungen die Abschrecktemperaturen naturgemäß noch höher liegen als bei der vorhergehenden Legierung, so sind die durch Entmischung ausgeschiedenen γ -Kristalle auch noch größer. Eine Erhöhung der Abschreckgeschwindigkeit hat keinen Einfluß mehr auf die Zahl und Größe der γ -Kristalle. Da das Feingefüge sich in nichts mehr von den Abb. 119 und 120 unterscheidet, so kann auf die Wiedergabe weiterer Mikrophotographien verzichtet werden. Einzelheiten gehen aus der Tabelle 52 hervor.

Tabelle 52.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärme- behandlung	nach der Wärme- behandlung	Be- zeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photo- graphie des Feingefüges
45,27 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	45	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$.	—
	—	45 F	5 Min. bei 850° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$ + schnell erstarrte Schmelze.	—
	—	45 D	30 Min. bei 830° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β -Polygone mit völliger, ziemlich grober Entmischung, kein ungelöst gebliebenes γ .	—
	—	45 I	60 Min. bei 820° im Rosenhain- Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 45 D.	—
	45,26	45 G	120 Min. bei 800° im Rosen- hain-Ofen geglüht und in Eis- wasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 45 D.	—
	45,32	45 H	60 Min. bei 800° geglüht und darauf 30 Min. bei 775° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt (Rosenhain-Ofen).	$\beta + \gamma$; β -Polygone, die völlig entmischt und von großen, un- gelöst gebliebenen γ -Kristallen umgeben sind.	—
	—	45 B	360 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ehemalige β -Kristallite mit vollkommener Entmischung und großen γ -Kri- stallen	—
44,24 (Regulus von der Aufnahme der Abkühlungs- kurve.)	—	44	Im Ofen erkaltet.	$\beta + \gamma$.	—
	—	44 C	15 Min. bei 840° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 45 F.	—
	—	44 B	30 Min. bei 830° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; grobe Entmischung, kein ungelöst gebliebenes γ	—
	—	44 A	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 44 B.	—
	—	44 D	60 Min. bei 800° im Rosenhain- Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 45 H.	—
43,39 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	43	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$(\gamma + \beta)$; keine ehemaligen β - Körner mehr.	—
	—	43 D	30 Min. bei 830° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$(\gamma + \beta)$; wie 44 B.	—
	43,78	43 C	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$(\gamma + \beta)$; wie 43 B, vgl. Abb. 136.	—
	43,58	43 B	120 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\gamma + \beta$; γ -Kristalle in β -Grund- masse, die entmischt ist.	Abb. 136.
	43,30	43 E	24 Std. bei 600° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\gamma + \beta$; γ -Kristalle in β -Grund- masse, keine Entmischung.	—

Die durch die Abschreckversuche ermittelten Zustandspunkte der Legierungen der $\beta(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve sind in Abb. 121 in das Temperatur-Konzentrationschaubild eingezeichnet, und zwar wurden für die Punkte, die für den Verlauf der Grenzkurve maßgebend sind, die Zusammensetzungen nach beendeter Wärmebehandlung berücksichtigt. Wenn also die durch Abschrecken

hervorgehobene Heterogenität und die Heterogenität des Gleichgewichtszustandes unterschieden werden, so weicht der Verlauf der Grenzkurve von den früher bestimmten Kurven von Shepherd und Jitsuka um ein Bedeutendes ab. Letztere sind nicht als Gleichgewichtskurven anzusehen, sondern als Grenzkurven, die nur für die ganz bestimmten Versuchsverhältnisse dieser Forscher gelten. Von 600° bis 500° stimmt die von uns ermittelte Kurve sehr gut mit den Kurven von Jitsuka und Gayler überein.

2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur.

Der Verlauf dieses Kurventeiles steht, wie Abb. 108 zeigt, noch nicht endgültig fest. Von den neueren Bestimmungen steht die Kurve von Saldau-Schmidt den Kurven von Gayler und Haughton-Griffiths gegenüber. Nach Saldau-Schmidt ist eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn (49,3% Cu) von 460° bis Zimmertemperatur homogen; die Verbindung soll sich beim Abkühlen durch die Reaktion $\beta + \gamma \rightarrow \beta'$ bilden (vgl. auch die Ausführungen auf S. 27f).

Um diese Verhältnisse klarzustellen, wurden die fraglichen Legierungen im homogenen β -Felde bei 800 bis 820° geglüht und schroff abgeschreckt. Nachdem durch die mikroskopische Prüfung bestätigt war, daß die Legierungen tatsächlich homogen waren, wurden die Proben darauf bei 400°, 325°, 280° und 200° angelassen. Beim Glühen bei 400°, 325° und 280° trat bei den Legierungen, deren Zusammensetzung in das $(\beta + \gamma)$ -Gebiet fällt, Entmischung ein, während die Glühung bei 200° selbst nach 15 Tagen noch keine Entmischung bewirkte, ganz analog dem Verhalten der $(\alpha + \beta)$ -Legierungen (Tabelle 47). Die Kurve konnte daher nur bis herunter zu etwa 300° verfolgt werden. Einzelheiten gehen aus der Tabelle 53 und der Abb. 108 hervor. Die Abb. 122 bis 127 geben einige Gefügebilder wieder.

Aus den Abb. 122 und 123 einerseits und 124 und 125 andererseits geht die Zunahme der Menge der γ -Kristallart mit abnehmendem Cu-Gehalt hervor. Die Löslichkeitszunahme von

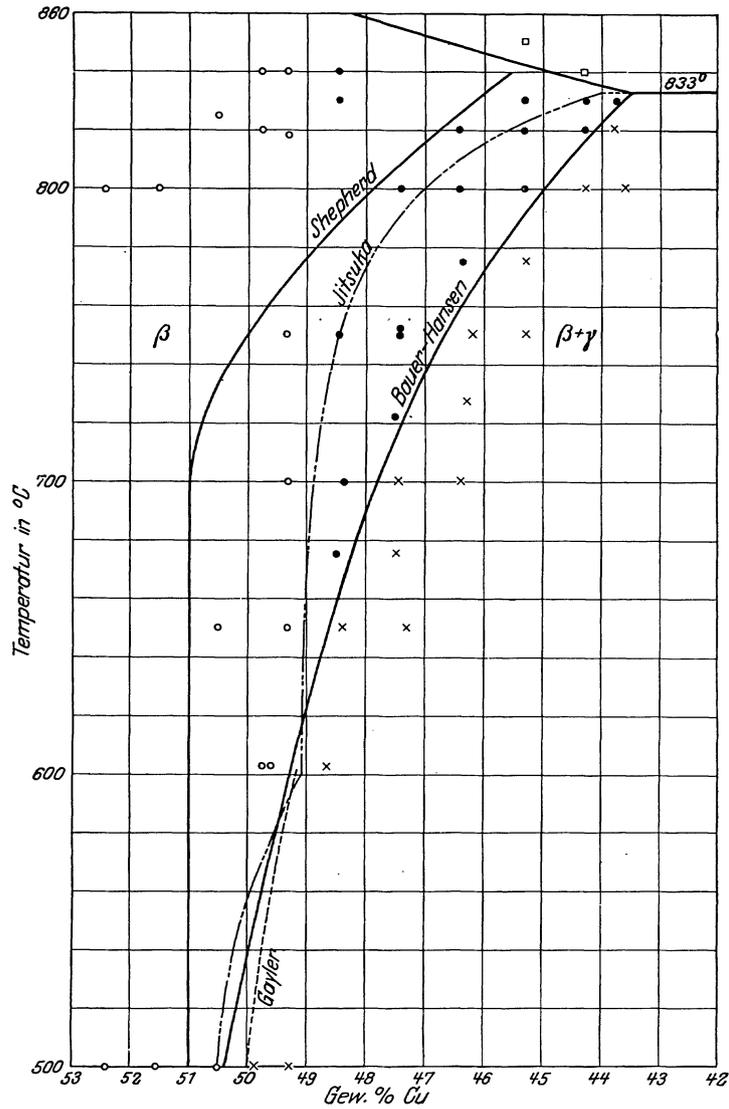


Abb. 121. Die $\beta(\beta + \gamma)$ -Gleichgewichtsgrenzkurve nach eigenen Versuchen im Vergleich zu den früher veröffentlichten Kurven.
 Zeichenerklärung: ● β -Kristallite mit γ -Entmischung. ○ homogenes β .
 × $\beta + \gamma$. □ teilweise flüssig.

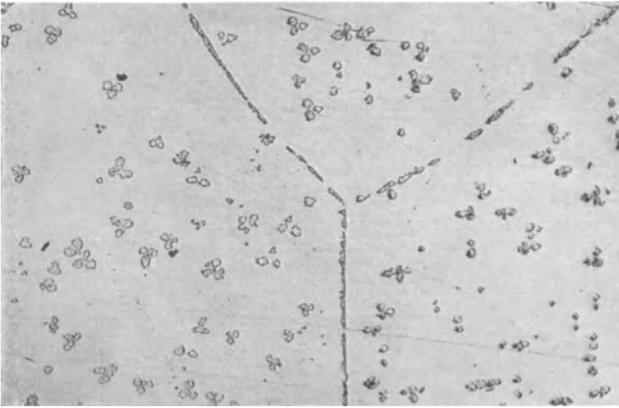


Abb. 122. 49,78% Cu. Bei 800° abgeschreckt und darauf 20 Std. bei 400° gegläht und abgeschreckt. $v = 100$.

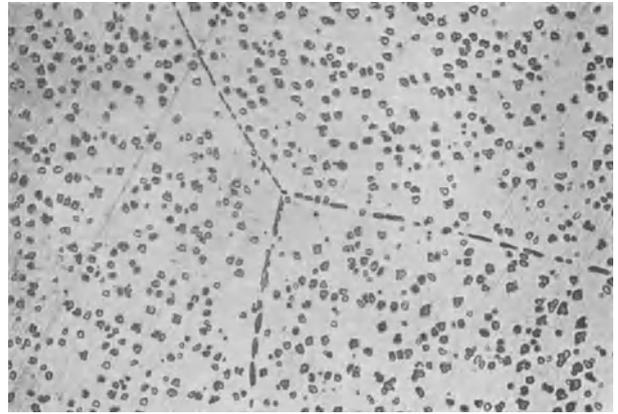


Abb. 123. 49,36% Cu. Behandlung wie bei Abb. 122. $v = 100$.

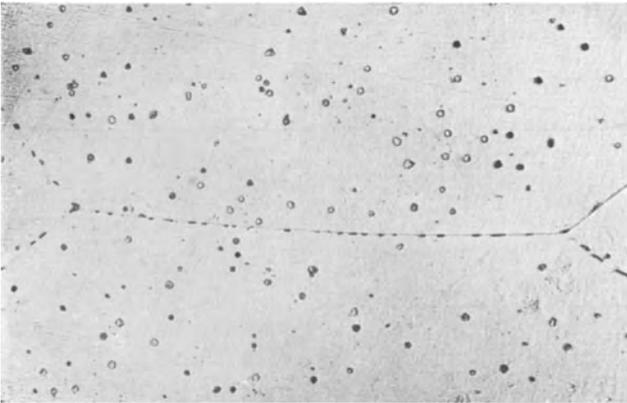


Abb. 124. 49,81% Cu. Bei 820° abgeschreckt und darauf 170 Std. bei 325° gegläht und abgeschreckt. $v = 100$.

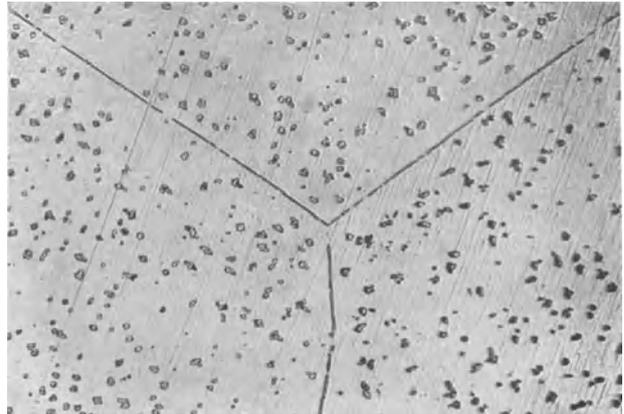


Abb. 125. 49,39% Cu. Behandlung wie bei Abb. 124. $v = 100$.

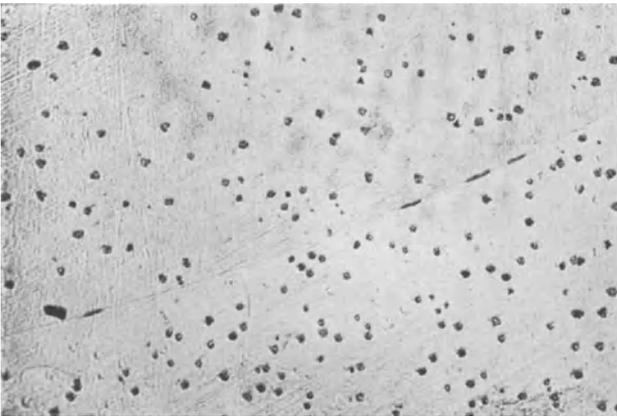


Abb. 126. 49,27% Cu. Bei 820° abgeschreckt und darauf 15 Tage bei 200° und 6 Tage bei 270–280° gegläht und abgeschreckt. $v = 100$.

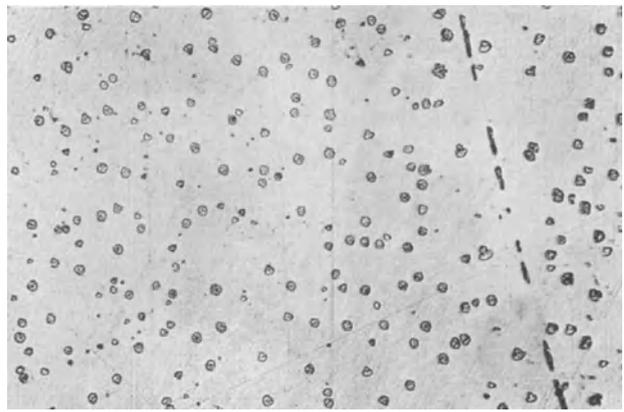


Abb. 127. 49,27% Cu. Behandlung wie bei Abb. 126 und darauf 3 Ta bei 300–310° gegläht und abgeschreckt. $v = 100$.

γ in β mit fallender Temperatur ist aus den Abb. 122 und 124 für die Legierung 495 und aus den Abb. 123, 125 und 126 für die Legierung 49 zu erkennen. Damit ist die von Haughton-Griffiths gefundene Löslichkeitszunahme mikroskopisch bestätigt worden. Die bei 310° abgeschreckte Legierung 495 O (Tabelle 53) enthielt nur sehr wenige γ -Kriställchen in den β -Kristalliten; sie liegt also in unmittelbarer Nähe der Grenze für diese Temperatur. Die Löslichkeitsabnahme mit steigender Temperatur konnte sehr gut dadurch verfolgt werden, daß die bei 270 bis 280° angelassenen Legierungen nacheinander bei 310°, 325° und 400° geglüht wurden (vgl. Abb. 126 und 127).

Tabelle 53.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
51,53	—	51 K	60 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 20 Std. bei 400° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β .	—
50,54	50,48	50 K		Nur β .	—
49,74	49,78	495 K		β -Kristallite mit γ -Einsprengungen	Abb. 122.
49,33	49,36	49 K		Wie 495 K.	Abb. 123.
50,54	—	50 L	90 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 170 Std. bei 325° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β .	—
49,74	49,81	495 L		β -Kristallite mit γ -Einsprengungen	Abb. 124.
49,33	49,39	49 L		Wie 495 L.	Abb. 125.
48,46	—	48 L 1		wie 495 L	—
49,33	—	49 L 1	Wie 49 L und darauf 43 Std. bei 400° geglüht und in Wasser abgeschreckt.	Wie 49 K.	—
51,53	—	51 M	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 15 Tage bei 200° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt	Nur β .	—
50,54	50,45	50 M		Nur β .	—
49,74	49,85	495 M		Nur β .	—
49,33	49,27	49 M		Nur β .	—
51,53	—	51 N	Wie 51 M, 50 M, 495 M, 49 M und darauf 6 Tage bei 270 bis 280° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β .	—
50,54	50,45	50 N		Nur β .	—
49,74	49,85	495 N		Nur β .	—
49,33	49,27	49 N		β -Kristallite mit γ -Einsprengungen.	Abb. 126.
51,53	—	51 O	Wie 51 N, 50 N, 495 N, 49 N und darauf 3 Tage bei 300 bis 310° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β .	—
50,54	50,45	50 O		Nur β .	—
49,74	49,85	495 O		β -Kristallite mit außerordentlich wenigen γ -Einsprengungen.	—
49,33	49,27	49 O		Wie 495 O, jedoch mehr γ .	Abb. 127.

Die Abweichung unserer Grenzkurve (Abb. 108) von den Kurven von Gayler und Haughton-Griffiths ist verhältnismäßig gering; zu der Kurve von Saldau-Schmidt steht sie jedoch im Gegensatz. Aus unseren Versuchen folgt also, daß eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn von 470 bis 300° bestimmt aus 2 Kristallarten besteht.

Würde unsere Kurve über ihren bis 300° angegebenen Verlauf hinaus geradlinig verlängert werden, so würde sie bei etwa 150° die Zusammensetzung CuZn erreichen, doch ist eine solche Annahme keineswegs zu rechtfertigen, zumal bei den anderen Sättigungsgrenzen unterhalb

300° keine Löslichkeitsänderungen mehr stattfinden. Auf jeden Fall gelingt es auf dem von uns eingeschlagenen Wege nicht, den Verlauf bis herab zu 200° zu verfolgen, da die Temperatur nicht ausreicht, um Entmischung hervorzurufen. Ebenso wenig würde ein wochen- oder monatelanges Glühen bei dieser Temperatur ein Inlösengehen von γ -Kristallen bewirken. Wir zeichneten daher den in Abb. 108 angegebenen Verlauf, obwohl die Kurve nur bis herab zu 280° verfolgt werden konnte.

d) Ergänzende Untersuchung über die Umwandlung im β -Mischkristall.

Die β -Umwandlung ist sehr eingehend untersucht worden (Abschnitt A, II, a). Die Gestalt der Eigenschafts-Temperaturkurven und der Temperatur-Konzentrationskurve sind dabei mehr-

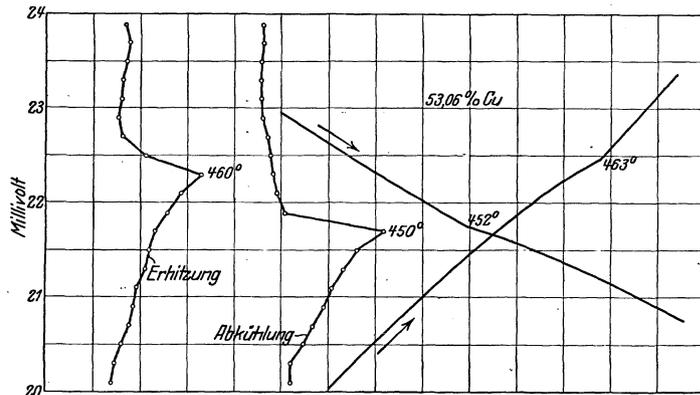


Abb. 128. Erhitzungs- und Abkühlungskurven im Temperaturbereich der β -Umwandlung einer Legierung mit 53,06% Cu.

fach von verschiedener Seite bestätigt worden. Wir glaubten daher von einer nochmaligen Überprüfung absehen zu können. Abgesehen von den verschiedenen Auffassungen über die bisher noch ungeklärte Natur der β -Umwandlung stehen nur noch die Ergebnisse von Jitsuka denen aller anderen Forscher gegenüber (vgl. die Ausführungen auf S. 56f.). Es war also zu untersuchen, ob die β -Umwandlung, wie Jitsuka annimmt, eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung

$\beta \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \beta''$ ist, oder nur eine einfache, wie allgemein angenommen wird.

Zu diesem Zweck wurden die Versuche von Jitsuka wiederholt. Die Umwandlung wurde durch Aufnahme von Zeit-Temperaturkurven und Zeitdifferenz-Temperaturkurven studiert.

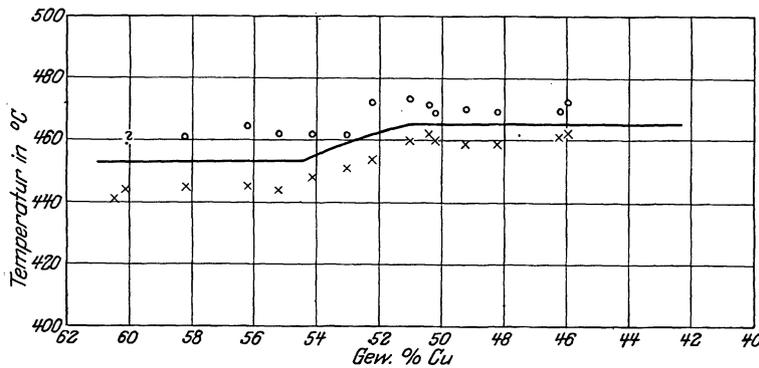


Abb. 129. Temperaturen der β -Umwandlung nach eigenen Versuchen.
o Erhitzung, x Abkühlung.

Langsam aus dem Schmelzfluß erstarrte Reguli von 250 g (Jitsuka verwendete Reguli von 25 g) wurden mit einem Bohrloch versehen, in welches ein ungeschütztes Silber-Konstantanthermoelement eingeführt wurde, derart, daß die Lötstelle sich in der Mitte des Stückes in direkter Verbindung mit der Probe befand. Die Reguli wurden mit einer Asbesthülle umgeben und im elektrischen

Ofen bis auf 500° erhitzt. Durch Probieren wurde die günstigste Abkühlungsgeschwindigkeit ermittelt, bei der die Knicke auf den Kurven am besten hervortreten mußten. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 25 Sekunden pro 1°, die Erhitzungsgeschwindigkeit etwa 10 Sekunden pro 1°. Bei keiner der in Tabelle 54 angeführten Legierungen konnte irgendeine Andeutung

für eine doppelte Umwandlung festgestellt werden, so daß angenommen werden muß, daß die Ergebnisse Jitsukas auf Versuchsfehler oder Fehlschlüsse zurückzuführen sind. Die Kurven hatten alle die in Abb. 128 wiedergegebene Gestalt. Daraus geht hervor, daß der Beginn und das Ende der Umwandlung bei dem herrschenden Wärmefluß um etwa 10° auseinander liegen. Des weiteren geht aus der Tabelle 54 und der Abb. 129 die gleiche Konzentrationsabhängigkeit der Umwandlungstemperatur hervor, die auch von früheren Autoren festgestellt wurde.

Tabelle 54*).

Gew.-% Cu	Beginn der Umwandlung beim Erkalten °C	Ende der Umwandlung beim Erhitzen °C	Gew.-% Cu	Beginn der Umwandlung beim Erkalten °C	Ende der Umwandlung beim Erhitzen °C
74,62	—	—	53,06	451	462
69,14	—	—	52,17	454	472
64,29	—	—	51,06	460	473
61,05	—	—	50,40	462	471
60,49	441	?	50,14	460	469
60,10	444	?	49,14	459	470
58,20	445	461	48,18	459	469
56,16	445	464	46,14	461	469
55,14	445	462	45,98	462	472
54,10	448	462			

e) Die Erstarrung der Schmelzen mit 36 bis 45% Kupfer (vgl. Abschnitt A, I, b, 6; S. 26).

Zur Klärung der Frage, ob die Peritektikale GH , die der Reaktion $\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$ entspricht, eine „wahre“ Peritektikale mit drei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen verschiedener Konzentration ist, wie von Jitsuka (s. Abb. 15) angenommen wird, oder ob die Konzentration der Schmelze mit derjenigen einer festen Phase (γ) identisch ist [Shepherd (Abb. 4), Tafel (Abb. 6), Parravano (Abb. 10), Imai (Abb. 14)], wurde die Erstarrung von Schmelzen mit 36 bis 45% Kupfer durch Aufnahme von Zeit-Temperaturkurven untersucht.

Schmelzen von 250 g wurden hergestellt und unter einer Boraxdecke im Ofen erkalten gelassen. In der Tabelle 55 sind die Zusammensetzungen der Schmelzen und die gefundenen thermischen Daten zusammengestellt.

Tabelle 55.

Gew.-% Cu		Temperaturen in °C			
Einwage	Analyse	des Beginns der Erstarrung	der peritektischen Reaktion $\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$	des Endes der Erstarrung	der Reaktion $\beta \rightarrow \beta + \gamma$
36,0	36,20	826	—	807	—
38,0	38,31	831	—	827	—
39,0	39,09	833	833	833	—
40,0	40,07	835	833	833	—
41,0	41,09	837	833	833	—
42,0	42,09	841	832	832	—
43,0	43,12	846	—	833	—
44,0	44,24	848	—	835	804
45,0	45,03	853	—	841	778

*) Die Reguli waren vor der thermischen Analyse durch folgende Wärmebehandlung ins Gleichgewicht gebracht: Glühen bei hohen Temperaturen mit nachfolgendem Abschrecken und darauf Wiederaanlassen bei 400°.

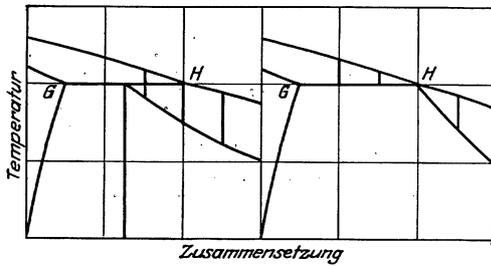


Abb. 130 a u. b. Darstellung einer peritektischen Reaktion.

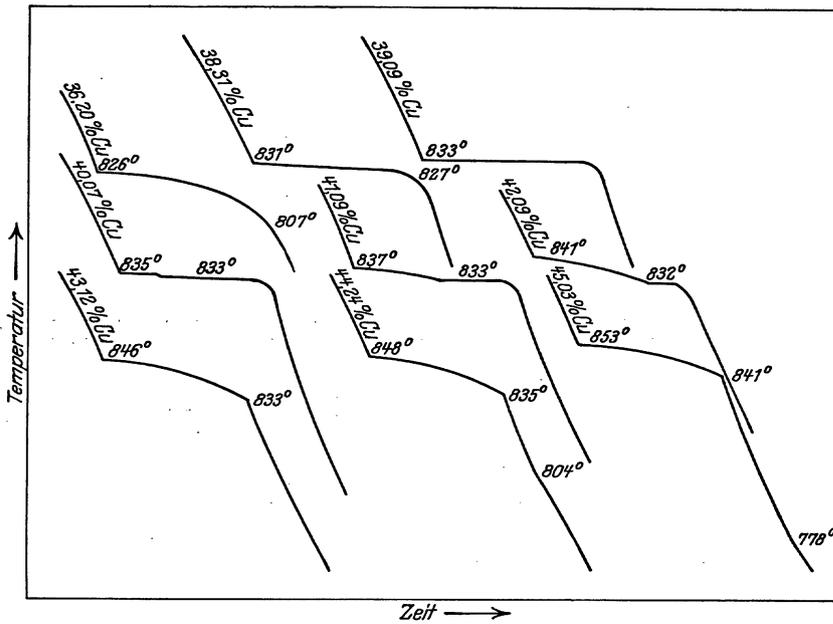


Abb. 131. Erstarrungskurven von Kupfer-Zinklegierungen mit 36–45% Cu.

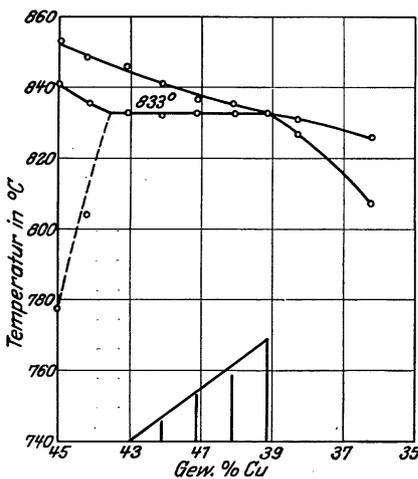


Abb. 132. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung von Kupfer-Zinklegierungen im Bereich von 36–45% Cu.

Wäre die Horizontale GH eine „wahre“ Peritektikale, so müßten alle Legierungen der fraglichen Zusammensetzung wie Abb. 130a andeutet in einem Intervall erstarren. Berühren sich dagegen liquidus- und solidus-Kurve in dem Punkte H (Abb. 130b), so nimmt das Erstarrungsintervall mit steigendem Cu-Gehalt zunächst ab und wächst über H hinaus wieder an. Aus unseren Erstarrungskurven (Abb. 131) geht deutlich hervor, daß hier

die letzteren Verhältnisse gelten. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit 36,20 und 38,31% Cu zeigen ein ausgesprochenes Intervall, die Legierung mit 39,09 erstarrt bei vollkommen konstanter Temperatur, und die Abkühlungskurven der kupferreicheren Legierungen weisen einen Knick, entsprechend der primären Ausscheidung von β -Kristallen, und einen Haltepunkt, entsprechend der peritektischen Reaktion, auf.

Die Haltezeit der peritektischen Reaktion, die bei der Legierung mit 39,09% Cu den größten Wert hat, wird bei der Legierung mit 43,12% Cu Null.

Nach den vorliegenden Ergebnissen (Abb. 132) nehmen wir den Punkt H mit 39,3% Cu (der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 entsprechend) und den Punkt G mit 43,5% Cu an; die peritektische Temperatur ist 833° .

Zur Feststellung der Umwandlung im γ -Mischkristall (vgl. Abschnitt A, II, b; S. 63) wurden von Legierungen mit 40, 38, 36, 34 und 32% Cu sorgfältige Abkühlungskurven (Zeit-Temperaturkurven und Zeitdifferenz-Temperaturkurven) aufgenommen. Es ergaben sich jedoch keine Andeutungen dafür, woraus hervorgeht, daß die Umwandlung im γ -Mischkristall bedeutend „schwächer“ ist als die β -Umwandlung, und daß sie thermisch nur durch die Differentialmethode festzustellen ist (Matsuda).

f) Die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve (vgl. Abschnitt A, I, b, 8; S. 28).

Zur Festlegung der $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve wurden Legierungen von 250 g mit 38 bis 43% Cu erschmolzen und durch Gießen in eine kalte Eisenkille Rundstäbe von 1,5 cm Durchmesser hergestellt. Das Feingefüge dieser Legierungen wurde nach verschiedenen Wärmebehandlungen geprüft. Die Herstellung einwandfreier Schlißflächen machte große Schwierigkeiten, da durch die Glühung bei hohen Temperaturen besonders bei längerer Glühdauer eine starke Vergrößerung des Kornes eintrat und das Probestück in kleinere Teile zerbröckelte. Die β -Kristallart diffundierte dabei häufig völlig aus dem Kristallgefüge heraus und setzte sich in den Spalten zwischen den großen γ -Kristalliten ab. In solchem Falle wurde jedoch das Probestück zur Festlegung der Grenze nicht verwendet.

In der Tabelle 56 sind die Zusammensetzungen, die Wärmebehandlungen und die Ergebnisse der mikroskopischen Beobachtung zusammengestellt. Nach der Wärmebehandlung wurden die Probestücke, deren Gefüge zur Festlegung der Grenze notwendig war, abermals analysiert (Cu-Bestimmung).

Aus der Tabelle 56 und der Abb. 133 geht in guter Übereinstimmung mit Matsuda und Jitsuka (Abb. 22) hervor, daß die Legierung mit 41% Cu bei Temperaturen von 800° bis herunter zu Raumtemperatur aus homogenen γ -Kristalliten besteht. Damit dürfte die Annahme, daß die Sättigungsgrenze bei der Zusammensetzung der Verbindung Cu_2Zn_3 (= 39,3% Cu) verläuft, endgültig widerlegt sein. Eine Legierung mit 41,55% Cu ist bei 800° heterogen (Abb. 134); mit weiter steigendem Cu-Gehalt nimmt die Menge der β -Kristallart bei dieser Temperatur deutlich zu (Abb. 135 und 136). Mit diesem Ergebnis ist der von Jitsuka für Temperaturen oberhalb 700° angegebene Verlauf widerlegt, während damit in völliger Übereinstimmung die Ergebnisse der Untersuchung über die Peritektikale GH (vgl. D, III, e) sind. Aus den Abb. 135 und 137 geht hervor, daß die Menge der β -Kristallart einer Legierung mit ca. 42,20% Cu mit fallender Temperatur abnimmt; bei 600° besteht dieselbe Legierung nur aus γ -Kristalliten (Abb. 138). Wurde das bei 600° abgeschreckte Probestück dieser Legierung (Abb. 138) nachträglich bei 400° angelassen, so schied sich die β -Kristallart in sehr feiner Verteilung aus den γ -Kristalliten aus (Abb. 139). Denselben Entmischungsvorgang machte eine Legierung mit 41,35% Cu durch, die von 700° langsam auf Raumtemperatur abgekühlt worden war (Abb. 140). Die Menge der kleinen β -Kriställchen ist in

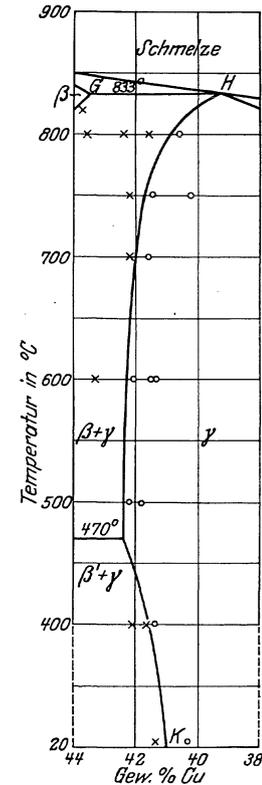


Abb. 133. Die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve nach eigenen Versuchen. \odot homogenes Gefüge. \times heterogenes Gefüge.

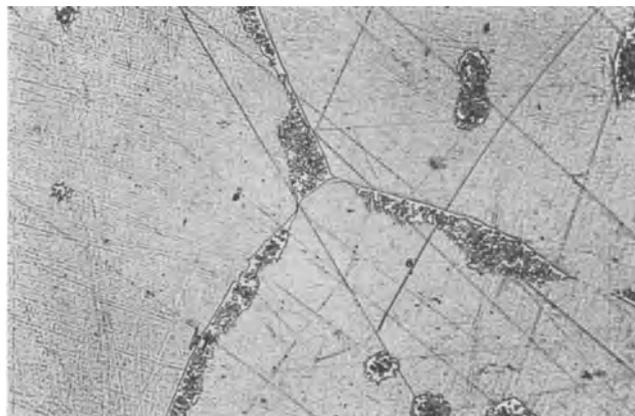


Abb. 134. 41,55% Cu. Bei 800° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

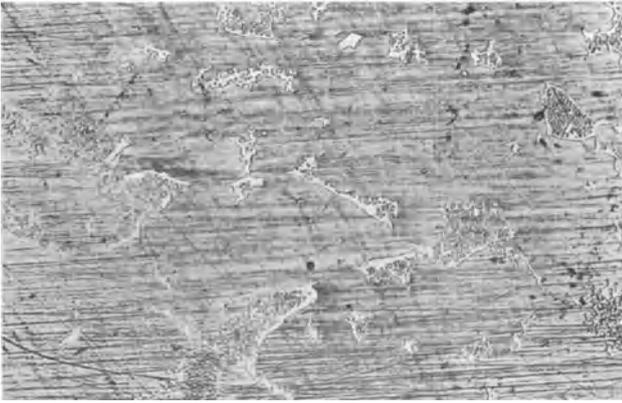


Abb. 135. 42,39% Cu. Bei 800° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

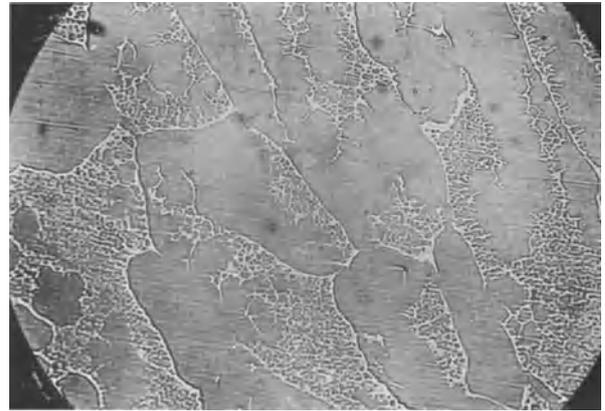


Abb. 136. 43,58% Cu. Bei 800° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

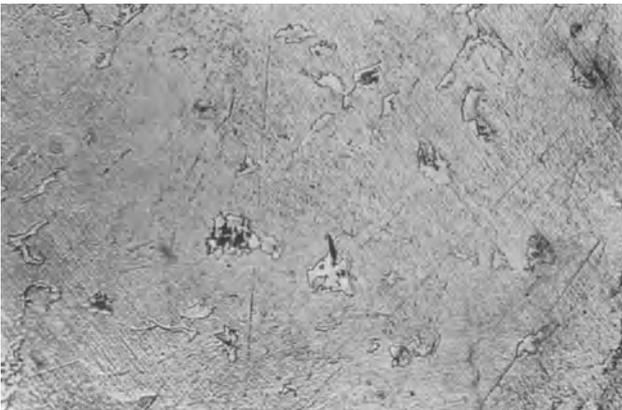


Abb. 137. 42,19% Cu. Bei 750° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

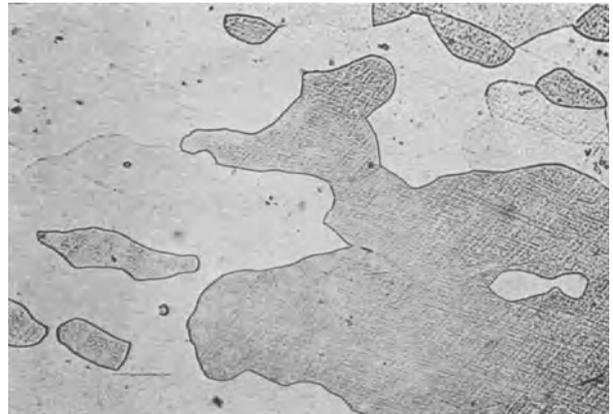


Abb. 138. 42,11% Cu. Bei 600° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

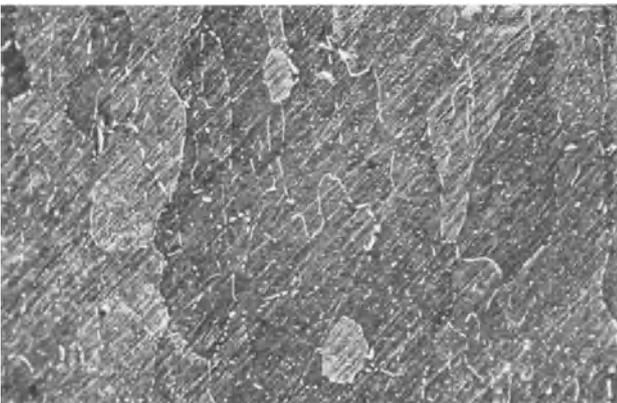


Abb. 139. 42,11% Cu. Bei 600° in Eiswasser abgeschreckt und darauf 24 Std. bei 370–400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

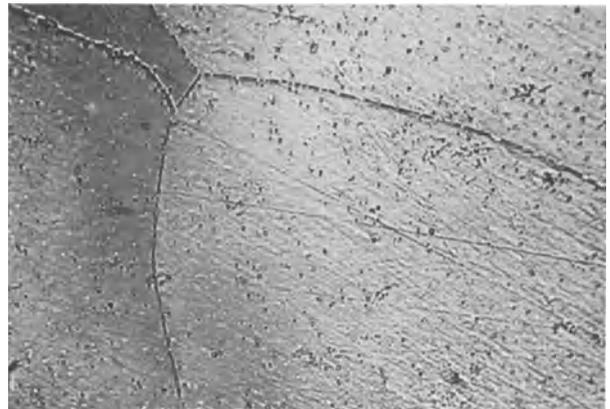


Abb. 140. 41,35% Cu. Von 700° langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. $v = 300$.

Tabelle 56.

Zusammensetzung, Wärmebehandlung und Feingefüge der Legierungen mit 38—43% Cu.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
38,26 (Unterer Teil des Stabes.)	—	38	Unbehandelt.	Nur γ .	—
	—	38 A	1 Std. bei 750° geglüht und in eine Kältemischung von — 14° abgeschreckt.	Nur γ .	—
	—	38 B	1 Std. bei 750° geglüht und langsam im Ofen erkaltet.	Nur γ .	—
39,12 (Unterer Teil des Stabes.)	—	39	Unbehandelt.	Nur γ .	—
	—	39 A	Wie 38 A.	Nur γ .	—
	—	39 B	Wie 38 A.	Nur γ .	—
40,58 (Unterer Teil des Stabes.)	—	40	Unbehandelt.	Nur γ .	—
	40,17	40 F	1 Std. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ .	—
	40,17	40 G	2 Std. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ .	—
	—	40 H	4 Std. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ .	—
	—	40 E	24 Std. bei 600° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ .	—
	40,34	40 A	6 Std. bei 700° geglüht und innerhalb eines Tages auf Raumtemperatur abgekühlt.	Nur γ .	—
	41,60 (Unterer Teil des Stabes.)	—	41	Unbehandelt.	γ -Kristallite mit äußerst geringen Einlagerungen von β .
41,54		41 F	3 Std. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	γ -Kristallite mit entmischtem β an den Korngrenzen und in der Mitte der Körner.	—
41,50		41 G	Wie 40 G.	Nur γ .	—
41,40		41 H	Wie 40 H.	Nur γ .	—
41,44		41 E	Wie 40 E.	Nur γ .	—
—		41 H ₁	Wie 40 H und darauf 6 Std. bei 500° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ .	—
—		41 E ₁	Wie 40 E und darauf 24 Std. bei 370 bis 400° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ .	—
41,35		41 A	Wie 40 A.	Große γ -Kristallite mit winzigen runden, durch Entmischung entstandenen β -Kriställchen.	Abb. 140.
41,57 (Unterer Teil des Stabes)	—	415	Unbehandelt.	$\gamma + \beta$.	—
	41,55	415 F	Wie 41 F.	Wie 41 F	Abb. 134.
	41,63	415 G	4 Std. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	γ und äußerst wenig β .	—

Tabelle 56 (Fortsetzung).

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
	41,69	415 H	Wie 40 H.	Nur γ .	
	41,53	415 E	Wie 40 E.	Nur γ .	
	41,80	415 H ₁	Wie 41 H ₁ .	Nur γ .	
	(41,53)	415 E ₁	Wie 41 E ₁ .	γ und äußerst wenig β .	
41,89 (Unterer Teil des Stabes.)	—	42	Unbehandelt.	$\gamma + \beta$.	
	42,39	42 F	Wie 41 F.	$\gamma + \beta$.	Abb. 135.
	42,19	42 G	Wie 41 G.	$\gamma + \beta$, weniger β als 42 F.	Abb. 137.
	42,18	42 H	Wie 40 H.	$\gamma + \beta$, weniger β als 42 G.	
	42,11	42 E	Wie 40 E.	Nur γ .	Abb. 138.
	42,21	42 H ₁	Wie 41 H ₁ .	Nur γ .	
	(42,11)	42 E ₁	Wie 41 E ₁ .	γ mit kleineren Einsprengungen von β .	Abb. 139.
43,39 (Unterer Teil des Stabes.)	—	43	Unbehandelt.	$\gamma + \beta$	
	43,78	43 C	1 Std. bei 820° gegläht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\gamma + \beta$, wie 43 B.	
	43,58	43 B	2 Std. bei 800° gegläht und in Eiswasser abgeschreckt.	γ -Kristalle in β -Grundmasse, hat sich während der Abschreckung entmischt.	Abb. 136.
	43,30	43 E	Wie 40 E.	$\gamma + \beta$, β nicht entmischt.	

diesem Falle sehr gering, so daß die Sättigungsgrenze bei gewöhnlicher Temperatur bei etwa 41,0% Cu liegen wird. Aus den Abb. 139 und 140 folgt also, daß bei Temperaturen unterhalb 500° eine Änderung der Löslichkeit von β in γ eintritt. Da die Löslichkeitsänderungen von α in β und von γ in β offenbar mit der β -Umwandlung in Zusammenhang stehen (Abb. 18 und 108), so erscheint es gerechtfertigt, auch diese Löslichkeitsänderung auf die β -Umwandlung zurückzuführen. Wir zeichneten daher den in Abb. 133 angegebenen Verlauf.

Auf eine Löslichkeitsänderung unterhalb 500° ist auch von Matsuda hingewiesen worden. Er bestimmte die Übergangstemperatur homogen \rightleftharpoons heterogen einer Legierung mit 41,37% Cu zu 420° bis 400°, was in guter Übereinstimmung mit dem vorliegenden Ergebnis ist.

Über die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche zur Bestimmung der $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve kann man folgendes zusammenfassend sagen. Sie erbrachten den Beweis, daß erstens die Sättigungsgrenze bei 400° des an Kupfer gesättigten γ -Mischkristalls weder bei 39,3 (= Cu₂Zn₃), noch bei 40,0% Cu anzunehmen ist, sondern in guter Übereinstimmung mit Matsuda und Jitsuka bei 41,5% Cu liegt, zweitens in Übereinstimmung mit Matsuda und im Gegensatz zu Jitsuka (Abb. 22) oberhalb 500° mit steigender Temperatur eine Abnahme der Löslichkeit von β in γ stattfindet, drittens unterhalb 500° ebenfalls eine Löslichkeitsabnahme von β in γ auftritt, die höchstwahrscheinlich auf die β -Umwandlung bei 470° zurückzuführen ist.

g) Die Erstarrung und Umwandlung der Kupfer-Zinklegierungen mit 33 bis 0% Kupfer.

Wie aus den Abschnitten 10 bis 18 der Zusammenfassung der früheren Versuchsergebnisse hervorgeht (s. S. 29ff.), sind in dem Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Legierungen mit 33 bis 0% Cu noch eine ganze Anzahl von Einzelheiten quantitativer Natur zu klären.

Da die meisten dieser Einzelfragen nicht durch die Untersuchung einzelner Legierungen zu beantworten sind, so wurde der ganze Teil des Zustandsschaubildes von 33 bis 0% Cu thermisch und mikroskopisch untersucht.

1. Thermische Untersuchung.

Die Abkühlungskurven (Zeit-Temperaturkurven) wurden während der Erstarrung der Schmelzen im Ofen aufgenommen*). In der Tabelle 57 sind die thermischen Daten für die Erstarrung der Legierungen zusammengestellt. Die Reaktionen im festen Zustande wurden besonders untersucht (s. u.).

In der zweiten Spalte der Tabelle 57 sind in den meisten Fällen zwei Analysenwerte angegeben. Der erstgenannte Wert gilt für die Zusammensetzung des oberen, der zweite für die Zusammensetzung des unteren Drittels des 250 g schweren Regulus. Man erkennt, daß das untere Drittel durchweg kupferreicher ist, daß aber die Differenz in den meisten Fällen unter 0,5% Cu bleibt. Nur bei einigen ($\epsilon + \eta$)-Legierungen kommen infolge der Ausseigerung der ϵ -Kristalle etwas größere Unterschiede vor; bei den Legierungen, die nur einen Analysenwert haben, wurden die Späne aus dem ganzen Querschnitt entnommen. Diese Werte entsprechen der Einwage gut.

Tabelle 57. Thermische Daten für die Erstarrung der Legierungen mit 32—0% Cu.

Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Temperaturen in °C				
Ein- wage	Analyse a) oben b) unten	des Beginns der Erstarrung	des Endes der Erstarrung	der peritektischen Reaktion $\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$	der peritektischen Reaktion $\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \epsilon$	der peritektischen Reaktion $\epsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$
32,0	32,20	805	ca. 730	—	—	—
31,0	31,12	794	ca. 705	—	—	—
30,5	30,53	796	700	—	—	—
30,0	30,04	789	695	695	—	—
29,0	a) 28,66 b) 29,08	786	695	695	—	—
28,0	a) 27,45 b) 27,96	781	695	695	—	—
27,0	a) 26,64 b) 27,06	772	695	695	—	—
26,0	a) 25,83 b) 26,04	765	ca. 667*	695	—	—
25,0	a) 24,76 b) 25,13	756	ca. 640*	697	—	—
24,0	a) 23,75 b) 23,98	746	ca. 610*	693	—	—
23,0	a) 22,76 b) 22,95	736	592	695	592	—
22,0	a) 21,68 b) 22,09	726	594	695	594	—
21,5	—	720	593	694	593	—
21,0	a) 20,48 b) 21,29	714	ca. 587*	695	592	—

*) Einzelheiten siehe unter D, II, a und b, S. 84f.

Tabelle 57 (Fortsetzung).

Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Temperaturen in °C				
Ein- wage	Analyse a) oben b) unten	des Beginns der Erstarrung	des Endes der Erstarrung	der peritektischen Reaktion $\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$	der peritektischen Reaktion $\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \varepsilon$	der peritektischen Reaktion $\varepsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$
20,0	a) 19,66 b) 20,29	701	ca. 575*	695	594	—
19,0	—	692	ca. 565*	—	594	—
18,0	a) 17,84 b) 18,12	681	(560)	—	594	—
16,0	a) 15,79 b) 16,07	654	(505)	—	591	—
15,0	a) 14,82 b) 15,11	642	?	—	594	—
14,0	a) 13,71 b) 14,06	630	(450)	—	592	—
13,0	a) 12,47 b) 13,18	615	423	—	594	423
12,0	a) 11,80 b) 12,13	599	424	—	594	424
11,0	a) 10,62 b) 11,37	585	425	—	—	425
9,0	8,98	562	424	—	—	424
7,0	7,09	531	423	—	—	423
5,0	5,01	502	423	—	—	423
3,0	3,06	458	423	—	—	423
2,5	2,39	442,5	424	—	—	424
2,0	2,10	426	422,5	—	—	—
1,5	1,63	422,5	ca. 420	—	—	—
1,0	a) 0,93 b) 1,05	422	ca. 419	—	—	—

Das Ende der Erstarrung ließ sich nach den Abkühlungskurven nur bei den Legierungen einwandfrei bestimmen, bei denen die Erstarrung mit einer peritektischen Reaktion beendet ist. In den anderen Fällen wiesen die Abkühlungskurven keinen deutlichen ausgezeichneten Punkt auf, der dem Ende der

Tabelle 58.

Konzentration des Punktes	Gew.-% Cu	Konzentration des Punktes	Gew.-% Cu
L	30,0	Q	11,5
M	27,0	U	12,5
N	19,5	V	2,0
O	23,5	W	1,5
P	?		

Erstarrung entsprochen hätte.

Die in Klammern eingeschlossenen Werte sind der Arbeit von Jitsuka entnommen (vgl. Tabelle 25), während die mit einem Stern versehenen Temperaturen aus der Beobachtung des Feingefüges abgeschreckter Proben hervorgehen (s. w. u.). Die Tem-

peraturen der drei peritektischen Reaktionen sind nach Tabelle 57 mit 695°, 594° und 423° anzunehmen.

Die in Tabelle 57 zusammengestellten Daten sind in den Abb. 141, 142 und 143 zeichnerisch ausgewertet. Danach ergeben sich die folgenden weiteren Einzelheiten (Tabelle 58).

Die Konzentration des peritektischen Punktes *M* konnte einwandfrei aus den Haltezeiten der peritektischen Reaktion bei 695° ermittelt werden (Abb. 141). Sie steht in guter Übereinstimmung mit den von Tafel und Parravano ermittelten Konzentrationen (Tabelle 18). Die Bestimmung des peritektischen Punktes *P* der Reaktion $\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \varepsilon$ gelang dagegen nicht mit Hilfe der Haltezeiten, da diese Reaktion immer erst nach einer Unterkühlung eintrat. Es wurden daher die Schmelzen wiederholt, wobei unter sonst gleichen Abkühlungsbedingungen so lange gerührt wurde, bis die Schmelze nahezu erstarrt war. Die Unterkühlung wurde zwar dadurch fast ganz aufgehoben, doch konnten wir auch auf diesem Wege nicht zu einem sicheren Ergebnis gelangen. Der Punkt *P* wurde deshalb durch Gefügebeobachtung von abgeschreckten Probe­stücken bestimmt (s. w. u.). Der peritektische Punkt *V* der Reaktion $\varepsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$ wurde mit 2,0% Cu angenommen (vgl. Tabelle 26). Wie Abb. 142 zeigt, ließ sich bis 2,5% Cu eine Zunahme der Haltezeiten verfolgen. Eine Abnahme der Haltezeiten bei kupferärmeren Schmelzen konnte jedoch nicht genau festgestellt werden, da diese Schmelzen in schmalen, haltepunktartigen Intervallen erstarren. Abb. 143 stellt den fraglichen Teil der Abb. 142 in vergrößertem Maßstabe dar.

Der eutektoide Zerfall der δ -Kristallart war Gegenstand einer besonderen Untersuchung. Tabelle 59 gibt die gefundenen thermischen Daten wieder. Aus den bei der Abkühlung der Legierungen aus dem Schmelzfluß erhaltenen Werten (3. Spalte) folgt, daß die dystektische Temperatur bei den Schmelzen von 30 bis 26% Cu etwa 10° tiefer liegt als bei den Legierungen mit 25 bis 22% Cu. Diese Erscheinung, daß die eutektoide Zerfallstemperatur zu beiden Seiten des dystektischen Punktes eine verschiedene ist, ist seit langem bei den Cu-Sn-Legierungen bekannt und scheint darauf zurückzuführen sein, daß eine der beiden Kristallarten des Eutektoids von vorherrschendem Einfluß auf die

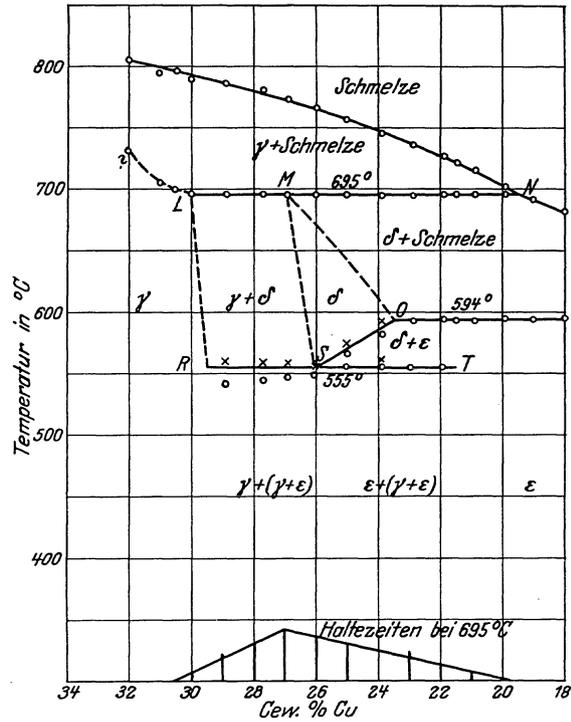


Abb. 141. Thermische Daten für die Legierungen mit 32–18% Cu.

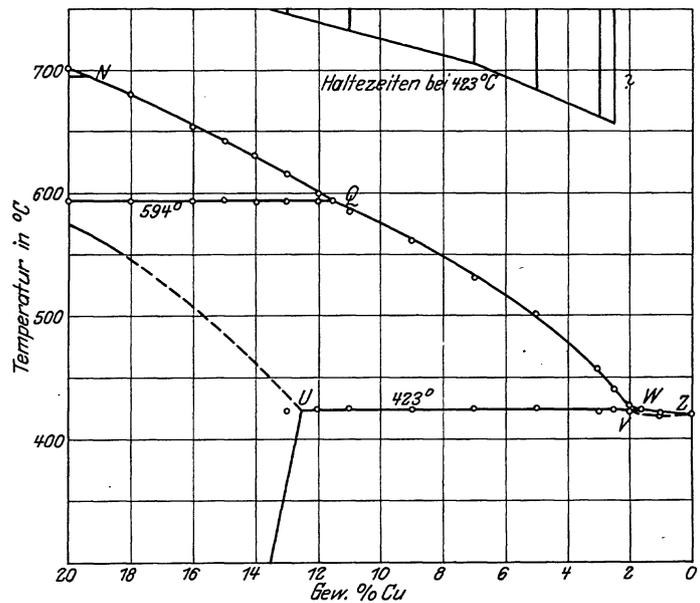


Abb. 142. Thermische Daten für die Legierungen mit 20–0% Cu.

Zerfallsreaktion ist (Impfwirkung). Im vorliegenden Falle tritt die Unterkühlung nur auf, wenn die ε -Kristallart oberhalb des

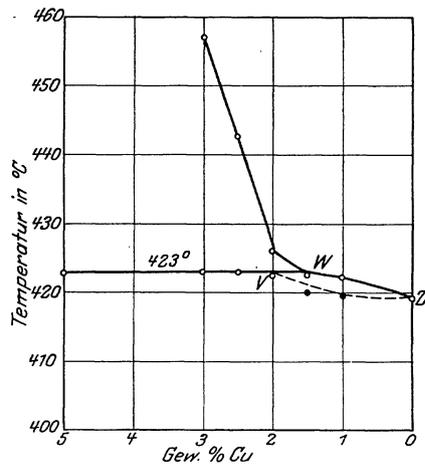


Abb. 143. Thermische Daten für die Legierungen mit 5-0% Cu.

Dystektikums nicht vorhanden ist. Um diese Verhältnisse näher kennenzulernen, wurden Erhitzungskurven aufgenommen. Die Zahlen der Spalte 4 lassen erkennen, daß die umgekehrte Reaktion, die Bildung der δ -Kristallart aus den Kristallarten γ und ε , zu beiden Seiten des dystektischen Punktes bei praktisch derselben Temperatur vor sich geht. Vor dem abermaligen Abkühlen*) wurden die Reguli etwa 4 Stunden bei 590° bis 620° geglüht, doch hatte diese Wärmebehandlung — wie zu erwarten war — keinen Einfluß auf die Zerfallstemperatur des δ -Mischkristalls (Spalte 5). Die mehrfach wiederholten Abkühlungskurven wiesen oft erhebliche Unterkühlungen auf; die in Spalte 5 angegebenen Werte sind die Temperaturen, auf die das Thermoelement nach der Unterkühlung wieder anstieg. Die dystektische Reaktion wurde auch mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen untersucht. Aus der in Abb. 144 dargestellten Widerstands-

Temperaturkurve einer Legierung mit 26% Cu geht hervor, daß sich während des diskontinuierlichen Anwachsens des Widerstandes die Bildung von δ aus γ und ε zeitlich verfolgen

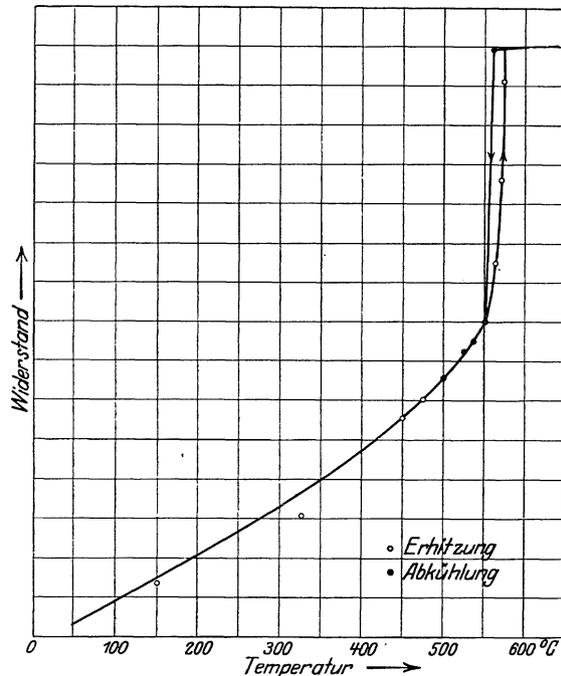


Abb. 144. Widerstands-Temperaturkurve einer Legierung mit 26% Cu.

läßt, während sich der Zerfall des δ -Mischkristalls augenblicklich (zwischen 560 und 550°) vollzieht. Aus den zahlreichen Beobachtungen des δ -Zerfalles nehmen wir als dystektische Temperatur 555° an (vgl. Tabelle 21).

Das Glühen oberhalb der Zerfallstemperatur hatte auch den Zweck, die beiden Endpunkte R und T der Dystektikalen zu bestimmen. Während beispielsweise die Abkühlungskurve der Legierung mit 30% Cu nach vierstündigem Glühen bei 590° noch einen schwachen thermischen Effekt bei 542° aufwies, war nach achtzehnstündigem Glühen eine solche Verzögerung nicht mehr wahrzunehmen. Durch das Glühen war demnach die δ -Kristallart völlig in Lösung gegangen, so daß ein thermischer Effekt nicht mehr auftreten konnte. Der Punkt R ist danach bei 29,5% Cu anzunehmen. Der dystektische Punkt S ließ sich einwandfrei aus den Haltezeiten bestimmen. Er liegt in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen (Tabelle 22) bei 26%

Cu. Der Endpunkt T der Dystektikalen liegt nach Tabelle 59 bei etwa 21,5% Cu. Diese Konzentration deckt sich mit dem Ergebnis von Jitsuka. (Tabelle 22). Im übrigen konnten,

*) Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug im Mittel 10 Sekunden pro 1°.

Tabelle 59.

Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Temperaturen der dystektischen Reaktion $\delta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$			Temperaturen der Reaktion $\delta \rightleftharpoons \delta + \epsilon$	
Ein- wage	Analyse a) oben b) unten	bei dem Abkühlen aus dem Schmelz- fluß ° C	nach vorherigem Glühen Erhitzung ° C	nach vorherigem Glühen Abkühlung ° C	Erhitzung ° C	Abkühlung ° C
31,0	31,12	—	—	—	—	—
30,5	30,53	—	—	—	—	—
30,0	30,04	549	—	—	—	—
29,0	a) 28,26	542	559	537	—	—
	b) 29,06	—	—	—	—	—
28,0	a) 27,45	547	559	545	—	—
	b) 27,96	—	—	—	—	—
27,0	a) 26,64	548	558	546	—	—
	b) 27,06	—	—	—	—	—
26,0	a) 25,83	547	556	548	—	—
	b) 26,04	—	—	—	—	—
25,0	a) 24,76	555	559	555	575	565
	b) 25,13	—	—	—	—	—
24,0	a) 23,75	556	561	555	592	571
	b) 23,98	—	—	—	—	—
23,0	a) 22,76	556	?	556	—	—
	b) 22,95	—	—	—	—	—
22,0	a) 21,68	555	?	554	—	—
	b) 22,09	—	—	—	—	—
21,0	a) 20,48	—	—	—	—	—
	b) 21,29	—	—	—	—	—
20,0	a) 19,66	—	—	—	—	—
	b) 20,29	—	—	—	—	—

wie weiter unten gezeigt werden wird, die genannten Konzentrationen der Punkte *R*, *S* und *T* auch mikroskopisch bestätigt werden.

In Zusammenhang mit den Versuchen über die dystektische Reaktion wurden auch die Löslichkeits- (bzw. Entmischungs-) Kurven *MS* und *OS* des δ -Mischkristalls thermisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß der Entmischungsvorgang $\delta \rightleftharpoons \delta + \gamma$ (Kurve *MS*) mit den vorhandenen Legierungen thermisch nicht festzustellen war, da diese Kurve sehr steil zwischen 26 und 27% Cu verläuft. Nach dem Schaubild von Jitsuka (Abb. 15), der diesen Entmischungsvorgang thermisch festgestellt haben will (Tabelle 21), wären Verzögerungen auf den Abkühlungskurven zu erwarten gewesen*). Die Existenz der Entmischungskurve *OS* ($\delta \rightleftharpoons (\delta + \epsilon)$) tut sich durch deutliche Knicke auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven kund. In den Spalten 6 und 7 der Tabelle 59 sind die beim Erhitzen und Abkühlen gefundenen Temperaturen wiedergegeben.

Wie in Tabelle 24 angegeben ist, glaubte Jitsuka in den Legierungen mit 30 bis 20% Cu bei Temperaturen unterhalb des Eutektoids eine neue Umwandlung von unbekannter Natur festgestellt zu haben. Eingehende thermische und elektrische Untersuchungen (vgl. Abb. 144) haben mit Sicherheit ergeben, daß diese Umwandlung nicht existiert**).

*) Näheres über die Kurve *MS* bei der mikroskopischen Untersuchung.

**) Dasselbe folgt auch aus zwei von Imai angegebenen Widerstands-Temperaturkurven von Legierungen mit 25 und 23% Cu.

2. Mikroskopische Untersuchung.

Zur Untersuchung des Feingefüges der Legierungen bei verschiedenen Temperaturen wurden gegossene Rundstäbe von 15 mm Durchmesser und 150 mm Länge verwendet, da sich das Gleichgewicht bei kleinem Korn ungleich schneller einstellt als bei den grobkörnigen Reguli, die langsam erstarrt waren. Die Zusammensetzung der Legierungen ist in Tabelle 60 angegeben.

Tabelle 60.

Bezeichnung	Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Zusammensetzung in Gew.-% Cu	
	Einwage	Analyse		Einwage	Analyse
33	33,0	33,17	25	25,0	25,00
32	32,0	32,23	24	24,0	24,00
315	31,5	31,66	23	23,0	22,94
31	31,0	31,23	22	22,0	22,12
30	30,0	30,11	21	21,0	20,88
29	29,0	29,37	20	20,0	19,99
28	28,0	28,18	14	14,0	14,15
27	27,0	26,99	13	13,0	13,02
26	26,0	26,10	12	12,0	12,01

Von den wärmebehandelten Legierungen, deren Zustandspunkte für den Verlauf einer Grenzkurve maßgebend waren, wurde nochmals der Kupfergehalt bestimmt. An Hand der Abb. 145

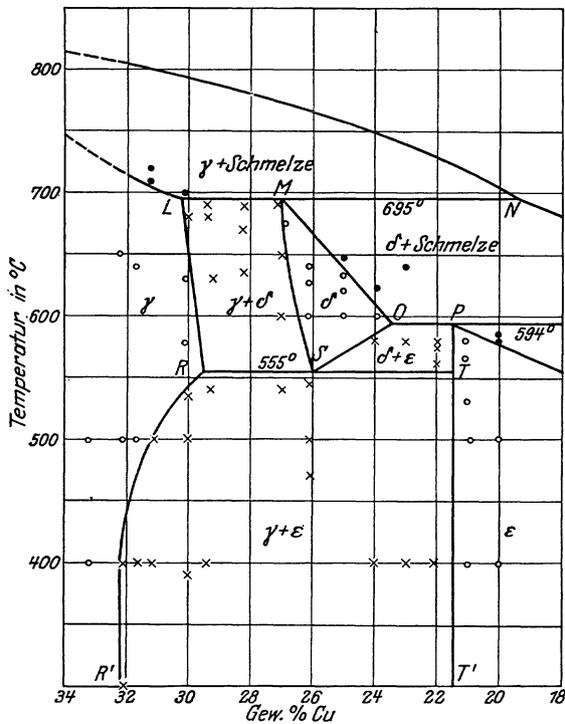


Abb. 145. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 34 bis 18% Cu nach eigenen Untersuchungen. Zeichenerklärung: \circ homogenes Gefüge, \times heterogenes Gefüge, \bullet teilweise flüssig.

geglüht (homogenisiert) und schroff abgeschreckt. Wurden die Proben darauf bei 500°, 400° bzw. 300° angelassen, so trat schon nach sehr kurzer Zeit die Entmischung (Gleich-

und der Photographien des Feingefüges (Abbildung 146 bis 168) ist über die Phasenänderungen der Legierungen mit 33 bis 20% Cu folgendes zu sagen.

Abb. 146 gibt das Feingefüge einer Legierung mit 30,1% Cu im gegossenen Zustande wieder. Man sieht große γ -Kristalle, die von kristallographisch orientierten ϵ -Nadeln durchsetzt sind. Diese ϵ -Nadeln sind zweifellos durch Entmischung im festen Zustande entstanden. Daraus folgt, daß die Löslichkeit von ϵ in γ mit fallender Temperatur abnimmt (Kurve RR' in Abb. 145). Durch schroffes Abschrecken von hinreichend hohen Temperaturen kann diese Entmischung verhindert werden (Abb. 147), während sie durch Abschrecken von Temperaturen kurz oberhalb der Grenzkurve nicht auszuschalten ist (Abbildung 148). Bei schwacher Vergrößerung erscheint das in Abb. 148 dargestellte Gefüge homogen, da die Entmischungsnadeln sehr klein sind. Zur Festlegung der Kurve RR' wurden Legierungen mit 33 bis 30% Cu bei hinreichend hohen Temperaturen im γ -Gebiet

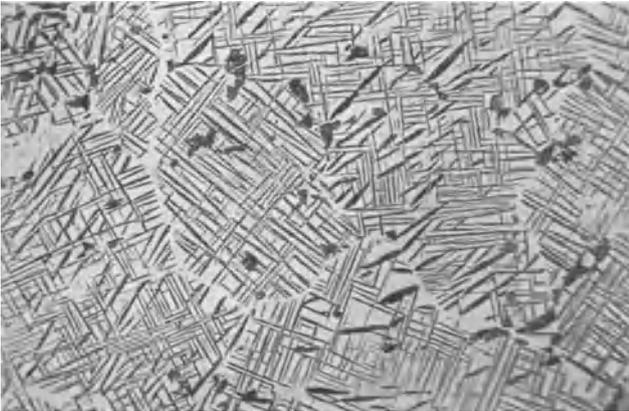


Abb. 146. 30,11% Cu. Gegossen. $v = 200$.

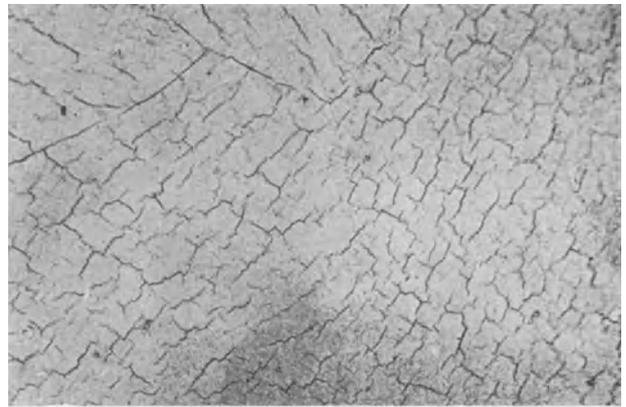


Abb. 147. 30,02% Cu. 2 Std. bei 630° geglüht und in Kältemischung von -15° abgeschreckt. $v = 200$.

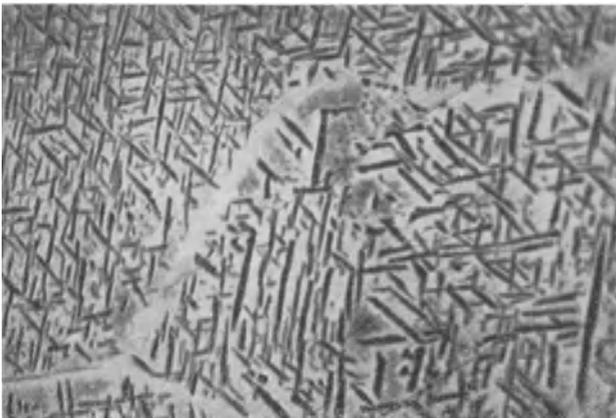


Abb. 148. 30,05% Cu. 17 Std. bei 570° geglüht und in Kältemischung von -13° abgeschreckt. $v = 1000$.



Abb. 149. 30,05% Cu. Behandlung wie bei Abb. 148 und darauf 20 Std. bei 390° geglüht und abgeschreckt. $v = 200$.

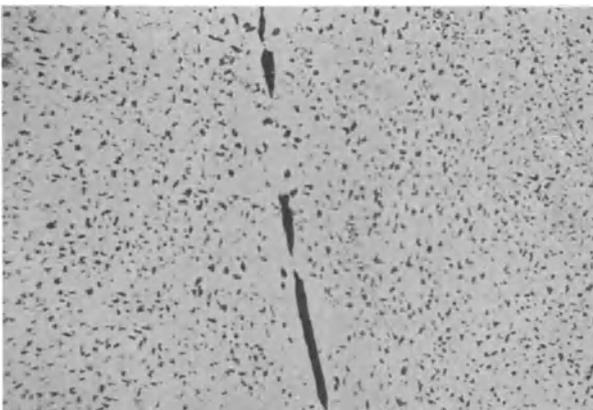


Abb. 150. 31,23% Cu. Behandlung wie bei Abb. 147 und darauf 20 Std. bei 390° geglüht und abgeschreckt. $v = 200$.

Bauer-Hansen.



Abb. 151. 31,66% Cu. 2 Std. bei 640° geglüht und abgeschreckt und darauf 4 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 200$.

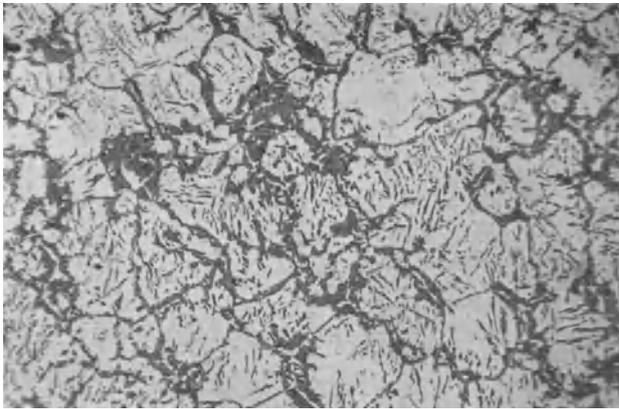


Abb. 152. 29,37% Cu. Gegossen. $v = 100$.

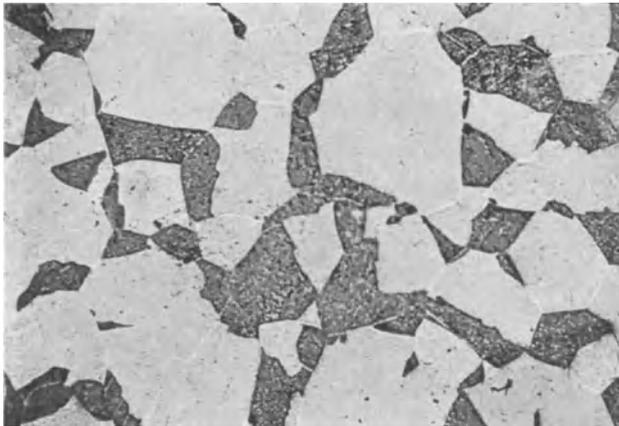


Abb. 153. 29,20% Cu. 2 Std. bei 630° geglüht und in Kältemischung von -7° abgeschreckt. $v = 100$.



Abb. 154. 28,18% Cu. 2 Std. bei 635° geglüht und in Kältemischung von -8° abgeschreckt. $v = 100$.

gewichtszustand) ein. Die Abb. 149 bis 151 geben einige charakteristische Gefügebilder von derartig wärmebehandelten Legierungen wieder, aus denen die Mengenabnahme der ϵ -Kristallart mit steigendem Kupfergehalt hervorgeht. Die Sättigungsgrenze des an Zink gesättigten γ -Mischkristalls nimmt von etwa 29,5% bei 555° auf etwa 32,0 bis 32,5% Cu bei 400° ab. Unterhalb 400° ändert sich die Löslichkeit wahrscheinlich nicht mehr, da in den Legierungen nahe der Grenze durch Anlassen bei 300° und nachfolgendes langsames Erkalten eine sichtbare Zunahme der ausgeschiedenen ϵ -Kristalle nicht wahrzunehmen ist. Aus unseren Versuchen folgt, daß die von Westgren-Phragmén auf Grund von Röntgenuntersuchungen angenommene Verbindung Cu_4Zn_3 mit 30,18% Cu (vgl. B, III, e; S. 79) nicht existieren kann, da eine Legierung dieser Zusammensetzung (Abbildung 149) aus zwei Kristallarten besteht. Die von verschiedenen Forschern angenommene Verbindung CuZn_2 mit 32,72% Cu (vgl. B, III, d; S. 79) fällt in das homogene γ -Gebiet.

Die nach der Kurve RR' im γ -Mischkristall auftretende ϵ -Entmischung macht sich auch in den kupferärmeren Legierungen bemerkbar. Das in Abb. 152 wiedergegebene Feingefüge zeigt entmischte γ -Kristalle und $(\gamma + \epsilon)$ -Eutektoid.

Die Ausdehnung des $(\gamma + \delta)$ -Gebietes $LMSR$ wird in den älteren Zustandsschaubildern sehr verschieden angegeben. Mikroskopische Untersuchungen sind nur von Shepherd und Jitsuka angestellt worden. Beide Forscher bemerken jedoch, daß eine genaue Bestimmung dieses Gebietes unmöglich ist, da sich die γ - und δ -Kristalle durch Ätzen

nicht voneinander unterscheiden lassen. Diese Schwierigkeit trat bei unseren Versuchen jedoch nicht auf; es gelang vielmehr, das $(\gamma + \delta)$ -Zustandsfeld eindeutig zu umgrenzen und damit die Ergebnisse der thermischen Bestimmungen (Abb. 141) zu bestätigen. Die Abb. 153 bis 155 geben die beiden Kristallarten in wechselnden Mengenverhältnissen wieder.

Da der eutektoide Zerfall des δ -Mischkristalls außerordentlich schnell vor sich geht, so muß, wenn man die δ -Kristallart erhalten will, in Kältemischung abgeschreckt werden. Alle oberhalb der Dystektikalen RST abgeschreckten Probestücke zersprangen beim Abschrecken unter lautem Knall in viele kleine Teile, da der eutektoide Zerfall, der trotz schroffen Abschreckens an einigen Stellen doch eintritt, mit Volumenvergrößerung verbunden ist. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Dichtebestimmungen von M. Oknow⁶⁸⁾ (1915), der bei einer Legierung mit 28% Cu eine Volumenzunahme von etwa 0,4% feststellte. Bei weniger schroffem Abschrecken trat in beiden Kristallarten Entmischung ein: Die γ -Kristalle entmischen sich unter Ausscheidung von ε -Kristallen längs der Kurve RR' und die δ -Kristalle unter Ausscheidung von γ -Kristallen längs MS (Abb. 156). Die $\delta \rightarrow (\delta + \gamma)$ -Entmischung längs MS ist besonders gut in Abb. 157 zu sehen. Nach Shepherd (Abb. 4) und Jitsuka (Abb. 15) liegen die Punkte L und M der peritektischen Horizontalen LMN sehr nahe beieinander. Demgegenüber steht das Feingefüge der Abbildung 154 und 155, die zwei Kristallarten enthalten, und zwar enthält das Feingefüge der bei 600° abgeschreckten Legierung mit 27,07% Cu

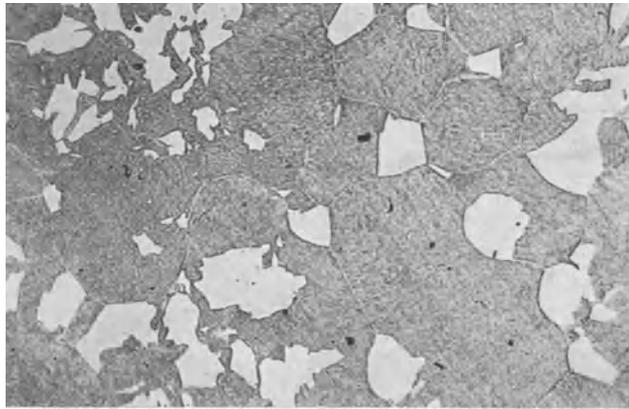


Abb. 155. 27,07% Cu. 2 Std. bei 600° geglüht und in Kältemischung von -14° abgeschreckt. $v = 100$.

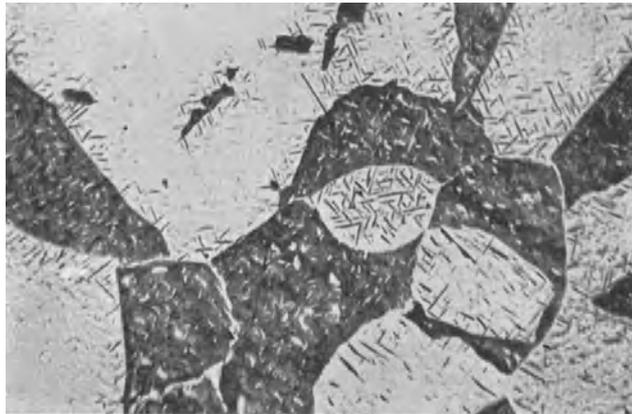


Abb. 156. 29,27% Cu. $\frac{1}{2}$ Std. bei 680° geglüht und in Kältemischung von -15° abgeschreckt. $v = 300$.

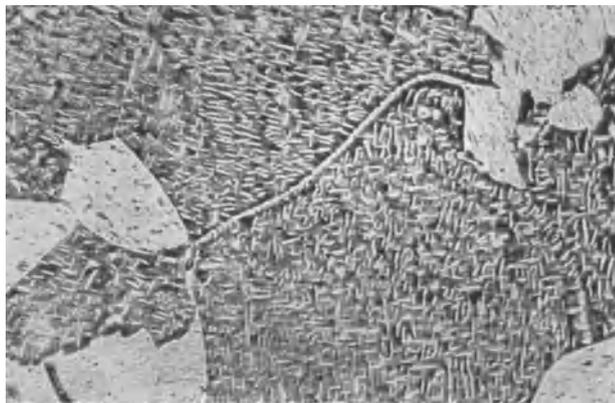


Abb. 157. 28,18% Cu. 2 Std. bei 690° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt. $v = 300$.

(Abb. 155) noch wesentliche Mengen der γ -Kristallart. Die bei 690° abgeschreckten Proben der Legierungen mit 29,28 und 27% Cu wiesen keine Anzeichen von beginnender Schmelzung auf, was gegen den von Jitsuka angegebenen Verlauf der solidus-Kurve MO ist (Abb. 15). Der Punkt M liegt also mit großer Sicherheit bei etwa 27,0% Cu.

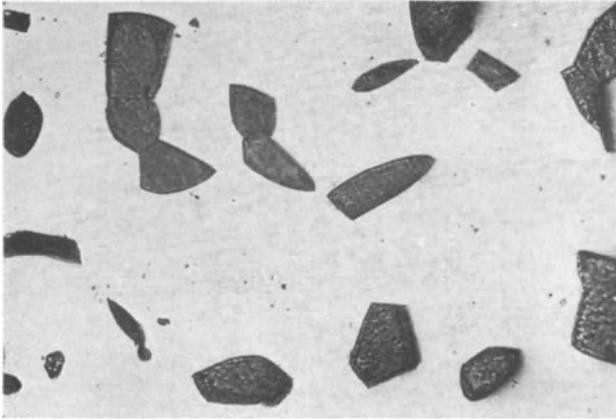


Abb. 158. 29,37% Cu. Behandlung wie bei Abb. 156 und darauf 53 Std. bei 530 bis 540° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

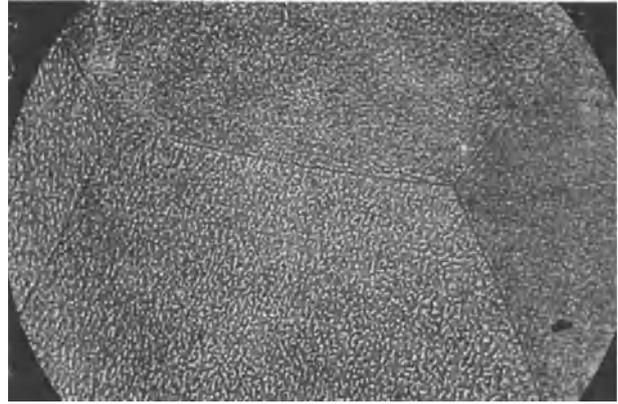


Abb. 159. 26,23% Cu. 2 Std. bei 640° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt (tief geätzt). $v = 100$.

Wurden die im $(\gamma + \delta)$ -Felde abgeschreckten Legierungen nachträglich bei Temperaturen unterhalb der dystektischen Reaktion geglüht, so wurde das Gefüge in kurzer Zeit vollkommen verändert. Aus dem in Abb. 156 wiedergegebenen Gefüge entstand durch Glühen bei 400° die in Abb. 158 dargestellte Struktur $(\gamma + \epsilon)$.

Das reine δ -Gefüge der Legierungen des δ -Gebietes MOS kann ebenfalls nur durch schnelles Abschrecken erhalten werden. (Abb. 159, tief geätzt). Beim Abschrecken von unzureichend

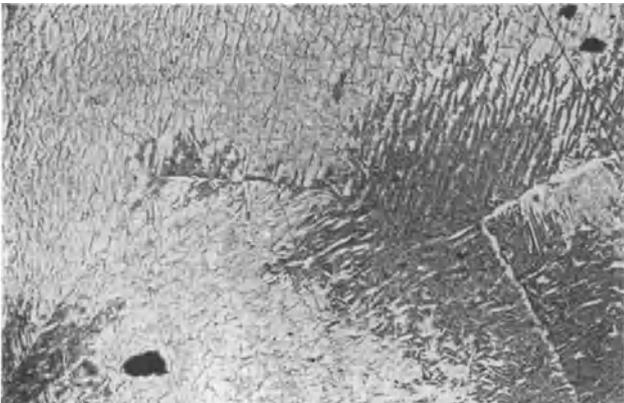


Abb. 160. 24,80% Cu. 2 Std. bei 620° geglüht und in Kältemischung von -8° abgeschreckt. $v = 200$.

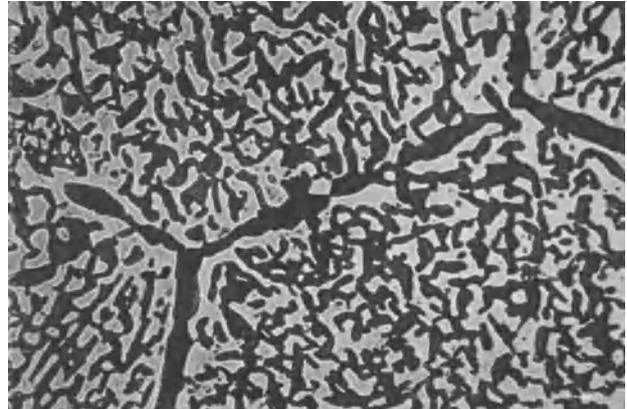


Abb. 161. 26,23% Cu. Behandlung wie bei Abb. 159 und darauf 19 St bei 470° geglüht. $v = 100$.

hohen Temperaturen aus dem δ -Felde ist der eutektoide Zerfall nicht ganz zu verhindern. Wie Abb. 160 zeigt, beginnt der Zerfall an den Korngrenzen der δ -Polygone. Diese Abbildung gibt die δ -Kristallart in ihrer für sie typischen schuppigen, perlmutterartig glänzenden Ausbildung wieder.

Beim Anlassen des in Abb. 159 dargestellten Gefüges tritt der Zerfall der δ -Kristallite ein, und bei hinreichend langem Glühen ballen sich die γ - und ϵ -Teilchen zu groben Kristallen zu-

sammen (Abb. 161). Im gegossenen Zustande ist das $(\gamma + \varepsilon)$ -Eutektoid lamellar ausgebildet (Abb. 162*).

Die Abb. 163 und 164 geben das Feingefüge von zwei im $(\delta + \varepsilon)$ -Gebiet abgeschreckten Legierungen wieder. Da die Abschrecktemperatur nur 25 bis 30° oberhalb der Dystektikalen

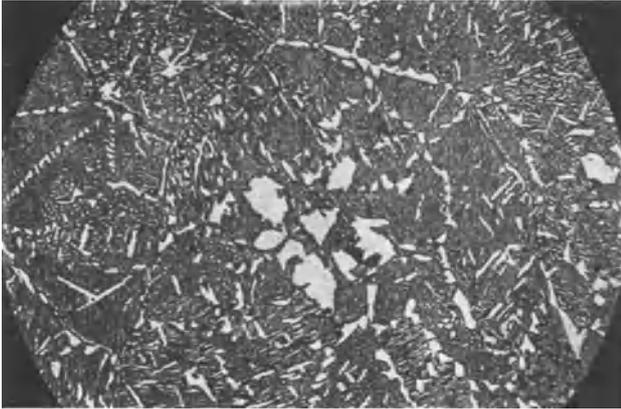


Abb. 162. 26,10% Cu. Gegossen. $v = 300$.



Abb. 163. 24,04% Cu. $2\frac{1}{2}$ Std. bei 580° geglüht und in Kältemischung von -13° abgeschreckt. $v = 100$.

RST liegt, so war in keinem Fall trotz Anwendung von Kältemischungen der δ -Zerfall zu verhindern. In Abb. 163 sieht man wenige ε -Kristalle in einer lamellar zerfallenen Grundmasse von „ehemaliger“ δ -Kristallart (diese Legierung liegt nahe der Kurve *OS*). Abb. 164 zeigt überwiegende Mengen der ε -Kristallart mit feinkörnig zerfallenen „ehemaligen“ δ -Kristallen (diese Legierung liegt nahe der Kurve *PT*).

Interessant ist Abb. 165. Diese Legierung wurde bei einer Temperatur oberhalb der Peri-



Abb. 164. 21,95% Cu. 2 Std. bei 475–480° geglüht und bei 475° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

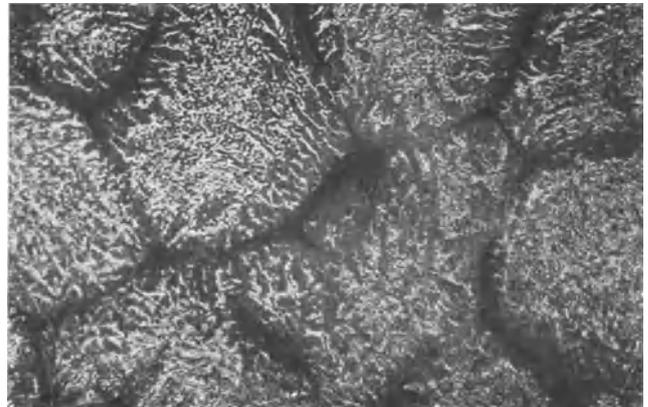


Abb. 165. 22,94% Cu. 5 Min. bei 640° geglüht und in Wasser abgeschreckt. $v = 300$.

tektikalen *OPQ* im Gebiet des Halbflüssigen ($\delta +$ Schmelze) abgeschreckt. Man erkennt große „ehemalige“ δ -Kristallite, die von schnell erstarrten Flüssigkeitsresten (beim Schleifen herausgerissen) umgeben sind. Die an den Rändern der großen Kristallite vorhandenen dunklen

*) Dieses Gefüge enthält noch etwas primär ausgeschiedenes γ , da das Gußgefüge nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht.

ε -Kristalle rühren von der peritektischen Reaktion $\delta + \text{Schmelze} \rightarrow \varepsilon$ her, die trotz des schnellen Durchschreitens der Reaktionstemperatur beim Abschrecken noch eintreten konnte. Die Mitte der Kristallite ist darauf eutektoidisch zerfallen. Diese Abbildung gibt einen Begriff von der Schnelligkeit, mit der Reaktionen in metallischen Systemen eintreten können.

Wurde das in Abb. 164 dargestellte Gefüge bei Temperaturen unterhalb des eutektoiden Zerfalles gegläht, so trat das in Abb. 166 dargestellte Gefüge auf [$\varepsilon + \text{Eutektoid}(\gamma + \varepsilon)$].

Die Bestimmung der Grenzkurve TT' bis herunter zu 300° geschah ganz analog derjenigen der Kurve RR' (s. o.). Dabei ergab sich, daß innerhalb der untersuchten Legierungen eine Löslichkeitsänderung von γ in ε nicht nachzuweisen war, da bei 300° , 400° und 500° eine Ausscheidung nicht eintrat. Auch bei den Legierungen, die langsam im Ofen erkaltet waren, treten keine wahrnehmbaren Gefügeveränderungen auf. Die Sättigungsgrenze verläuft von 594° bis Raumtemperatur bei etwa 21,5% Cu (vgl. Tabelle 22).

Wie auf S. 125 ausgeführt wurde, gelang die Bestimmung der Lage des peritektischen Punktes P der Peritektikalen OPQ auf thermischem Wege nicht. Es war daher notwendig, den Punkt P durch mikroskopische Beobachtungen festzulegen. Nachdem die Konzentration des Punktes T bekannt war, blieben zwei Möglichkeiten für die Konzentration des Punktes P . Entweder war P nach Jitsuka bei 21,5% Cu oder nach Tafel, Parravano und Shepherd bei 17 bis 19% Cu anzunehmen. Durch die Abb. 167 und 168 wird der Beweis erbracht, daß P bei 21,5% Cu liegt (s. die Zustandspunkte dieser Legierungen in Abb. 145).

Zur Bestimmung der $\varepsilon(\varepsilon + \eta)$ -Grenzkurve (vgl. Abschnitt A, I, b, 17; S. 34) wurden drei Stäbe mit 14,15, 13,02 und 12,01% Cu gegossen*). Nach dem Glühen und Abschrecken bei 400° bestanden die ersten beiden Legierungen nur aus ε -Kristallen, die letztere aus einem Gemenge von ε - und η -Kristallen. Ein Anlassen bei 300° der bei 400° abgeschreckten Legierungen mit 13 und 14% Cu hatte in der ersteren Legierung eine Ausscheidung von η -Kristallen aus der homogenen ε -Grundmasse zur Folge. Unterhalb 300° tritt, wie aus langsam auf Raumtemperatur erkalteten Probestücken hervorging, keine weitere Löslichkeitsänderung ein. Die Sättigungskonzentration bei gewöhnlicher Temperatur ist daher bei etwa 13,5% Cu anzunehmen.

Das Feingefüge der 14proz. Legierung im gegossenen Zustande zeigt zonige ε -Dendriten (Abb. 169). Die Abb. 170 und 171 geben das Gefüge von 2 Legierungen des $(\varepsilon + \eta)$ -Gebietes nach verschiedener Ätzung wieder**).

Die $\eta(\varepsilon + \eta)$ -Grenzkurve VV' wurde eingehend von Haughton-Bingham (Abb. 13) untersucht, so daß sich eine Wiederholung der Bestimmung erübrigte.

Im Zusammenhang mit der Besprechung der zinkreichen Legierungen ist auf eine eigenartige Erscheinung hinzuweisen, die in diesen Legierungen auftritt. Nach dem langsamen Erkalten der Legierungen mit 11 bis 18% Cu Einwage (Abkühlungskurve) zeigte es sich regelmäßig, daß der Tiegel gesprungen und daß auch die äußere Kruste des Regulus geborsten war und tiefe Risse aufwies. Diese Erscheinung rührt, wie aus Untersuchungen von T. Turner und M. T. Murray¹¹⁸⁾ (1909) und K. Jokibe¹⁵¹⁾ (1924) hervorgeht, von einer starken Ausdehnung während der Erstarrung her. Für die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung fand Jokibe ein steiles Maximum bei etwa 14% Cu. Hand in Hand mit dieser Ausdehnung beim Erstarren geht die Erscheinung, daß, entgegen den nach dem Erstarrungsschaubild zu erwartenden Verhältnissen, die Randzone von Gußstücken einen höheren Kupfergehalt besitzt als die Kernzone (umgekehrte Blockseigerung). Die Erscheinung der „Umgekehrten Block-

*) Die Späne zu den Analysen waren dem ganzen Querschnitt entnommen.

**) Ätzmittel: Abb. 170 heiße konz. Kalilauge; Abb. 171: Jod-Jodkalium, das die η -Kristallart sehr stark angreift und wegfrisst.

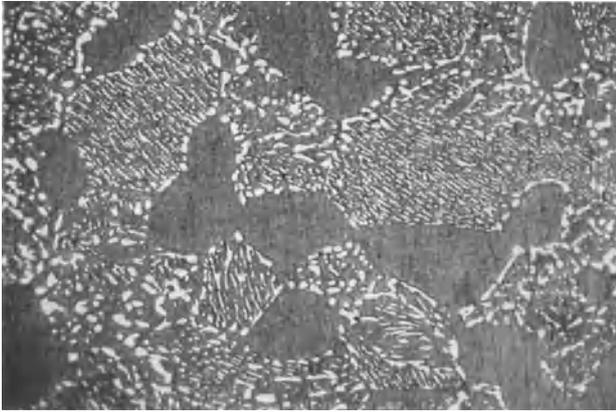


Abb. 166. 24,04% Cu. Behandlung wie bei Abb. 163 und darauf 20 Std. bei 400° geglüht. $v = 100$.

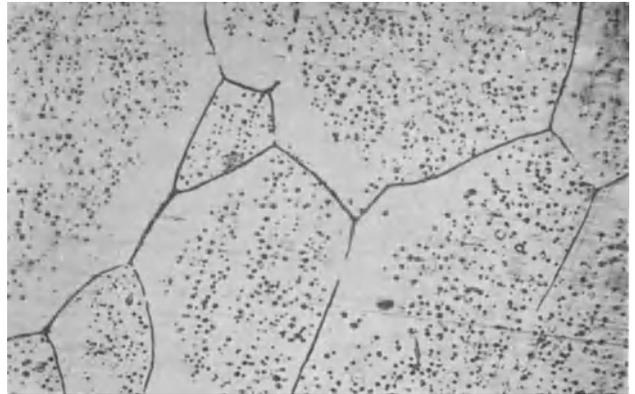


Abb. 167. 20,19% Cu. Bei 584° abgeschreckt. (ϵ + schnell erstarrte Schmelze). $v = 100$.



Abb. 168. 20,88% Cu. 2 Std. bei 580° geglüht und in Kältemischung von -14° abgeschreckt (nur ϵ). $v = 100$.



Abb. 169. 14,15% Cu. Gegossen. $v = 200$.

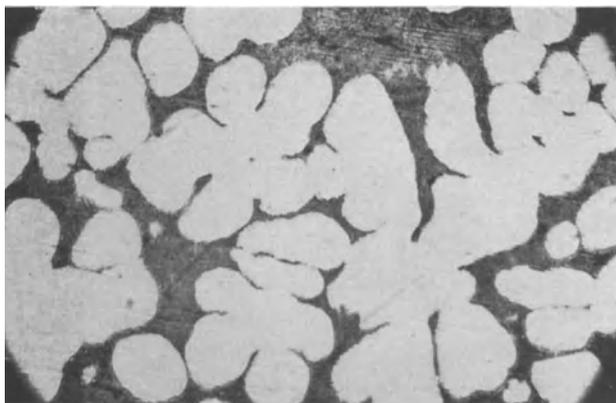


Abb. 170. 8,98% Cu. Aus dem Schmelzfluß erstarrt und langsam im Ofen erkaltet. $v = 100$.

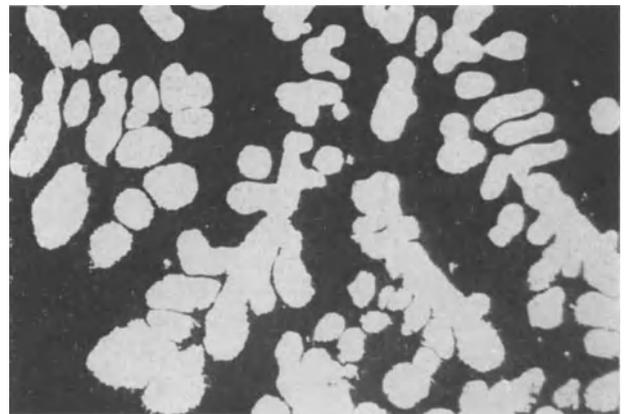


Abb. 171. 5,20% Cu. Behandlung wie bei Abb. 170. $v = 100$.

seigerung“ ist zuerst (1921) von O. Bauer und H. Arndt¹⁵²⁾ für zahlreiche binäre Legierungen festgestellt worden; neuerdings haben G. Masing und C. Haase¹⁵³⁾ (1925) sie auch für die kupferarmen Zink-Kupferlegierungen bestätigt gefunden. Hiernach erreicht sie bei diesen Legierungen ihren Höchstwert bei etwa 14% Cu und ist um so größer, je größer der Querschnitt des Gußstückes und im allgemeinen je größer die Abschreckwirkung der Kokille ist. In den langsam aus dem Schmelzfluß erstarrten Legierungen ist sie, wie eine mikroskopische Prüfung unsererseits ergab, ziemlich gering.

Über die Voraussetzungen und Ursachen dieser Erscheinungen gehen die Ansichten noch weit auseinander; es kann daher nur auf die genannten Arbeiten verwiesen werden*).

IV. Zusammenfassung.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, die in dem auf Grund der kritischen Sichtung des vorhandenen Schrifttums über den Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen kombinierten Zustandschaubild (Abb. 23) gestrichelt gezeichneten Kurven, deren Verlauf aus den früher veröffentlichten Arbeiten nicht eindeutig oder unzureichend hervorgeht, erneut zu bestimmen. Das in Abb. 172 dargestellte Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild gibt die Ergebnisse dieser Untersuchung wieder.

In Abb. 172 sind folgende Kurven aus früheren Arbeiten übernommen worden (vgl. Abschnitt A, I, b):

1. Die Kurven AD und AB des Beginns und des Endes der Erstarrung der α -Mischkristalle (S. 17).
2. Die Peritektikale BCD ($\alpha + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \beta$) (S. 16).
3. Die $\alpha(\alpha + \beta)$ -Grenzkurve BE (S. 19).
4. Die Kurven DH und CG des Beginns und des Endes der Erstarrung der β -Mischkristalle (S. 25).
5. Die Kurve $mnpr$ der β -Umwandlung (S. 59).
6. Die Kurven HN und HL des Beginns und des Endes der Erstarrung der γ -Mischkristalle (S. 29).
7. Die Kurve PU des Endes der Erstarrung der ε -Mischkristalle (S. 34).
8. Die Sättigungsgrenze VV' der η -Mischkristalle (S. 34).

Alle anderen Gleichgewichtskurven wurden experimentell ermittelt. Im folgenden sind die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

1. Durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen an drei α -Legierungen mit 85, 72 und 63% Cu wurde festgestellt, daß die Widerstandsänderung vollkommen kontinuierlich und reversibel verläuft. Im Gebiet der α -Mischkristalle ist also eine Umwandlung nicht vorhanden.

2. Die Sättigungskonzentration des α -Mischkristalles bei 400° bis Raumtemperatur wurde in Übereinstimmung mit Genders und Bailey u. a. zu 61,0% Cu festgestellt.

3. Die $\beta(\alpha + \beta)$ -Gleichgewichtsgrenzkurve wurde in ihrem ganzen Verlaufe von 905° (peritektischer Punkt C bei 63,0% Cu) bis Raumtemperatur durch Gefügebeobachtungen von abgeschreckten Proben festgelegt. Dabei wurde gefunden, daß die Gefügeausbildung der bei hohen Temperaturen abgeschreckten Legierungen in hohem Maße von der Abschreckgeschwindigkeit abhängt, da die β -Kristallite sich während der Abschreckung mehr oder weniger stark unter Ausscheidung von α -Kristallen entmischen. In Legierungen mit 60 bis 63% Cu, deren Temperatur des Beginns der Entmischung bei Temperaturen liegt, bei denen die Entmischungs-

*) Dasselbst auch weitere Literaturangaben.

4. Die $\beta(\beta + \gamma)$ -Gleichgewichtsgrenzkurve wurde ebenfalls in ihrem ganzen Verlaufe von 833° bis Raumtemperatur durch Gefügebeobachtungen von abgeschreckten Proben bestimmt. Auch hier macht sich bei hohen Temperaturen die große Neigung zur Entmischung der β -Kristallart beim Abschrecken stark bemerkbar. Die Gleichgewichtskurve konnte jedoch unter Berücksichtigung der verschiedenen Ausbildung der bei der Entmischung gebildeten γ -Kristalle (Sternchen) und der ungelöst gebliebenen γ -Kristalle (kompakte Kristallite) eindeutig festgelegt werden. In ihrem Verlauf oberhalb 600° weicht sie stark von dem von Shepherd und Jitsuka angegebenen Kurven ab, während sie von 600° bis 470° recht gut mit den Kurven von Gayler und Jitsuka übereinstimmt. Der obere Endpunkt liegt bei 833° und 43,5% Cu. Bei 470° , der Temperatur der β -Umwandlung in diesem Konzentrationsgebiet, tritt eine diskontinuierliche Löslichkeitszunahme von γ in β von etwa 50,7 auf etwa 50,3% Cu ein. Unterhalb 470° nimmt die Löslichkeit von γ in β weiter zu, so daß die Sättigungsgrenze bei 300° bis Raumtemperatur bei 49,8% Cu liegt. Daraus geht hervor, daß eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn nicht homogen ist.

5. Durch Erhitzungs- und Abkühlungskurven von 15 Legierungen verschiedener Zusammensetzung wurde festgestellt, daß die β -Umwandlung nicht, wie Jitsuka annimmt, eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \beta''$ ist, sondern eine einfache nach der Beziehung $\beta \rightleftharpoons \beta^*$.

6. Durch Aufnahme von Erstarrungskurven von Legierungen mit 36 bis 45% Cu wurde festgestellt, daß eine Legierung mit 39% Cu bei konstanter Temperatur (833°) erstarrt. Der peritektische Punkt der Peritektikalen GH ($\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$) fällt also mit dem Zustandspunkt H der Schmelze praktisch zusammen. Das Maximum der Haltezeiten liegt dementsprechend bei etwa 39% Cu; bei einer Schmelze mit 43,5% Cu wird die Haltezeit Null.

7. Die $\gamma(\beta + \gamma)$ -Grenzkurve wurde durch Gefügebeobachtung von abgeschreckten Probestücken ermittelt. Zwischen 833° und 500° tritt eine Löslichkeitszunahme von β in γ von etwa 39% Cu auf etwa 42,5% Cu ein. Unterhalb 500° (offenbar im Zusammenhang mit der Umwandlung im β -Mischkristall bei 470°) tritt eine Löslichkeitsabnahme von β in γ ein, so daß die Sättigungskonzentration bei 400° etwa 41,5% Cu und bei Raumtemperatur 41,0% Cu ist. Die gefundene Kurve steht in guter Übereinstimmung mit der von Matsuda ermittelten.

8. Zur Bestimmung der in den Legierungen der δ -, ε - und η -Kristallarten noch ungeklärten Einzelheiten quantitativer Natur wurde der ganze Teil des Erstarrungs- und Umwandelungsschaubildes von 33 bis 0% Cu thermisch und mikroskopisch untersucht.

Die Temperaturen der Reaktionen von Kristallen mit Schmelzen und der Umwandlungen im festen Zustande sowie die Konzentrationen der ausgezeichneten Punkte sind in Tabelle 61 noch einmal zusammengestellt.

*) Die Bezeichnung β' für die unterhalb der Umwandlung beständige Kristallart haben wir beibehalten, da eine Unterscheidung von der β -Kristallart, die nach dem Zustandsschaubild geboten ist, nicht zweckmäßig erscheint.

Tabelle 61.

Reaktionstemperatur	Punkt	Gew.-% Cu
Peritektikale <i>LMN</i>	<i>L</i>	30,0
	<i>M</i>	27,0
($\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$) 695°	<i>N</i>	19,5
Peritektikale <i>OPQ</i>	<i>O</i>	23,5
	<i>P</i>	21,5
($\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \varepsilon$) 594°	<i>Q</i>	11,5
Peritektikale <i>UVW</i>	<i>U</i>	12,5
	<i>V</i>	2,0
($\varepsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$) 423°	<i>W</i>	1,5
Dystektikale <i>RST</i>	<i>R</i>	29,5
	<i>S</i>	26,0
($\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon$) 555°	<i>T</i>	21,5

Die Sättigungskonzentrationen der γ - und ε -Mischkristalle bei Raumtemperatur wurden wie folgt gefunden: $\gamma(\gamma + \varepsilon)$ -Grenze: 32,2% Cu, $\varepsilon(\gamma + \varepsilon)$ -Grenze: 21,5% Cu und $\varepsilon(\varepsilon + \eta)$ -Grenze: 13,5% Cu. Die $\eta(\varepsilon + \eta)$ -Grenze für Raumtemperatur liegt nach Haughton-Bingham bei etwa 0,8% Cu.

Schlußergebnis.

Nachfolgend geben wir an Hand der Buchstabenbezeichnung der Abb. 172 noch eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Oberhalb *ADHNQWZ*: alles flüssig.

Unterhalb *ABCGHLMOPUVZ*: alles fest.

A: Erstarrungspunkt des Kupfers bei 1083°.

A — D: Kurve des Beginns der Erstarrung der α -Mischkristalle.

A — B: Kurve des Endes der Erstarrung der α -Mischkristalle.

B — C — D: Peritektikale ($\alpha + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \beta$) bei 905°. *B* = 67,5% Cu; *C* = 63,0% Cu; *D* = 60,5% Cu.

Innerhalb *ABCD A*: α -Mischkristalle + Schmelze.

Links von *ABmE*: α -Mischkristalle. *m* = 61,0% Cu; *E* = 61,0% Cu.

D — H: Kurve des Beginns der Erstarrung der β -Mischkristalle.

C — G: Kurve des Endes der Erstarrung der β -Mischkristalle.

G — H: Peritektikale ($\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$) bei 833°. *G* = 43,5% Cu; *H* = 39,0% Cu.

Innerhalb *CDHGC*: β -Mischkristalle + Schmelze.

m — n — o: Dystektikale ($\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta'$) bei 453°. *m* = 61,0% Cu; *n* = etwa 55,3% Cu; *o* = 54,3% Cu.

p — q — r: Metatektikale ($\beta + \gamma \rightleftharpoons \beta'$) bei 470°. *p* = etwa 50,7% Cu; *q* = etwa 50,3% Cu; *r* = etwa 42,5% Cu.

n — p: Kurve des Beginns der Umwandlung der β -Mischkristalle in β' -Mischkristalle.

o — q: Kurve des Endes der Umwandlung der β -Mischkristalle in β' -Mischkristalle.

Innerhalb *BCnmB*: α -Mischkristalle + β -Mischkristalle.

Innerhalb: *CGpnC*: β -Mischkristalle.

Innerhalb *GHRqpG*: β -Mischkristalle + γ -Mischkristalle.

Innerhalb *npqon*: β -Mischkristalle + β' -Mischkristalle.

Innerhalb *mnoFEm*: α -Mischkristalle + β' -Mischkristalle. *F* = 54,3% Cu.

Innerhalb *opJFo*: β' -Mischkristalle. *J* = etwa 49,8% Cu.

Innerhalb *qrKJq*: β' -Mischkristalle + γ -Mischkristalle. *K* = 41,0% Cu.

H — N: Kurve des Beginns der Erstarrung der γ -Mischkristalle.

H — L: Kurve des Endes der Erstarrung der γ -Mischkristalle.

L — M — N: Peritektikale ($\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$) bei 695°. *L* = etwa 30,2% Cu; *M* = 27,0% Cu; *N* = 19,5% Cu.

N — Q: Kurve des Beginns der Erstarrung der δ -Mischkristalle.

M — O: Kurve des Endes der Erstarrung der δ -Mischkristalle.

O — P — Q: Peritektikale ($\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \varepsilon$) bei 594°. *O* = 23,5% Cu; *P* = 21,5% Cu; *Q* = 11,5% Cu.

R — S — T: Dystektikale ($\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon$) bei 555°. *R* = 29,5% Cu; *S* = 26,0% Cu; *T* = 21,5% Cu.

Innerhalb *HNMLH*: γ -Mischkristalle + Schmelze.

Innerhalb *HLRR'KrH*: γ -Mischkristalle. *R'* = etwa 32,2% Cu.

Innerhalb *LMSRL*: γ -Mischkristalle + δ -Mischkristalle.

Innerhalb *MOSM*: δ -Mischkristalle.

Innerhalb *MNQPOM*: δ -Mischkristalle + Schmelze.

Innerhalb *QPTSO*: δ -Mischkristalle + ε -Mischkristalle.

Innerhalb *RSTT'R'R*: γ -Mischkristalle + ε -Mischkristalle. $T' = 21,5\%$ Cu.

Q - W: Kurve des Beginns der Erstarrung der ε -Mischkristalle.

P - U: Kurve des Endes der Erstarrung der ε -Mischkristalle.

U - V - W: Peritektikale ($\varepsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$) bei 423° . $U = \text{etwa } 12,5\%$ Cu; $V = 2,0\%$ Cu; $W = 1,5\%$ Cu.

Innerhalb *PQWVUP*: ε -Mischkristalle + Schmelze.

Innerhalb *PUU'T'TP*: ε -Mischkristalle. $U' = \text{etwa } 13,5\%$ Cu.

Innerhalb *UVV'U'U*: ε -Mischkristalle + η -Mischkristalle. $V' = \text{etwa } 0,8\%$ Cu.

W - Z: Kurve des Beginns der Erstarrung der η -Mischkristalle.

V - Z: Kurve des Endes der Erstarrung der η -Mischkristalle.

Innerhalb *VWZV*: η -Mischkristalle + Schmelze.

Rechts von *V'VZ*: η -Mischkristalle.

Z: Erstarrungspunkt des Zinks bei $419,4^\circ$.

Literatur.

- 1) Bornemann, K.: Die binären Metall-Legierungen. Halle (Saale): W. Knapp 1909.
- 2) Guertler, W.: Metallographie Bd. 1, S. 452. Berlin: Gebr. Borntraeger 1912.
- 3) Behrens, H.: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. S. 93. Hamburg u. Leipzig 1894.
- 4) Charpy, G.: Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc. Bull. Soc. d'Encour. Bd. 1, S. 180. 1896, und Comptes Rendus Bd. 122, S. 670. 1896.
- 5) Charpy, G.: Recherches expérimentelles sur les alliages métalliques. Bull. Soc. d'Encour. Bd. 2, S. 384, 412. 1897.
- 6) Heycock, C. T. u. F. H. Neville: The freezing points of alloys containing zinc and another metal. J. Am. Chem. Soc. Bd. 71, S. 383, 419. 1897.
- 7) Roberts-Austen, W. C.: Fourth report of the Alloys Research Committee. Proc. Inst. Mech. Eng. 1897, S. 31.
- 8) Shepherd, E. S.: The constitution of the copper-zinc alloys. J. Phys. Chem. Bd. 8, S. 421. 1904.
- 9) Sackur, O.: Zur Kenntnis der Kupfer-Zinklegierungen. Ber. d. dt. Chem. Ges. Bd. 38, S. 2186, 1905, und Monographie gleichen Titels. Berlin: Julius Springer 1905.
- 10) Guillet, L.: Étude générale des laitons spéciaux. Rev. Mét. Bd. 3, S. 243. 1906.
- 11) Tafel, V. E.: Studie über die Konstitution der Zink-Kupfer-Nickellegierungen sowie der binären Systeme Kupfer-Nickel, Zink-Kupfer, Zink-Nickel. Metallurgie Bd. 5, S. 349, 375. 1908.
- 12) Arnemann, P. T.: Die metallographische Untersuchung von Zink und zinkreichen Legierungen des Zinks mit den im Rohzink häufiger enthaltenen Metallen. Metallurgie Bd. 7, S. 201. 1910.
- 13) Carpenter, H. C. H. u. C. A. Edwards: A new critical point in copper-zinc alloys. J. Inst. Metals, Bd. 5, S. 127. 1911, und Z. Metallkunde Bd. 1, S. 156. 1911.
- 14) Carpenter, H. C. H.: Further experiments on the critical point at 470° C in copper-zinc alloys. J. Inst. Metals Bd. 7, S. 70. 1912, und Z. Metallkunde Bd. 2, S. 129. 1912.
- 15) Carpenter, H. C. H.: The structural resolution of the pure copper-zinc β -constituent into $\alpha + \gamma$. J. Inst. Metals Bd. 8, S. 51. 1912.
- 16) Carpenter, H. C. H.: The effect of other metals on the structure of the β -constituent in copper-zinc alloys. J. Inst. Metals Bd. 8, S. 59. 1912.
- 17) Parravano, N.: Die binären Kupfer-Zinklegierungen und die ternären Kupfer-Zink-Bleilegierungen. Gazz. chim. ital. Bd. 44 (2), S. 478. 1914.
- 18) Broniewski, W.: Sur la structure des alliages cuivre-zinc et cuivre-étain. Rev. Mét. Bd. 12, S. 961. 1915.
- 19) Mathewson, C. H. u. P. Davidson: Metallography of brass: Development and reabsorption of the beta constituent in alloys which are normally of the alpha type. J. Am. Inst. Metals Bd. 11, Nr. 1, S. 12. 1917.
- 20) Haughton, J. L. u. K. E. Bingham: The constitution of alloys of aluminium, copper, zinc, containing high percentage of zinc. Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 99, S. 47. 1921. Rosenhain, W., J. L. Haughton u. K. E. Bingham: Zinc alloys with aluminium and copper. J. Inst. Metals Bd. 23, S. 261. 1920.
- 21) Imai, H.: On the equilibrium of the copper-zinc system. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 11, Nr. 5, S. 313. 1922.
- 22) Matsuda, T.: On the transformation in bronze, aluminium bronze and brass. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 11, Nr. 4, S. 223. 1922.
- 23) Jitsuka, D.: Revision of the equilibrium diagram of the copper-zinc system. Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Serie A Bd. 8, Nr. 3, S. 179. 1925.
- 24) Genders, R. u. G. L. Bailey: The alpha phase boundary of the copper-zinc system. J. Inst. Metals Bd. 33, S. 213. 1925.

- 25) Homerberg, V. O. u. R. S. Williams: Relation of heat treatment to microstructure of 60:40 brass. *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 1924, Nr. 1305 N.
- 26) Stead, J. E. u. H. G. A. Stedman: Muntz-Metal: The correlation of composition, structure, heat-treatment, mechanical properties a. s. o. *J. Inst. Metals* Bd. 11, S. 119. 1914.
- 27) Ellis, O. W.: *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 1924, Nr. 1340 N (Diskussion).
- 28) Ellis, O. W. u. M. A. Haughton: *J. Inst. Metals* Bd. 33, S. 223. 1925.
- 29) Gayler, Marie L. V.: On the constitution of copper-zinc alloys containing 45—65 per cent. of copper. *J. Inst. Metals* Bd. 34, S. 235. 1925.
- 30) Gayler, Marie L. V.: *J. Inst. Metals* Bd. 33, S. 222. 1925.
- 31) Czochralski, J.: *Moderne Metallkunde*, S. 29. Berlin: Julius Springer 1924.
- 32) Haughton, J. L. u. W. T. Griffiths: The β -transformation in copper-zinc alloys. *J. Inst. Metals* Bd. 34, S. 245. 1925.
- 33) Saldau, P. u. J. Schmidt: *J. Inst. Metals* Bd. 34, S. 258. 1925.
- 34) Slavinsky, M. N.: *J. de Russ. Met. Ges.* Bd. 1, S. 778. 1914.
- 35) Ellis, O. W. u. D. A. Schemnitz: Experiments on the heat treatment of alpha-beta brass. *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* Bd. 71, S. 794. 1925.
- 36) Williams, R. S. u. V. O. Homerberg: Relation of heat treatment to microstructure of 60:40 brass. *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 1924, Nr. 1305 N.
- 37) Carpenter, H. C. H.: *J. Inst. Met.* Bd. 7, S. 102. 1912.
- 38) Homerberg, V. O. u. D. N. Shaw: Relation of heat treatment, mechanical properties, and microstructure of 60:40 brass. *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 1924, Nr. 1334 N.
- 39) Jareš, V.: Über das ternäre System Aluminium-Kupfer-Zink mit besonderer Berücksichtigung der Zinkecke. *Z. Metallkunde* Bd. 10, S. 1. 1919.
- 40) Le Chatelier, H.: Résistance électrique des métaux. *Comptes Rendus* Bd. 3, S. 414, 454. 1890.
- 41) Mönkemeyer, K.: Über Zink-Antimonlegierungen. *Z. anorg. Chem.* Bd. 43, S. 182. 1915.
- 42) Benedicks, C.: Polymorphie und elektrischer Widerstand des Zinks. *Metallurgie* Bd. 7, S. 531. 1910.
- 43) Werner, M.: Über die Eigenschaftsänderungen bei den polymorphen Umwandlungen des Thalliums, Zinns, Zinks und Nickels. *Z. anorg. Chem.* Bd. 83, S. 275. 1913.
- 44) Latschenko, P. N.: *J. d. russ. phys. chem. Ges.* Bd. 45, S. 552. 1913. (s. bei 49.)
- 45) Petrenko, N.: *Journ. d. russ. phys. chem. Ges.* Bd. 46, S. 176. 1914. (s. bei 49.)
- 46) Cohen, E. u. W. D. Helder mann: Physikalisch-chemische Studien am Zink. *Z. phys. Chem.* Bd. 87, S. 426. 1914, und Bd. 89, S. 742. 1915.
- 47) Benedicks, C. u. R. Arpi: Über die angebliche Allotropie des Zinks. *Z. anorg. Chem.* Bd. 88, S. 237. 1914.
- 48) Jänecke, E.: Die Umwandlungen der Metalle Zinn, Zink, Wismut, Kadmium, Kupfer, Silber, Blei und Antimon, bestimmt mit dem neuen elektrisch heizbaren Druckapparat. *Z. phys. Chem.* Bd. 90, S. 257, 313. 1915.
- 49) Bingham, K. E.: The allotropy of zinc. *J. Inst. Metals* Bd. 24, S. 333. 1920.
- 50) Masing, G.: Die Metastabilität der forcierten Metalle und die Allotropie. *Z. Metallkunde* Bd. 10, S. 65. 1919.
- 51) Masing, G.: Studium über Rekristallisation von kalt gereckten Metallen. *Rekristallisation des Zinns und des Zinks.* *Z. Metallkunde* Bd. 12, S. 457. 1920, und Bd. 13, S. 425. 1921.
- 52) Losana, L.: Über die Allotropie von Zink. *Gazz. chim. ital.* Bd. 53, S. 539. 1923.
- 53) Saldau, P.: Equilibrium in the system gold-zinc. *J. Inst. Met.* Bd. 30, S. 351, 387. 1923, und *Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 141, S. 325. 1925.
- 54) Stockdale, D.: The allotropy of Zinc. *J. chem. soc.* Bd. 127, S. 2951. 1925.
- 55) Pierce, W. M., E. A. Anderson u. P. van Dyk: An investigation of the alleged allotropy of zinc by x-ray analysis and a redetermination of the zinc lattice. *J. Franklin Inst.* Bd. 200, S. 349. 1925.
- 56) Jenkins, C. H. M.: The constitution and the physical properties of the alloys of cadmium and zinc. *J. Inst. Met.* Bd. 36, S. 63. 1926.
- 57) Schützenberger: Sur une modification allotropique du cuivre. *Comptes rendus* Bd. 86, S. 1265, 1397. 1878.
- 58) Benedicks, C.: Über das Acetatkupfer (das sog. allotrope Kupfer). *Metallurgie* Bd. 4, S. 5, 33. 1907.

- ⁵⁹⁾ Briggs, T. R.: The electrochemical production of colloidal copper. *J. phys. chem.* Bd. 17, S. 299. 1913.
- ⁶⁰⁾ Cohen, E. u. W. D. Helder mann: Physikalisch-chemische Studien am Kupfer. *Z. phys. Chem.* Bd. 87, S. 419. 1914, und Bd. 89, S. 638. 1915.
- ⁶¹⁾ Vosmaer, A.: Metastability of copper. *Chem. Met. Eng.* Bd. 13, S. 535. 1915.
- ⁶²⁾ Burgess, G. K. u. J. N. Kellberg: On a supposed allotropy of copper. *J. Wash. Acad. Science* Bd. 10 S. 657. 1915.
- ⁶³⁾ *J. Inst. Met.* Bd. 5, S. 158/193. 1911. (Diskussion zu 13.)
- ⁶⁴⁾ *J. Inst. Met.* Bd. 7, S. 95. 1912. (Diskussion zu 14.)
- ⁶⁵⁾ Dunn, R. J. u. O. F. Hudson: Vanadium in brass: The effect of vanadium on the constitution of brass containing 50—60 per cent of copper. *J. Inst. Metals* Bd. 11, S. 151. 1914.
- ⁶⁶⁾ Hudson, O. F.: The critical point at 460° C in zinc-copper alloys. *J. Inst. Metals* Bd. 12, S. 89. 1914.
- ⁶⁷⁾ *J. Inst. Met.* Bd. 8, S. 52. 1912.
- ⁶⁸⁾ Oknow, M.: Volumenänderung von Legierungen durch Abschrecken. *J. d. russ. met. Ges.* Bd. 6, S. 442. 1915.
- ⁶⁹⁾ Hudson, O. F. u. R. M. Jones: The constitution of brasses containing small percentages of tin. *J. Inst. Metals* Bd. 14, S. 98. 1915.
- ⁷⁰⁾ Merica, P. D. u. L. W. Schad: Thermal expansion of alpha and beta brass between 0° and 600° C. *Bulletin Bureau of Standards* Bd. 14, S. 571. 1919.
- ⁷¹⁾ Braesco, P.: Étude des points de transformation. *Ann. de Phys.* Bd. 14, S. 6. 1920.
- ⁷²⁾ Weiss, H.: Les constituantes formés par pénétration réciproque du zinc et du cuivre à une température où des métaux et tous leurs alliages sont à l'état solide. *Compt. rend.* Bd. 171 (II), S. 108. 1920.
- ⁷³⁾ Doerinckel, F. u. M. Werner: Spezifische Wärme technischer Cu-Zn-Legierungen bei höheren Temperaturen. *Z. anorg. Chem.* Bd. 115, S. 1. 1921.
- ⁷⁴⁾ Honda, K.: *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* Bd. 2, S. 59. 1913, und Bd. 5, S. 285. 1915.
- ⁷⁵⁾ Honda, K.: On the nature of the A_2 -transformation in iron. *J. Iron Steel Inst.* Bd. 91, S. 199. 1915.
- ⁷⁶⁾ Benedicks, C.: Experiments on allotropy of iron: Behaviour of ferro-magnetic mixtures; dilatation of pure iron. *J. Iron Steel Inst.* Bd. 89, S. 407, 419. 1914.
- ⁷⁷⁾ Honda, K. u. Y. Ogura: Über die Beziehung zwischen den Änderungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes im Eisen, Stahl und Nickel bei hohen Temperaturen. *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* Bd. 3, S. 113. 1914.
- ⁷⁸⁾ Honda, K. u. T. Simidu: On the thermal and electrical conductivities of carbon steel at high temperatures. *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* Bd. 6, S. 219. 1917.
- ⁷⁹⁾ Honda, K. u. J. Okubo: *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* Bd. 7, S. 141. 1918.
- ⁸⁰⁾ Masing, G.: Zur Konstitution des Messings. *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* Bd. 3, S. 240. 1923, und *Z. Metallkunde* Bd. 16, S. 96. 1924.
- ⁸¹⁾ Masing, G.: Über die Bildung von Legierungen durch Druck und über die Reaktionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande. *Z. anorg. Chem.* Bd. 62, S. 301. 1919.
- ⁸²⁾ Owen, E. A. u. G. D. Preston: X-ray analysis of zinc-copper alloys. *Proc. Phys. Soc. London* Bd. 36 (1), S. 49. 1923.
- ⁸³⁾ Heike, W. u. K. Ledebur: Das ($\alpha + \gamma$)-Eutektoid des Messings. *Z. Metallkunde* Bd. 16, S. 380. 1924.
- ⁸⁴⁾ *J. Inst. Met.* Bd. 8, S. 74—85. 1912. (Diskussion zu 16.)
- ⁸⁵⁾ Hoyt, S. L.: On the copper-rich kalchoids (copper-tin-zinc alloys). *J. Inst. Met.* Bd. 10, S. 235. 1913.
- ⁸⁶⁾ Hoyt, S. L. u. P. H. Brinton: Notes on copper-rich kalchoids. *J. Inst. Met.* Bd. 14, S. 178. 1915.
- ⁸⁷⁾ Tammann, G. u. M. Hansen: Über das ternäre System Kupfer-Zinn-Zink. *Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 138, S. 137. 1924.
- ⁸⁸⁾ Andrew, J. H. u. R. Hay: The copper-zinc system. *J. Roy. Tech. Coll. (Glasgow)* Bd. 1, S. 48. 1924, und Colloidal separations in alloys. *J. Inst. Met.* Bd. 34, S. 185. 1925.
- ⁸⁹⁾ Westgren, A. u. G. Phragmén: X-ray analysis of copper-zinc, silver-zinc, and gold-zinc alloys. *Phil. Mag.* Bd. 50, S. 311. 1925. Referat *Z. Metallkunde* Bd. 18, S. 59. 1926.

- ⁹⁰⁾ Isihara, T.: On the equilibrium diagram of the aluminium-zinc system. *J. Inst. Met.* Bd. 33, S. 73. 1925.
- ⁹¹⁾ Isihara, T.: On the equilibrium diagram of the copper-tin system. *J. Inst. Met.* Bd. 31, S. 315. 1924, und *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* Bd. 13, Nr. 1, S. 75. 1924.
- ⁹²⁾ Stockdale, D.: The alpha-phase boundary in the copper-tin system. *J. Inst. Met.* Bd. 34, S. 111. 1925.
- ⁹³⁾ Hoyt, S. L.: The constitution of tin-bronzes. *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* Bd. 60, S. 198. 1919.
- ⁹⁴⁾ Bauer, O. u. O. Vollenbruck: Das Erstarrungs- und Umwandelungsschaubild der Kupfer-Zinnlegierungen. *Mitt. Materialpr.-Amt* Bd. 40, S. 181. 1922, und *Z. Metallkunde* Bd. 15, S. 119. 1923.
- ⁹⁵⁾ Chevenard, P.: Thermal anomalies of certain solid solutions. *J. Inst. Met.* Bd. 36, S. 39. 1926.
- ⁹⁶⁾ Geiss, W. u. J. A. M. van Liempt: Leitfähigkeitsänderungen bei Kaltbearbeitung und ihre mögliche Deutung. *Z. Metallkunde* Bd. 18, S. 216. 1926.
- ⁹⁷⁾ Rosenhain, W.: *J. Inst. Met.* Bd. 34, S. 254. 1925.
- ⁹⁸⁾ Bengough, G. D. u. O. F. Hudson: The heat-treatment of brass. Experiments on 70 : 30 alloy. *J. Inst. Met.* Bd. 4, S. 92. 1910.
- ⁹⁹⁾ Bengough, G. D.: A study of properties of alloys at high temperatures. *J. Inst. Met.* Bd. 7, S. 123. 1912.
- ¹⁰⁰⁾ Doerinckel, F. u. J. Trockels: Die Staucharbeit bei Messing verschiedener Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. *Z. Metallkunde* Bd. 12, S. 340. 1920, und Bd. 13, S. 305. 1921.
- ¹⁰¹⁾ Edwards, C. A. u. A. M. Herbert: Plastic deformation of some copper alloys at elevated temperatures. *J. Inst. Met.* Bd. 25, S. 175. 1921.
- ¹⁰²⁾ Bunting, D.: The brittle ranges in brass as shown by the Jzod impact test. *J. Inst. Met.* Bd. 31, S. 47. 1924.
- ¹⁰³⁾ Hanser, K.: Untersuchungen über die Warmverarbeitbarkeit des Messings. *Z. Metallkunde* Bd. 18, S. 247. 1926.
- ¹⁰⁴⁾ Vogel, R.: Über Gold-Zinklegierungen. *Z. anorg. Chem.* Bd. 48, S. 319. 1906.
- ¹⁰⁵⁾ Guertler, W.: Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. I. und II. *Z. anorg. Chem.* Bd. 51, S. 397. 1906, und Bd. 54, S. 58. 1907.
- ¹⁰⁶⁾ Matthiesen u. Vogt: Über die elektrische Leitfähigkeit der Metalle. *Pogg. Ann. Phys.* Bd. 122, S. 19. 1864.
- ¹⁰⁷⁾ Riche, A.: Recherches sur les alliages. *Ann. Chim. Phys.* Bd. 30, S. 351. 1873.
- ¹⁰⁸⁾ Laurie, A. P.: The constitution of the copper-zinc and the copper-tin alloys. *J. Chem. Soc.* Bd. 53, S. 104. 1888.
- ¹⁰⁹⁾ Haas, R.: Der spezifische Leitungswiderstand und der Temperaturkoeffizient der Kupfer-Zinklegierungen. *ETZ* Bd. 16, S. 272. 1895.
- ¹¹⁰⁾ Le Chatelier, H.: Sur les combinaisons définies des alliages métalliques. *Compt. rend.* Bd. 120, S. 835. 1895.
- ¹¹¹⁾ Liebenow, C.: Über den elektrischen Widerstand der Metalle. *Z. Elektrochem.* Bd. 4, S. 217. 1897.
- ¹¹²⁾ Herschkowitsch: Beitrag zur Kenntnis der Metallegierungen. *Z. phys. Chem.* Bd. 27, S. 383. 1898.
- ¹¹³⁾ Galt: Heat of combination of metals. *Rep. Brit. Assoc.* 1899, S. 246.
- ¹¹⁴⁾ Weber, R. H.: Über die Anwendung der Dämpfung durch Induktionsströme zur Bestimmung der Leitfähigkeiten von Legierungen. *Ann. Phys.* Bd. 68, S. 705. 1899.
- ¹¹⁵⁾ Baker, T. J.: Die Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink. *Z. phys. Chem.* Bd. 38, S. 630. 1901.
- ¹¹⁶⁾ Maey, E.: Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen. *Z. phys. Chem.* Bd. 38, S. 292. 1901.
- ¹¹⁷⁾ Puschin, N.: Das Potential und die Natur der Metallegierungen. *Z. anorg. Chem.* Bd. 56, S. 1. 1907.
- ¹¹⁸⁾ Turner, T. u. M. T. Murray: The copper-zinc alloys. A study of volume changes. *J. Inst. Met.* Bd. 2, S. 98. 1909.
- ¹¹⁹⁾ Norsa, L.: Sur les propriétés électriques des alliages Cu-Zn. *Compt. rend.* Bd. 155, S. 348. 1912.
- ¹²⁰⁾ Puschin, N. u. W. Rjaschsky: Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Zinklegierungen. *Z. anorg. Chem.* Bd. 82, S. 50. 1913.

- ¹²¹⁾ Tammann, G.: Über die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Z. anorg. Chem. Bd. 107, S. 1. 1919, und Leipzig: L. Voss 1919.
- ¹²²⁾ Nernst, W.: Über das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen. Z. phys. Chem. Bd. 22, S. 539. 1897.
- ¹²³⁾ Reinders, W.: Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält. Z. phys. Chem. Bd. 42, S. 225. 1903.
- ¹²⁴⁾ Bijl, H. C.: Die Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten. Z. phys. Chem. Bd. 41, S. 641. 1902.
- ¹²⁵⁾ Puschin, N. u. N. Paschsky: Die Natur der Blei-Palladiumlegierungen. Z. anorg. Chem. Bd. 62, S. 360. 1909.
- ¹²⁶⁾ Ruer, R.: Über die Legierungen des Palladiums mit Blei. Z. anorg. Chem. Bd. 52, S. 345. 1907.
- ¹²⁷⁾ Sauerwald, F.: Über die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften von Kupfer-Zinklegierungen, die im Schmelzprozeß und auf elektrolytischem Wege erhalten werden. Z. anorg. Chem. Bd. 111, S. 243. 1920.
- ¹²⁸⁾ Smirnow, W. J. u. N. S. Kurnakow: Leitfähigkeit und Härte des Systems Magnesium-Silber. Z. anorg. Chem. Bd. 72, S. 31. 1911.
- ¹²⁹⁾ Žemcžužny, S. F.: Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber. Z. anorg. Chem. Bd. 49, S. 400. 1906.
- ¹³⁰⁾ van Arkel, A. E.: Jets over den bouw van kristallen. Polytechnisch Weekblad 1926, Nr. 18—25.
- ¹³¹⁾ Hume-Rothery, W.: Researches on the nature, properties, and conditions of formation of intermetallic compounds, with special reference to certain compounds of tin. J. Inst. Met. Bd. 35, S. 295. 1926.
- ¹³²⁾ Westgren, A. u. G. Phragmén: Zum Aufbau der Legierungen. Zsigmondy Festschrift. Erg.-Bd. d. Kolloid-Z. Bd. 36, S. 86. 1925.
- ¹³³⁾ Westgren, A. u. G. Phragmén: Zur Chemie der metallischen Systeme. Z. Metallkunde Bd. 18, S. 279. 1926.
- ¹³⁴⁾ Bornemann, K. u. K. Wagenmann: Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustande. Ferrum Bd. 11, S. 334. 1913/14.
- ¹³⁵⁾ Bornemann, K. u. F. Sauerwald: Dichtemessungen von Metallen und Legierungen bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung des flüssigen Zustandes. II. Messungen nach dem Auftriebsverfahren. Die Systeme Cu-Sb, Cu-Zn und Cu-Al. Z. Metallkunde Bd. 14, S. 254. 1922.
- ¹³⁶⁾ Weber, R. H. u. K. Greulich: Die Magnetisierbarkeit der Kupfer-Zinklegierungen. Ann. Phys. Bd. 62, S. 666. 1920.
- ¹³⁷⁾ Endô, H.: On the relation between the equilibrium diagram and the magnetic susceptibility in binary alloys. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 14, S. 479. 1925.
- ¹³⁸⁾ Hanson, D. u. M. L. V. Gayler: On the constitution of alloys of aluminium, copper, and zinc. J. Inst. Met. Bd. 34, S. 125. 1925.
- ¹³⁹⁾ Nishikawa, S. u. G. Asahara: Some studies of metals by means of x-rays. Phys. Rev. Bd. 15, S. 38. 1920.
- ¹⁴⁰⁾ Andrews, Mary R.: X-ray analysis of three series of alloys. Phys. Rev. Bd. 18, S. 245. 1921.
- ¹⁴¹⁾ Bain, E. C.: The nature of solid solutions. Chem. and Met. Eng. Bd. 28, S. 21. 1923.
- ¹⁴²⁾ Westgren, A. u. G. Phragmén: On the structure of solid solutions. Nature Bd. 113, S. 123. 1924.
- ¹⁴³⁾ Westgren, A. u. G. Phragmén: Structure analogies of alloys. Arkiv. Mat. Astron. Fysik Bd. 19b, S. 5. 1926.
- ¹⁴⁴⁾ Rosenhain, W.: The inner structure of alloys. J. Inst. Metals Bd. 30, S. 3. 1923.
- ¹⁴⁵⁾ Hull, A. W.: X-ray crystal analysis of thirteen common metals. Phys. Rev. Bd. 17, S. 571. 1921.
- ¹⁴⁶⁾ Guillet, L. u. M. Ballay: Tension de vapeur de quelques alliages Cu-Zn a l'état solide. Compt. rend. Bd. 175, S. 1057. 1922.
- ¹⁴⁷⁾ Rosenhain, W.: Die metallurgischen und chemischen Einrichtungen des National-Physikalischen Laboratoriums in London. Metallurgie Bd. 5, S. 319. 1908.
- ¹⁴⁸⁾ Freemann, J. R., P. F. Brandt u. F. Sillers: Pure zinc at normal and elevated temperatures. Sci. Papers Bureau of Standards Nr. 522, 1926.
- ¹⁴⁹⁾ Mailänder, R.: Die Warmsprödigkeit von Messing. Z. Metallkunde Bd. 19, S. 44. 1927.
- ¹⁵⁰⁾ Bauer, O. u. O. Volpenbruck: Härtebestimmungen und Spannungsmessungen an Zink-Kupferlegierungen. Z. Metallkunde Bd. 19, S. 86. 1927.

¹⁵¹⁾ Jokibe, K.: On the copper-zinc alloys which expand on solidification. J. Inst. Met. Bd. 31, S. 225. 1924.

¹⁵²⁾ Bauer, O. u. H. Arndt: Seigerungserscheinungen. Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 39, S. 79. 1921; Z. Metallkunde Bd. 13, S. 497, 559. 1921.

¹⁵³⁾ Masing, G. u. C. Haase: Über die Ursachen der umgekehrten Blockseigerung. Z. Metallkunde Bd. 17, S. 251. 1925.

¹⁵⁴⁾ Crepaz, E.: Über die Konstitution der binären Kupfer-Zinklegierungen. Ann. d. R. Scuola d'Ing. (Padova) Bd. 2, S. 49. 1926.

¹⁵⁵⁾ Tammann, G. u. O. Heusler: Über Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen. Z. anorg. Chem. Bd. 158, S. 349. 1926.

¹⁵⁶⁾ Hidnert, P.: Thermal expansion of copper and some of its important industrial alloys. Sci. Papers Bureau of Standards, Bd. 17, S. 91. 1922.

Namenverzeichnis.

- Anderson, E. A., s. W. M. Pierce.
 Andrew, J. H., und Hay 55.
 Andrews, Mary R. 80ff.
 van Arkel, A. E. 77.
 Arndt, H., s. O. Bauer.
 Arnemann, P. T. 6, 34.
 Arpi, R., s. C. Benedicks.
 Asahara, G., s. Nishikawa.
- Baker, T. J. 67.
 Bailey, G. L., s. R. Genders.
 Bain, E. C. 80ff.
 Ballay, M., s. L. Guillet.
 Bauer, O., und H. Arndt 136.
 Bauer, O., und O. Vollenbruck 63, 72.
 Behrens, H. 1, 67.
 Benedicks, C. 142.
 Benedicks, C., und R. Arpi 142.
 Bengough, G. D. 144.
 Bengough, G. D., und O. F. Hudson 144.
 Bijl, H. C. 70.
 Bingham, K. E. 142.
 Bingham, K. E., s. J. L. Haughton.
 Bingham, K. E., s. W. Rosenhain.
 Bornemann, K. 1, 7, 69.
 Bornemann, K., und F. Sauerwald 78.
 Bornemann, K., und K. Wagenmann 78.
 Braesco, P. 48.
 Brandt, P. J., s. J. R. Freemann.
 Briggs, T. R. 143.
 Brinton, P. H., s. S. L. Hoyt.
 Broniewski, W. 9, 46, 69.
 Bunting, D. 144.
 Burgess, G. K., und J. N. Kellberg 35.
- Carpenter, H. C. H. 8, 39ff., 66.
 Carpenter, H. C. H., und C. A. Edwards 7, 38.
 Charpy, G. 2, 67.
 Le Chatelier, H., s. unter L.
 Chevenard, P. 61.
- Cohen, E., und W. D. Helder mann 142.
 Crampton, — 10.
 Crepaz, E. 36.
 Czochralski, J. 19, 25.
- Davidson, P., s. C. H. Mathewson.
 Desch, C. H. 39.
 Doerinckel, F., und J. Trockels 65.
 Doerinckel, F., und M. Werner 48, 66.
 Dunn, R. J., und O. F. Hudson 44.
 van Dyk, P., s. W. M. Pierce.
- Edwards, C. A., s. H. C. H. Carpenter.
 Edwards, C. A., und A. M. Herbert 144.
 Ellis, O. W. 15, 19.
 Ellis, O. W., und M. A. Haughton 15, 19, 66.
 Ellis, O. W., und D. A. Schemnitz 20, 22.
 Endô, H. 79.
- Freemann, J. R., P. F. Brandt und F. Sillers 35.
- Galt, — 67.
 Gayler, Marie L. V. 15, 16, 19, 23, 24, 25, 27, 28, 57, 101, 105, 113.
 Gayler, Marie L. V., s. D. Hanson.
 Geiss, W., und J. A. M. van Liempt 62.
 Genders, R., und G. L. Bailey 13, 16, 18, 19, 23, 93.
 von Göler, Frh., und G. Sachs 61, 81.
 Guertler, W. 1, 7, 68, 69, 72.
 Guillet, L. 5, 25, 28.
 Guillet, L., und M. Ballay 85.
 Griffiths, W. T., s. J. L. Haughton.
 Greulich, K., s. R. H. Weber.
- Haas, R. 67, 74.
 Haase, C., s. G. Masing.
- Hansen, M., s. G. Tammann.
 Hanser, K. 144.
 Hanson, D., und M. L. V. Gayler 79.
 Hatch, — 47.
 Haughton, J. L., und K. E. Bingham 11, 34, 35.
 Haughton, J. L., und W. T. Griffiths 19, 24, 25, 27, 28, 57, 77, 105.
 Haughton, J. L., s. W. Rosenhain.
 Haughton, M. A. s. O. W. Ellis.
 Hay, R., s. J. H. Andrew.
 Heike, W., und K. Ledebur 54.
 Helder mann, W. D., s. E. Cohen.
 Herbert, A. M., s. C. A. Edwards.
 Herschkowitsch, — 67, 71.
 Heusler, O. 55.
 Heusler, O., s. G. Tammann.
 Heycock, C. F., und F. H. Neville 3, 33, 34, 35.
 Hidnert, P. 66.
 Homerberg, V. O., und D. N. Shaw 21.
 Homerberg, V. O., s. R. S. Williams.
- Honda, K. 52.
 Honda, K., und Y. Ogura 52.
 Honda, K., und J. Okubo 143.
 Honda, K., und T. Simidu 143.
 Hoyt, S. L. 54, 63.
 Hoyt, S. L., und P. H. Brinton 55.
 Hudson, O. F. 44.
 Hudson, O. F., und R. M. Jones 47, 54.
 Hudson, O. F., s. G. D. Bengough.
 Hudson, O. F., s. R. J. Dunn.
 Hull, A. W. 83.
 Hume-Rothery, W. 77.
- Imai, H. 11, 12, 16, 18, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 53, 64, 66, 76, 78, 101.
 Isihara, T. 63.
- Jänecke, E. 142.
 Jareš, V. 34, 79.

- Jenkins, C. H. M. 142.
Jitsuka, D. **12**, 16, 18, 19, 25, 26,
27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35,
56, 85, 101, 105, 113, 116, 117,
119, 122, 127, 131, 132.
Jokibe, K. 134.
Jones, R. M., s. O. F. Hudson.
- Kellberg, J. N., s. G. K. Burgess.
Kremann, R. 71.
Kurnakow, N. S., s. W. J. Smirnow.
- Latschchenko, P. N. 142.
Laurie, A. P. 2, 67, 71.
Le Chatelier, H. 2, 67, 72.
Ledebur, K. s. W. Heike.
Liebenow, C. 67, 68.
van Liempt, J. A. M., s. W. Geiss.
Losana, L. 142.
- Maey, E. 67.
Mailänder, R. 149.
Masing, G. 41, 54.
Masing, G., und C. Haase 136.
Mathewson, C. H., und P. Davidson
10, 16, 19, 22, 23, 24, 25, 27,
28, 92, 101, 105.
Matsuda, T. 12, 19, 25, 27, 28,
49, 63, 66, 76, 78, 122.
Matthiessen, —, und —. Vogt 67,
74.
Merica, P. D., und L. W. Schad 47,
66.
Mönkemeyer, K. 142.
Murray, M. T., s. T. Turner.
- Nernst, W. 70.
Neville, F. H., s. C. F. Heycock.
Nishikawa, S., und G. Asahara 80.
Norsa, L. 67, 75, 76, 77.
- Oberhoffer, P. 53.
Ogura, Y., s. K. Honda.
- Oknow, M. 46.
Okubo, J., s. K. Honda.
Owen, E. A., und G. D. Preston
54, 80ff.
- Parravano, N. **9**, 16, 18, 19, 25, 26,
29, 30, 31, 32, 33, 34, 46.
Paschsky, N., s. N. Puschin.
Petrenko, G. J. 57.
Phragmén, G., s. A. Westgren.
Pierce, W. M., E. A. Anderson und
P. van Dyk 35.
Pilling, N. B. 10.
Preston, G. D., s. E. A. Owen.
Puschin, N. 67, 71.
Puschin, N., und N. Paschsky 70.
Puschin, N., und W. Rjaschsky
67, 75, 78, 80.
- Reinders, W. 70.
Riche, A. 67.
Rjaschsky, W., s. N. Puschin.
Roberts-Austen, W. C. **3**, 8, 16,
18, 25, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 37,
66.
Rosenhain, W. 63, 82, 86.
Rosenhain, W., J. L. Haughton
und K. E. Bingham 141.
Ruer, R. 71.
- Sachs, G., s. Frh. von Göler.
Sackur, O. **5**, 18, 25, 29, 30, 33, 34,
35, 67.
Saldau, P. 65.
Saldau, P., und J. Schmidt 19, **20**,
23, 24, 25, 27, 28, 57, 77, 105.
Sauerwald, F. 70, 71.
Sauerwald, F., s. K. Bornemann.
Schad, L. W., s. P. D. Merica.
Schemnitz, D. A., s. O. W. Ellis.
Schmidt, J., s. P. Saldau.
Schulze, A. 74.
Schützenberger, — 142.
- Shaw, D. N., s. V. O. Homerberg.
Shepherd, E. S. **4**, 16, 18, 19, 25,
26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33,
34, 67, 101, 113, 131.
Sillers, F., s. J. R. Freemann.
Simidu, T., s. K. Honda.
Slavinsky, M. N. 46.
Smirnow, W. J., und N. S. Kur-
nakow 73.
Stead, J. E., und H. G. A. Sted-
man 14, 94.
Stedman, H. G. A., s. J. E. Stead.
Stockdale, D. 63, 142.
- Tafel, V. E. **6**, 16, 18, 25, 26, 28,
29, 30, 32, 33, 34, 35, 69.
Tammann, G. 70.
Tammann, G., und M. Hansen 55.
Tammann, G., und O. Heusler 61.
Trockels, J., s. F. Doerinckel.
Turner, T., und M. T. Murray 67,
134.
- Vogel, R. 65.
Vogt, —, s. —. Matthiessen.
Vollenbruck, O., s. O. Bauer.
Vosmaer, A. 143.
- Wagenmann, K., s. K. Bornemann.
Weber, R. H. 67, 74.
Weber, R. H., und K. Greulich 79.
Weiss, H. 48.
Werner, M. 142.
Werner, M., s. F. Doerinckel.
Westgren, A., und G. Phragmén
58, 68, 77, 78, 80ff., 130.
Williams, R. S., und V. O. Homer-
berg 13, 21.
- Yamada, M. 53.
- Žemčužny, S. F. 73.

Sachverzeichnis.

Die mit * bezeichneten Seitenzahlen beziehen sich auf eigene Untersuchungen.

- Abkühlungskurven 85*, 116*, 118*.
Analyse 86*.
Ätzmittel 86*.
A₂-Umwandlung des Eisens 52.
Ausdehnung 50.
- Dystektikale, $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon$ 32, 127*, 131*.
Dystektikale, $\beta \rightleftharpoons \beta' + \alpha$ 24, 105*.
- Elektrische Leitfähigkeit 74, 75.
Elektrischer Widerstand 25, 50, 51, 52, 64, 76, 88*, 126*.
Entmischungskurve (s. Grenzkurve).
Erstarrung der α -Mischkristalle 17.
Erstarrung der β -Mischkristalle 25.
Erstarrung der γ -Mischkristalle 29, 118*, 123*.
Erstarrung der δ -Mischkristalle 31, 124*.
Erstarrung der ε -Mischkristalle 34, 124*.
Erstarrung der η -Mischkristalle 35, 124*.
Erstarrung der Schmelzen mit 36—45% Kupfer 117f.*
Erstarrung und Umwandlung der Legierungen mit 33—0% Kupfer 122ff.*
Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Aluminium-Zinklegierungen 63.
Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Gold-Zinklegierungen 65.
Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen (s. auch Umwandlungsschaubild).
Geschichtlicher Überblick 1ff.
Von O. Bauer und M. Hansen 137*.
Von H. C. H. Carpenter und C. A. Edwards 8.
Von G. Charpy 2.
Von E. Crepaz 36.
Von O. W. Ellis und M. A. Haughton 15.
Von J. L. Haughton und K. E. Bingham 11.
Von C. T. Heycock und F. H. Neville 3.
Von H. Imai 11.
Von D. Jitsuka 12.
Von N. Parravano 9.
Von O. Sackur 5.
Von E. S. Shepherd 4.
Von V. Tafel 6.
- Gießen 85*.
Grenzkurve $\alpha (\alpha + \beta)$: 10, 14, 16, 18, 88*ff.
- Grenzkurve $\beta (\alpha + \beta)$: 10, 15, 19, 36, 90ff.*, 101*.
Grenzkurve $\beta (\beta + \gamma)$: 26, 36, 105ff.*, 113*.
Grenzkurve $\gamma (\beta + \gamma)$: 28, 119ff.*
Grenzkurve $\gamma (\gamma + \delta)$: 31, 128*.
Grenzkurve $\gamma (\gamma + \varepsilon)$: 33, 128*.
Grenzkurve $\delta (\gamma + \delta)$: 31, 128*.
Grenzkurve $\delta (\delta + \varepsilon)$: 31, 125*.
Grenzkurve $\varepsilon (\gamma + \varepsilon)$: 33, 128*.
Grenzkurve $\varepsilon (\delta + \varepsilon)$: 31, 128*.
Grenzkurve $\varepsilon (\varepsilon + \eta)$: 34, 125*.
Grenzkurve $\eta (\varepsilon + \eta)$: 11, 34.
- Inhaltsverzeichnis III.
- Kombinationsschaubild von O. Bauer und M. Hansen 35.
Kombinationsschaubild von K. Bornemann 7.
Kombinationsschaubild von W. Broniewski 9.
Kombinationsschaubild von W. Guertler 7.
- Leitfähigkeit (s. elektrische Leitfähigkeit).
Leitfähigkeits-Konzentrationskurve 72.
Literatur 141.
Löslichkeitskurve (s. Grenzkurve).
- Metatektikale $\beta + \gamma \rightleftharpoons \beta'$ 27, 105*.
- Namenverzeichnis 147.
- Peritektikale ($\alpha + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \beta$) 16.
Peritektikale ($\beta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \gamma$) 26, 117ff.*
Peritektikale ($\gamma + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \delta$) 29, 123ff.*
Peritektikale ($\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \varepsilon$) 30, 123ff.*
Peritektikale ($\varepsilon + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \eta$) 34, 124ff.*
Potential (s. Spannung).
- Röntgenstruktur 80.
Röntgenstruktur, α -Kristallart 81.
Röntgenstruktur, β -Kristallart 53, 58, 61, 81.
Röntgenstruktur, γ -Kristallart 78, 82.
Röntgenstruktur, ε -Kristallart 83.
Röntgenstruktur, η -Kristallart 83.
- Sättigungsgrenze (s. Grenzkurve).
Sättigungskonzentration des α -Mischkristalls bei Raumtemperatur 19, 89*.

- Sättigungskonzentrationen des β -Mischkristalls bei Raumtemperatur 25, 28, 105*.
Sättigungskonzentrationen des γ -Mischkristalls bei Raumtemperatur 28, 119*, 128*.
Sättigungskonzentrationen des ε -Mischkristalls bei Raumtemperatur 128*, 134*.
Sättigungskonzentration des η -Mischkristalls bei Raumtemperatur 11.
Seigerung (s. umgekehrte Blockseigerung).
Schmelzen 84*.
Schlußergebnis 139*.
Spannung 70ff.
Spannungs-Konzentrationskurve 70.
Spezifische Wärme 48.
Suszeptibilität 79.
- Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes 75.
Temperaturkoeffizient der thermo-elektrischen Kraft 76.
Thermische Ausdehnung (s. Ausdehnung).
Thermoelektrische Kraft 76.
- Umgekehrte Blockseigerung 134.
Umwandlung im β -Mischkristall 37, 116ff.*
Umwandlung im β -Mischkristall, Änderung der Röntgenstruktur 53, 54, 58, 61.
Umwandlung im β -Mischkristall, Änderung der spezifischen Wärme 48.
Umwandlung im β -Mischkristall, Ausdehnungsanomalie 47, 48, 50.
Umwandlung im β -Mischkristall, doppelte 56, 116*.
Umwandlung im β -Mischkristall, elektrischer Widerstand 50, 52, 57.
Umwandlung im β -Mischkristall, Eutektoid-Theorie 8, 38ff., 45, 54, 55.
Umwandlung im β -Mischkristall, geschichtlicher Überblick 37.
Umwandlung im β -Mischkristall, kritische Zusammenfassung 59.
Umwandlung im β -Mischkristall, Löslichkeitsänderung 46, 49, 57, 105*, 113*.
Umwandlung im β -Mischkristall, Temperaturen der 36, 37, 46, 47, 49, 56, 57, 58, 59, 116*.
Umwandlung im β -Mischkristall, thermische Kurven 37, 56, 62, 116*.
Umwandlung im β -Mischkristall, Volumenänderung 47.
- Umwandlung im γ -Mischkristall 63, 118*.
Umwandlung im γ -Mischkristall, Ausdehnungsanomalie 63.
Umwandlung im γ -Mischkristall, elektrischer Widerstand 64.
Umwandlung im γ -Mischkristall, Temperaturen der 12, 64.
Umwandlung, vermutete, im α -Mischkristall 65, 87*.
Umwandlungspunkt des Kupfers 35.
Umwandlungspunkt des Zinks 35.
Umwandlungsschaubild (s. auch Erstarrungsschaubild).
Umwandlungsschaubild von M. L. V. Gayler 15.
Umwandlungsschaubild von J. L. Haughton und W. T. Griffiths 24.
Umwandlungsschaubild von C. H. Mathewson und P. Davidson 10.
Umwandlungsschaubild von P. Saldau und J. Schmidt 20.
- Verbindungen des Kupfers mit Zink, vermutete 66.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, geschichtlicher Überblick 66.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, kritische Besprechung 74.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung Cu_2Zn 74.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung CuZn 1, 9, 115*.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung Cu_2Zn_3 77.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung CuZn_2 1, 9, 79.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung Cu_4Zn_9 79, 130*.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung CuZn_4 2.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung CuZn_6 9, 80.
- Wärmebehandlung 85*.
Widerstand (s. elektrischer Widerstand).
- Zerfall, vermuteter, des β -Mischkristalls 8, 38, 54.
Zustandsbild, s. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild.
- Zusammenfassung 136*.

Handbuch des Materialprüfungswesens für Maschinen- und Bauingenieure.

Von Professor Dipl.-Ing. **Otto Wawrziniok** in Dresden. Zweite, vermehrte und vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 641 Textabbildungen. XX, 700 Seiten. 1923. Gebunden RM 24.—

Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau. Von Geh. Oberregierungsrat Professor Dr.-Ing. **A. Martens (†)**, Direktor des Materialprüfungsamts in Groß-Lichterfelde. In zwei Teilen.

Erster Teil: **Materialprüfungswesen, Probiermaschinen und Meßinstrumente.**

Vergriffen.

Zweiter Teil: **Die technisch wichtigen Eigenschaften der Metalle und Legierungen.**

Von Professor **E. Heyn (†)**. Hälfte A: Die wissenschaftlichen Grundlagen für das Studium der Metalle und Legierungen. Metallographie. Mit 489 Abbildungen im Text und 19 Tafeln. XXXII, 506 Seiten. 1912. Unveränderter Neudruck. 1926. Gebunden RM 42.—

O. Lasche. Konstruktion und Material im Bau von Dampfturbinen und Turbodynamos. Dritte, umgearbeitete Auflage von **W. Kieser**, Abteilungsdirektor der AEG-Turbinenfabrik. Mit 377 Textabbildungen. VII, 190 Seiten. 1925.

Gebunden RM 18.75

Elastizität und Festigkeit. Die für die Technik wichtigsten Sätze und deren erfahrungsmäßige Grundlage. Von Professor Dr.-Ing. **C. Bach** und Professor **R. Baumann** in Stuttgart. Neunte, vermehrte Auflage. Mit in den Text gedruckten Abbildungen, 2 Buchdrucktafeln und 25 Tafeln in Lichtdruck. XXVIII, 687 Seiten. 1924.

Gebunden RM 24.—

Festigkeitseigenschaften und Gefügebilder der Konstruktionsmaterialien.

Von Professor Dr.-Ing. **C. Bach** und Professor **R. Baumann** in Stuttgart. Zweite, stark vermehrte Auflage. Mit 936 Figuren. IV, 190 Seiten. 1921.

Gebunden RM 15.—

Die Kessel- und Maschinenbaumaterialien nach Erfahrungen aus der Abnahmepraxis kurz dargestellt für Werkstätten- und Betriebsingenieure und für Konstrukteure. Von **O. Hönigsberg**, Zivilingenieur in Wien. 13 Textfiguren. VIII, 90 Seiten. 1914.

RM 3.—

Die Werkstoffe für den Dampfkesselbau. Eigenschaften und Verhalten bei der Herstellung, Weiterverarbeitung und im Betriebe. Von Dr.-Ing. **Kurt Meerbach**. Mit 53 Textabbildungen. VIII, 198 Seiten. 1922.

RM 7.50; gebunden RM 9.—

Werkstoffprüfung für Maschinen- und Eisenbau. Von Dr. **G. Schulze**, Ständ. Mitglied am Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, und Studienrat Dipl.-Ing. **E. Vollhardt**. Mit 213 Textabbildungen. VIII, 185 Seiten. 1923.

RM 7.—; gebunden RM 7.80

Die Verfestigung der Metalle durch mechanische Beanspruchung. Die bestehenden Hypothesen und ihre Diskussion. Von Professor Dr. **H. W. Fraenkel** in Frankfurt a. M. Mit 9 Textfiguren und 2 Tafeln. V, 46 Seiten. 1920.

RM 1.80

Über die Festigkeit elektrisch geschweißter Hohlkörper. Versuche, veranstaltet vom Schweizerischen Verein von Dampfkessel-Besitzern. Berichterstatter: Obering. **E. Höhn**. 130 Seiten. 1924.

RM 4.50

Das technische Eisen. Konstitution und Eigenschaften. Von Dr.-Ing. **Paul Oberhoffer**, o. Professor des Eisenhüttenmännischen-Instituts an der Technischen Hochschule Aachen. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 610 Abbildungen im Text und 20 Tabellen. X, 598 Seiten. 1925. Gebunden RM 31.50

Die Formstoffe der Eisen- und Stahlgießerei. Ihr Wesen, ihre Prüfung und Aufbereitung. Von **Carl Irresberger**. Mit 241 Textabbildungen. V, 245 Seiten. 1920. RM 10.—

Breareley-Schäfer, Die Einsatzhärtung von Eisen und Stahl. Berechtigte deutsche Bearbeitung der Schrift „The Case Hardening of Steel“ von **Harry Breareley** in Sheffield. Von Dr.-Ing. **Rudolf Schäfer**. Mit 124 Textabbildungen. VIII, 250 Seiten. 1926. Gebunden RM 19.50

Die natürliche und künstliche Alterung des gehärteten Stahles. Physikalische und metallographische Untersuchungen. Von Dr.-Ing. **Andreas Weber** in München. Mit 105 Abbildungen im Text und auf 12 Tafeln. IV, 78 Seiten. 1926. RM 7.50; gebunden RM 9.—

Die Konstruktionsstähle und ihre Wärmebehandlung. Von Dr.-Ing. **Rudolf Schäfer**. Mit 205 Textabbildungen und 1 Tafel. VIII, 370 Seiten. 1923. Gebunden RM 15.—

Die Edelmstähle. Ihre metallurgischen Grundlagen. Von Dr.-Ing. **F. Rapatz**. Mit 93 Abbildungen. VI, 219 Seiten. 1925. Gebunden RM 12.—

Die Brinellsche Kugeldruckprobe und ihre praktische Anwendung der Werkstoffprüfung in Industriebetrieben. Von Ing. **P. Wilh. Döhmer** in Schweinfurt. Mit 147 Abbildungen im Text und 42 Zahlentafeln. VI, 186 Seiten. 1925. Gebunden RM 18.—

Die Theorie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Studien über das Erstarrungs- und Umwandelungsschauspiel nebst einem Anhang: Kaltrecken und Glühen nach dem Kaltrecken. Von **E. Heyn†**, weiland Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung. Herausgegeben von Professor Dipl.-Ing. **E. Wetzel**. Mit 103 Textabbildungen und XVI Tafeln. VIII, 185 Seiten. 1924. Gebunden RM 12.—

E. Preuß, Die praktische Nutzenanwendung der Prüfung des Eisens durch Ätzverfahren und mit Hilfe des Mikroskopes. Für Ingenieure, insbesondere Betriebsbeamte. Bearbeitet von Professor Dr. **G. Berndt** und Professor Dr.-Ing. **M. v. Schwarz**, Privatdozent. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 204 Figuren im Text und auf 1 Tafel. VIII, 198 Seiten. 1927. RM 7.80; gebunden RM 9.20

Edelmetall-Probierkunde nebst einigen Unedelmetallbestimmungen. Von Dipl.-Ing. **F. Michel**, Direktor der staatl. Probieranstalt in Pforzheim. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. IV, 68 Seiten. 1927. RM 3.50