**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen. LXXIV.**

Über das ternäre System Eisen—Kupfer—Nickel.

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 6 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Zustandsdiagramme der drei binären Systeme Fe—Cu, Cu—Ni, Ni—Fe, auf deren Kenntnis sich die Untersuchung des Dreistoffsystems Fe—Cu—Ni gründet, sind von SAHMEN¹ und GUERTLER und TAMMANN² festgestellt. Nach ihnen sind Fe und Cu in festem Zustande beiderseits wenig ineinander löslich. Die Lücke der Mischbarkeit erstreckt sich von 3.5—97.25% Cu und innerhalb derselben bildet sich der gesättigte Cu-reiche Mischkristall *b* aus dem gesättigten Fe-reichen Mischkristall *a* unter Aufnahme von Schmelze *E* nach der Gleichung:

Die Paare Cu—Ni und Fe—Ni hingegen bilden lückenlose Reihen von Mischkristallen. Da alle drei Metalle in ihren binären Kombinationen Mischkristalle zu bilden vermögen, so ist zu erwarten, daß sich aus den ternären Schmelzen dieser Metalle ternäre Mischkristalle ausscheiden werden und daß die Lücke der Mischbarkeit im System Fe—Cu bei Zugabe von Nickel kleiner werden und bei gewissen Konzentrationen verschwinden wird. Verbindet man im Konzentrationsdreieck die diese Konzentrationen darstellenden Punkte, so erhält man eine Kurve, welche die Sättigungsgrenze ternärer Mischkristalle darstellt und die Fläche des Konzentrationsdreieckes abgrenzt in zwei Zustandsfelder, das Gebiet der Mischungslücke, wo zwei verschieden zusammengesetzte, unter sich nicht mischbare ternäre Mischkristalle koexistieren und in das Gebiet voll-

¹ „Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium, *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 9.

² „Über Eisen-Nickellegierungen, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 211; „Über Kupfer-Nickellegierungen“, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 25.

ständiger isomorpher Mischbarkeit, wo jede Legierung aus einer Art ternärer Mischkrystalle besteht.

Nachdem Glieder der binären Mischungsreihen Fe—Ni und Ni—Cu als Nickelstähle bzw. Konstantan (50% Cu + 50% Ni) praktische Bedeutung erlangt haben, ist es für die Beurteilung der Frage, wie weit sich in diesen Legierungen zwei Komponenten mit Vorteil durch die dritte ersetzen lassen und wie weit sich außerdem unter den ternären Mischungen besonders ausgezeichnete Glieder finden werden, wesentlich, die Grenzen der Mischungslücke zu kennen. Diese vor allem habe ich im folgenden festzustellen gesucht. Dabei wurde der Hauptwert nicht auf die thermische, sondern auf die mikrographische Untersuchung des Systems gelegt, welche aus später ersichtlichen Gründen am einfachsten zum Ziele führt.

Zur Darstellung der Legierungen dienten elektrolytisches Kupfer und Nickel von Kahlbaum und Kruppsches Flußseisen, das folgende Verunreinigungen enthielt:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 0.07 \\ \text{Si} &= 0.02 \\ \text{Mn} &= 0.09 \\ \text{P} &= 0.01 \\ \text{S} &= 0.03 \\ \text{Cu} &= 0.02 \end{aligned}$$

Die Metallgemische im Gewicht von je 20—30 g wurden in Porzellanschmelzröhren unter einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen, bis etwa 100° über die Temperatur des Beginns der Krystallisation erhitzt und die Abkühlungskurven gewöhnlich bis 1000° bestimmt. Da dem Beginn der Krystallisation stets Unterkühlungen (bis zu 40°) vorausgingen, so wurden die Schmelzen bis zum Eintritt der Krystallisation gerührt, wodurch die Unterkühlungen behoben wurden. Nach der thermischen Untersuchung wurden alle Reguli, deren Konzentration in der Nähe der Mischungsgrenze lag, in zwei Hälften geschnitten und die durch einstündiges Erhitzen der einen Hälfte auf 100° unterhalb des Schmelzintervalles verursachte Veränderung der Struktur untersucht. Es wurden so diejenigen Konzentrationen festzustellen gesucht, bei denen durch Exponieren gerade noch eine völlige Homogenisierung zu erreichen war.

Die Zustandsänderungen infolge der Umwandlungspunkte des Eisens und Nickels sind im folgenden nicht berücksichtigt, da sich die Temperaturen der Umwandlungen in den ternären Legierungen nicht mit Sicherheit feststellen ließen.

Das Raumdiagramm.

Auf Grundlage der Arbeiten von SCHREINEMAKERS,¹ welche das Auftreten binärer Mischkristalle in ternären Systemen, sowie ternärer

Fig. 1a und 1b.

¹ Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe, *Zeitschr. phys. Chem.* 50—52 (1905), 169. 513. 547.

Mischkrystalle bei lückenloser Mischbarkeit behandeln, kann man sich für den vorliegenden Fall, wo in ternären isomorphen Gemischen eine Lücke auftritt, folgende Vorstellung von dem Raumdiagramm machen.

Fig. 1 a zeigt eine Durchsicht durch das Raummodell, dem die binären Realdiagramme Fe—Cu, Cu—Ni und Ni—Fe zugrunde gelegt sind. Bei dieser Darstellung ist das die vordere Prismenfläche bildende System Fe—Cu in der Papierebene liegend gedacht, während die beiden anderen Prismenflächen bildenden Systeme Cu—Ni und Ni—Fe dahinter in perspektivischer Verkürzung erscheinen. Fig. 1 b stellt die Horizontalprojektion des Raumdiagrammes in der Ebene des Konzentrationsdreieckes dar.

Im Raumdiagramm Fig. 1 a unterscheiden wir zunächst die Fläche des Beginnes der Krystallisation. Sie ist begrenzt durch die Kurven der primären Ausscheidung binärer Mischkrystalle $ADEB$, BC , CA in den drei binären Systemen Fe—Cu, Cu—Ni und Ni—Fe. Die Fläche bildet eine muldenförmige Senkung, welche von AC ausgehend in der Richtung auf F sich zu tieferen Temperaturen abwärts senkt.

Bei Temperaturen oberhalb dieser Fläche sind alle Legierungen flüssig. Entzieht man den Schmelzen Wärme, so beginnt bei den Temperaturen der Fläche $ADEBCA$ die Ausscheidung ternärer Mischkrystalle. Während der Krystallisation der Schmelzen ändert sich ihre Zusammensetzung nach Maßgabe ihrer Krystallisationsbahnen, deren Verlauf auf der Fläche $ADEBCA$ durch die oben beschriebene Form dieser Fläche bedingt und in Fig. 1 b durch Pfeile angedeutet ist. Gleichzeitig durchlaufen die Konzentrationen der mit den Schmelzen im Gleichgewicht befindlichen Mischkrystalle, welche sich unter gleichzeitiger Aufnahme zweier Komponenten aus den Schmelzen ändern, entsprechende Bahnen auf der Fläche des Endes der Krystallisation $AambBCA$. Diese wird in den binären Systemen begrenzt von den Kurven des Endes der Krystallisation, im ternären System durch den Schnitt amb mit der Fläche des Endes der Krystallisation im Gebiet der Mischungslücke. Die Bahnen, welche die Konzentrationen der Krystalle auf der Fläche $AambBCA$ durchlaufen, können analog den Krystallisationsbahnen der Schmelzen als die Schmelzbahnen der Krystalle bezeichnet werden, da sich auf ihnen bei Wärmezufuhr die Konzentration der schmelzenden Krystalle ändert.

Die Temperatur, bei welcher die Schmelze einer bestimmten

Legierung c zu krystallisieren beginnt, ist der Punkt, in welchem das im Konzentrationsdreieck errichtete Lot, welches die Zusammensetzung der Legierung im Raum angibt, die Fläche des Beginnes der Krystallisation $ADEBCA$ schneidet. Es entsteht bei dieser Temperatur das divariante System Mischkrystall k + Schmelze c + Dampf, und die Abkühlungskurve der Legierung c muß bei dieser Temperatur einen Knick, den Beginn des Krystallisationsintervalles, zeigen. Bei sinkender Temperatur ändert sich die Konzentration der Schmelze c auf der Krystallisationsbahn cc' , die Konzentration des Krystalls k auf der Schmelzbahn kk' . Liegt die Konzentration der Legierung, wie angenommen, außerhalb der Mischungslücke amb und außerhalb des Gebietes $mFEb$ (Fig. 1b), so ist die Krystallisation beendet, wenn das Konzentrationslot die Fläche $AambBCA$ schneidet, im Falle der Legierung c in k' , da in diesem Punkte die Konzentration des gebildeten Mischkrystalles gleich der ursprünglichen Konzentration der Schmelze wird. Auf der Abkühlungskurve findet sich bei dieser Temperatur das Ende des Krystallisationsintervalles. Die Legierungen dieses Konzentrationsbereiches krystallisieren also vollständig innerhalb eines Temperaturintervalles und müssen aus unter sich gleichartigen, ungesättigten ternären Mischkrystallen bestehen.

Liegt die Konzentration innerhalb der Mischungslücke amb , etwa in c_1 , so verläuft ihre Krystallisation zunächst wie vorhin: Im Punkte c_1 (Fig. 1a) beginnen aus der Schmelze von dieser Zusammensetzung ternäre Mischkrystalle von der Anfangskonzentration k_1 sich auszuscheiden. Ihre Konzentration ändert sich mit fortschreitender Abkühlung kontinuierlich auf $k_1 m_1$, bis im Punkte m_1 die Sättigungsgrenze amb ternärer Mischkrystalle erreicht ist und dieselben keine Schmelze mehr aufnehmen. Unterdessen hat die Schmelze die Konzentration s des Schnittpunktes ihrer Krystallisationsbahn $c_1 s$ mit der Kurve FE erreicht, und bei weiterer Wärmeentziehung reagiert nun die Schmelze s mit eisenreichen gesättigten Mischkrystallen m_1 unter Bildung kupferreicherer gesättigter Mischkrystalle m_2 , gemäß der Gleichung:

Es entsteht also bei der Temperatur von $m_1 s$ (Fig. 1a) durch das Hinzutreten der neuen Phase m_2 das monovariante System $m_1 + m_2 + s$ + Dampf. Auf der Abkühlungskurve muß daher bei dieser Temperatur (p) ein zweiter Knick auftreten, welcher den Beginn der gleich-

zeitigen Ausscheidung zweier gesättigter Mischkrystalle anzeigt. Indem bei weiterer Abkühlung eine ganze Reihe Systeme

$$\begin{array}{c} m_1 + m_2 + s \\ m_1' + m_2' + s' \\ m_1'' + m_2'' + s'' \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \mu_1 + \mu_2 + \sigma \end{array}$$

durchlaufen werden, erkennt man, daß sich nunmehr die Konzentration des Mischkrystalls m_1 in der Richtung m_1a , die des Mischkrystalls m_2 in der Richtung m_2b und die der Schmelze s in der Richtung sE ändert. Die Äste ma und mb der Sättigungskurve sind also die Schmelzbahnen gesättigter Mischkrystalle, und die Kurve FE ist die Krystallisationsbahn derjenigen Schmelzen, welche immer mit zwei gesättigten Mischkrystallen im Gleichgewicht sind. Das Ende der Reaktion, bei der sich nicht allein die Menge, sondern auch die Zusammensetzung der Schmelze und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Krystallarten ändert, ist im Punkt q erreicht, welcher die Temperatur des Schnittpunktes des Konzentrationslotes c_1 mit der Fläche amb , d. h. das Ende des sekundären Krystallisationsintervalles auf der Abkühlungskurve angibt. Die Legierung c_1 ist dann völlig krystallisiert und besteht aus gesättigten Mischkrystallen von den Endkonzentrationen μ_1 und μ_2 .

Aus dem beschriebenen Verlauf der Krystallisation von Legierungen innerhalb der Mischungslücke geht hervor, daß in dem Raum zwischen der Fläche des Beginns der Krystallisation $ADEBCA$ und den Flächen des Endes der Krystallisation $AambBCA$ und amb , dem Existenzgebiet von Krystallen in Berührung mit Schmelze, noch eine weitere Grenzfläche liegen muß, welche das Existenzgebiet von Schmelze im Gleichgewicht mit einer Krystallart trennt von dem Existenzgebiet von Schmelze im Gleichgewicht mit zwei Krystallarten. Die Punkte dieser Fläche $amFE$ sind die Anfangstemperaturen der sekundären Krystallisationsintervalle (p). Die Kante ab dieser Fläche muß zusammenfallen mit der Kante ab der Fläche des Endes der Krystallisation amb , da sich in dem binären System Fe—Cu als Grenzfall die sekundäre Krystallisation bei konstanter Temperatur vollzieht, das sekundäre Krystallisationsintervall also gleich Null wird. Ihre zweite Kante am hat die Fläche $amFE$, ebenfalls gemeinsam mit der Fläche des Endes der Krystallisation amb . Verschiebt sich nämlich die Konzentration der Legierung c_1

in der Richtung m_1 (Fig. 1 b), so ersieht man aus Fig. 1 a, daß das sekundäre Krystallisationsintervall $p q$ immer kleiner wird, je mehr man sich der Sättigungsgrenze ternärer Mischkrystalle $a m$ nähert und daß es gerade Null werden muß, wenn diese erreicht ist, da die Krystallisation einer Legierung von der auf $a m$ liegenden Konzentration m_1 gerade beendet ist, wenn die ausgeschiedenen Krystalle die Anfangskonzentration der Schmelze (m_1) erreicht haben. Mit der gegenüberliegenden Kante FE schneidet die Fläche $a m FE$ die Fläche des Beginns der Krystallisation $ADEBCA$, da die Punkte der Kurve FE diejenigen Konzentrationen der flüssigen Phase angeben, welche sich mit gesättigten Mischkrystallen $a m$ und $m b$ im Gleichgewicht befinden. Die vierte Kante, die Konode $m F$, verbindet den Punkt m auf der Fläche des Endes der Krystallisation mit dem korrespondierenden Punkte F auf der Fläche des Beginns der Krystallisation und stellt dar die obere Temperaturgrenze für das Existenzgebiet von Schmelze im Gleichgewicht mit zwei Krystallarten. Denkt man sich das Gleichgewicht $s + m_1 + m_2$ zu höheren Temperaturen aufrückend, so wird die Differenz $m_1 m_2$ in der Zusammensetzung der gesättigten Mischkrystalle immer kleiner und das Dreieck $m_1 m_2 s$ (Fig. 1 b), dessen Ecken die Konzentrationen der im Gleichgewicht befindlichen Phasen angeben, wird immer schmaler, bis in m die Differenz $m_1 m_2$ gleich Null wird, das Dreieck $m_1 m_2 s$ zu der Geraden $m F$ zusammenschrumpft und das Gleichgewicht $m_1 + m_2 + s$ damit übergeht in das Gleichgewicht $m + F$.

Betrachten wir noch den besonderen Verlauf der Krystallisation in dem Konzentrationsbereich $m F E b$, welcher außerhalb der Mischungslücke liegt und dem Gebiet ungesättigter Mischkrystalle angehört. In dem Grenzfall einer Legierung r auf $m b$ (Fig. 1 b) beginnt die Krystallisation oberhalb $m_1 s$ (Fig. 1 a) innerhalb eines primären Intervalles, und nach Abscheidung des gesättigten Mischkrystalles m_1 wird ein sekundäres Intervall $r r'$ durchlaufen, wobei sich die Reaktion $m_1 + s = m_2$ abspielt. In r' , dem Ende des sekundären Intervalles, ist die Krystallisation beendet, nachdem sich der Mischkrystall von der Anfangskonzentration m_1 und der Endkonzentration μ_1' , ohne Rest zu hinterlassen, in den gesättigten Mischkrystall r' umgesetzt hat. Die Legierung krystallisiert also wie solche, deren Konzentrationen innerhalb der Mischungslücke $a m b$ liegen, innerhalb zweier Temperaturintervalle, besteht aber im Gegensatz zu jenen nur aus einer Art gesättigter Mischkrystalle. Fällt nun die Konzentration einer Legierung in den Konzentrationsbereich

$mFEb$, so vollzieht sich ihre Krystallisation innerhalb dreier Temperaturintervalle. Eine Legierung t durchläuft bei ihrer Krystallisation, ebenso wie r , zunächst ein primäres Intervall oberhalb m_1s , dann ein sekundäres, tt' . Da bei der Endtemperatur t' des sekundären Intervalles der gesättigte Mischkrystall der Reihe am , welcher sich unter Reaktion mit der Schmelze restlos in einen gesättigten Mischkrystall der Reihe mb umsetzt, verschwindet, so muß der Punkt t' in einer Fortsetzung $mfEb$ der Fläche amb liegen, welche das Existenzgebiet von Schmelze + zwei Krystallarten nach tieferen Temperaturen zu abgrenzt. Nach Beendigung der Reaktion ist aber in diesem Falle noch Schmelze übrig, und diese krystallisiert nun in einem tertiären Intervall $t'v$, indem sich ihre Konzentration von der Krystallisationsbahn FE weg, auf einer zum Punkte B (Cu) laufenden Bahn und die Konzentration der Krystalle von der Schmelzbahn gesättigter Mischkrystalle mb weg bis v ändert, wo die Anfangskonzentration der ursprünglichen Schmelze erreicht und damit die Krystallisation beendet ist. Die Legierung besteht dann aus unter sich einheitlichen ungesättigten Mischkrystallen.

Es wird also bei der Krystallisation dieser Legierungen oberhalb der Fläche $amFE$ ein divariantes Gleichgewicht, Schmelze + eine Krystallart, durchlaufen, dasselbe wird bei den Temperaturen dieser Fläche infolge Auftretens einer zweiten Krystallart monovariant und von den Temperaturen der Fläche $amfE$ durch Wiederverschwinden der ersteren, intermediär gebildeten Krystallart nochmals divariant.

Sind die Konzentrationen ternärer Schmelzen Punkte der Krystallisationsbahn FE , so können Mischkrystalle ma nicht mehr auftreten, die Krystallisation beginnt vielmehr gleich mit der Ausscheidung eines Mischkrystalles der Reihe mb , im Falle einer Schmelze s mit der Ausscheidung von m_2 . Da nur eine Krystallart vorhanden ist, so kann sich die Konzentration der Schmelze nicht mehr auf FE und die der Krystalle nicht mehr auf mb bewegen, sondern beide müssen diese Kurven verlassen und besonderen Bahnen folgen, bis die Krystallisation beendet ist. Auf der Grenze FE des Gebietes $mFEb$ ist also der Verlauf der Krystallisation innerhalb eines Temperaturintervalles wieder derselbe wie in dem zuerst beschriebenen Gebiete außerhalb $amFE$, nur mit dem Unterschiede, daß sich zu Anfang ein gesättigter Mischkrystall ausscheidet, während das Endprodukt der Krystallisation wie dort ein ungesättigter Mischkrystall ist.

Aus dem vorstehend beschriebenen Raumdiagramm Fe—Cu—Ni ersieht man, daß die Sättigungsgrenze ternärer Mischkrystalle sich darstellt als die Schnittkurve zweier Flächen, nämlich der Schmelzfläche einheitlicher, ungesättigter Mischkrystalle im Gebiet der vollständigen Mischbarkeit und der Schmelzfläche zweier verschieden zusammengesetzter gesättigter Mischkrystalle im Gebiet der Mischungslücke. Da aber die Diffusionsgeschwindigkeit der Schmelze in die Krystalle im Verhältnis zur Abkühlungsgeschwindigkeit, wie man sie zur Aufnahme der Abkühlungskurven einhalten muß, zu klein ist, so vollzieht sich die Krystallisation nicht dem Gleichgewicht entsprechend und man kann die Lage jener Flächen aus den Endtemperaturen der Krystallisationsintervalle, die an sich schon meist nur undeutlich erkennbar sind, nicht mit Sicherheit bestimmen. Daher sind die Resultate der eingangs erwähnten mikrographischen Methode, bei der man durch Exponieren den Gleichgewichtszustand herbeizuführen sucht, wohl zuverlässiger als die betreffenden, aus den Abkühlungskurven gezogenen Schlüsse.

Die Versuchsergebnisse.

In Tabelle 1 sind die den Abkühlungskurven entnommenen thermischen Daten, nach Schnitten geordnet, zusammengestellt. Die Lage der Schnitte, auf welchen Konzentrationen untersucht wurden, ersieht man aus Fig. 2. Ferner zeigt Fig. 2 die experimentell ermittelte Kurve der Mischungslücke *amb*. Man erkennt, daß die Lage dieser Kurve im Konzentrationsdreieck keine symmetrische ist, sondern daß sie nach dem System Nickel—Kupfer zu verschoben ist. Diese Verschiebung entspricht der von TAMMANN¹ für die binären Systeme konstatierten Tatsache, daß allgemein die höher schmelzende Komponente mehr von der niedriger schmelzenden Komponente im festen Zustande zu lösen vermag, als die letztere von der ersteren. Die Lage der (gestrichelten) Krystallisationsbahn *EF* ist experimentell nicht sichergestellt. Endlich findet man noch in der Figur die Krystallisationsisothermen mit den zugehörigen Schmelzisothermen für die Temperaturen 1200, 1300, 1400, 1500°. Erstere sind ganz ausgezogen und bringen die früher erwähnte Form der Fläche des Beginns der Krystallisation deutlich zum Ausdruck; die Schmelzisothermen sind gestrichelt. Im folgenden

¹ „Über den Isomorphismus der Elemente“, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 453.

Tabelle 1.

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen in Gewichtsprozent.			Temperaturen d. Ausscheidg. einer Kry- stallart		Temp. der gleichzeitigen Ausscheidung zweier Kry- stallarten		Temp. der Ausscheidung einer Kry- stallart		Bezeichnung der Schnitte
	Fe	Cu	Ni	Beginn	Ende	Beginn	Ende	Beginn	Ende	
1	50	50	—	1430	—	1109		—	—	I
2	40	40	20	1372	—	1171	1136	—	—	
3	35	35	30	1358	—	1208	1170	—	—	
4	33.3	33.3	33.3	1345	—	1210	1190	—	—	
5	30	30	40	1361	1275	—	—	—	—	
6	27.5	27.5	45	1372	1310	—	—	—	—	
7	20	20	60	1397	1330	—	—	—	—	
8	10	10	80	1423	1388	—	—	—	—	
9	—	—	100	1451		—	—	—	—	
	75	—	25	1500		—	—	—	—	II
10	72	4	24	1465	1410	—	—	—	—	
11	63	16	21	1430	1298	—	—	—	—	
12	60	20	20	1418	—	1188	?	—	—	
	42.8	42.8	14.3	1385	—	1165	1135	interpoliert		
	—	100	—	1083		—	—	—	—	
18	45	21	34	1393	1333	—	—	} zerstreute Punkte		
19	45	23	32	1377	1342	—	—			
20	—	50	50	1305	1232	—	—	—	—	
21	18	41	41	1337	1275	—	—	—	—	
22	22	39	39	1343	1265	—	—	—	—	
4	33.3	33.3	33.3	1345	—	1210	1190	—	—	
12	60	20	20	1418	—	1188	?	—	—	
23	95	2.5	2.5	1502	1460	—	—	—	—	
24	22	33	45	1337	—	1217	?	zerstr. Punkt		
	100	—	—	1525		—	—	—	—	IV
	42.8	42.8	14.3	1385	—	1165	1135	interpoliert		
13	20	60	20	1310	—	1180	1135	—	—	
14	16	63	21	1288	—	1180	1120	—	—	
15	12	66	22	1281	—	1183	—	?	1130	
16	8	69	23	—	—	1255	—	?	1130	
17	4	72	24	—	—	—	—	1251	1125	
	—	75	25	1215	1140	—	—	—	—	

sind die Versuchsergebnisse im einzelnen an der Hand der Schnitte beschrieben.

Die Bedeutung der Schnittfigur (Fig. 3) ist nach dem Vorhergehenden und aus den Bezeichnungen der Zustandsgebiete ohne

weiteres verständlich. Die Grenze der Mischungslücke L_1 in diesem Schnitt kann als Schnittpunkt der unter stumpfem Winkel sich

Fig. 2.

schneidenden Kurven des Endes der Krystallisation nicht mit genügender Sicherheit bestimmt werden. Zufolge der mikroskopischen

Fig. 3.

Untersuchung der Struktur der Legierungen liegt sie sehr nahe bei 40% Ni. Exponiert man nämlich eine Legierung von diesem Nickelgehalt (Nr. 5 in Tabelle 1), welche bei gewöhnlicher Abkühlung aufser grofsen Polygonen noch beträchtliche Mengen eines zweiten Strukturelementes enthält, 1 Stunde auf 1200°, so verschwindet dieses zweite Element bis auf minimale Spuren und die Legierung ist fast vollständig homogen.

In dem Gebiet der Mischungslücke, wo zwei gesättigte Mischkrystalle koexistieren, sieht man auf den ungeätzten Schliiffflächen der Reguli lange, unter bestimmten Winkeln sich kreuzende Reihen aus Krystallen eines grauen, primär gebildeten Strukturelementes, umgeben von einem gelblichen, sekundär ausgeschiedenen Strukturelement. Ersteres ist anzusprechen als ein primär entstandener gesättigter Mischkrystall der Reihe *a m* (vgl. Fig. 2), letzteres als ein sekundärer, während der Reaktion $m_1 + s = m_2$ gebildeter gesättigter Mischkrystall der Reihe *m b*.

Die Schnittfigur (Fig. 4) ist zur vollständigeren Übersicht bis zum reinen Kupfer ergänzt, wobei die nicht experimentell ermittelten Teile der Kurven gestrichelt sind. Die Konzentration L_2 der Mischungsgrenze mufs hier bei rund 18% Cu liegen, denn die

Fig. 4.

Legierung Nr. 11 mit 16% Cu wird durch Exponieren völlig homogen, während in der Legierung Nr. 12 mit 20% Cu ein Rest eines sekundär ausgeschiedenen Mischkrystalles der Reihe *mb* zurückbleibt, der bei weiterem Exponieren nicht mehr abnimmt. Ein Regulus mit 4% Cu (Nr. 10) ist schon bei schnellerer Abkühlung fast homogen. Durch Exponieren kann derselbe leicht völlig homogenisiert werden, wobei die feinen Trennungslinien der einzelnen Polygone auf der Schlißfläche stellenweise ganz verschwinden. Beim Ätzen mit HNO_3 traten auf den Schlißflächen sowohl exponierter wie nicht exponierter Stücke dieser Legierung Zeichnungen hervor, welche durch helle und dunkle, unter sich parallele und unter bestimmtem Winkel sich kreuzende Streifen gebildet werden. In Fig. 1 (Tafel I) sind diese Zeichnungen auf der Schlißfläche eines exponierten Stückes der Legierung wiedergegeben.

Zwischen Schnitt I und II wurde die Lage der Mischungslücke durch Untersuchung der Konzentrationen 45% Fe + 21% Cu + 34% Ni (Nr. 18) und 45% Fe + 23% Cu + 32% Ni (Nr. 19) bestimmt. Das Aussehen der nicht exponierten Hälfte von Nr. 18 ist in Fig. 2 (Tafel I) wiedergegeben. Aus dem Vorhandensein von Umhüllungen, welche die hellen, primär ausgeschiedenen Kerne von den dunkelgeätzten Relikten eines zuletzt ausgeschiedenen Strukturelementes trennen, ersieht man, daß sich bei der Krystallisation kein Gleichgewicht eingestellt hat. Den Erfolg des Exponierens zeigt Fig. 3. Die Legierung ist völlig homogen geworden und besteht ganz aus großen Krystallen von einheitlicher Zusammensetzung. Man sieht infolgedessen die Krystallpolyeder nur durch feine Linien voneinander getrennt. Ihre Zusammensetzung muß nahezu die eines gesättigten Mischkrystalles sein, da die Legierung Nr. 19, welche nur 2% Kupfer mehr enthält, beim Exponieren nicht mehr homogen wird (Fig. 4).

$$\text{Fe} - \begin{cases} 50\% \text{ Cu} \\ 50\% \text{ Ni} \end{cases} \quad (\text{III})$$

Dieser Schnitt ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Konzentration des Punktes L_4 , wo der Ast *am* der Sättigungskurve (vgl. Fig. 2) die Schnittebene unter einem sehr spitzen Winkel schneidet, ist nicht näher ermittelt. Der Punkt L_6 , der Schnittpunkt des anderen Astes *mb* der Sättigungskurve mit der Schnittebene, muß bei rund 20% Fe liegen. Eine Legierung mit 22% Fe wird nämlich beim Exponieren nicht ganz homogen, sondern es hinterbleiben noch

scharf umgrenzte Relikte eines zweiten Strukturelementes, welches sich beim Ätzen mit HNO_3 dunkel färbt. Diese Relikte verschwinden aber vollständig bei 18% Fe, wenn die primär ausgeschiedenen Krystalle nicht zu groß sind. Aus Fig. 5 u. 6 (Taf. I) ist der Gang der Homogenisierung deutlich zu ersehen. Schon während der schnellen Krystallisation bei gewöhnlichen Abkühlungsbedingungen beginnt,

Fig. 5.

wie Fig. 5 zeigt, ein Teil der hellen, primär ausgeschiedenen Krystalle mit den einander zunächst gelegenen Flächen infolge der Diffusion zusammenzuwachsen. Es bilden sich an den Übergangsstellen dunkelgraue verwaschene Bänder, die beim Exponieren, wie aus Fig. 6 ersichtlich, matter werden und schließlich ganz verschwinden. An Stellen, wo größere Mengen von Schmelze sich zwischen größeren primär ausgeschiedenen Krystallen angesammelt hatten, vollzieht sich der Konzentrationsausgleich zwischen Schmelze und Krystallen weniger vollständig und es bleibt ein schärfer umgrenzter Rest zurück. Beim Exponieren runden sich diese Gebilde durch fortschreitenden Konzentrationsausgleich mit der Umgebung ab, werden so von den zusammenwachsenden primär ausgeschiedenen Krystallen umhüllt und bleiben als die in Fig. 6 sichtbaren dunklen Punkte zurück. Die Anfänge dieser letzteren Erscheinung bemerkt man auch in Fig. 5 (vgl. auch Fig. 4).

Der eisenreichere Teil des Schnittes (Fig. 6) wurde nicht untersucht. Die Konzentration von L_7 liefs sich aus den Abkühlungskurven wie auch durch Exponieren der Reguli nur annähernd festlegen, da sich bei dem früher beschriebenen, komplizierteren Verlauf der Krystallisation in diesem Gebiet das Gleichgewicht nur sehr

Fig. 6.

ungenügend einstellt. Dadurch werden die thermischen Effekte auf den Abkühlungskurven undeutlich und treten bei anderen als dem Gleichgewicht entsprechenden Temperaturen auf. Aus demselben Grunde gelang es auch nicht, durch Homogenisieren der Reguli die Lage der Mischungsgrenze sicher zu bestimmen.

Nach dem Exponieren des Regulus Nr. 14 mit 16% Fe war die Begrenzung der primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristalle *a m* gerade so scharf wie vorher, und ihr Mengenverhältnis zu dem die Grundmasse bildenden gesättigten Mischkristall aus der Reihe *b m* hatte sich nicht merklich verändert (vgl. Fig. 7, Taf. I); die Konzentration der Legierung liegt also sicher noch innerhalb der Mischungslücke, dagegen hatte das Exponieren des Regulus Nr. 15 mit 12% Fe eine beträchtliche Homogenisierung zur Folge. In Fig. 8, Taf. I, welche sich auf diese Konzentration bezieht, bemerkt man deutlich einen kontinuierlichen Übergang der primär ausgeschiedenen Kristalle in die Grundmasse. Es ist daher angenommen, daß diese Konzentration bereits außerhalb der Mischungslücke liegt,

deren Grenze auf diesem Schnitt also zwischen 16 und 12%, bei rund 14% Fe liegen mufs. Die primär ausgeschiedenen Krystalle in den Reguli Nr. 15 (12% Fe) und 16 (8% Fe) verschwinden indessen selbst bei 3stündigem Exponieren nicht vollständig. Dagegen wurde die Legierung Nr. 17 (mit 4% Fe), welche, wie aus der Schnittfigur ersichtlich innerhalb eines Temperaturintervalles krystallisiert, vollständig homogen. Man sieht auf der Schlißfläche des exponierten Regulus nur noch Spuren der polygonalen Begrenzung der Krystalle. Außerdem gewahrt man Systeme aus dunklen unter sich parallelen, meist etwas gekrümmten Strichen, die möglicherweise den Gleitflächen der Krystalle zuzuschreiben sind.

Bezüglich der Eigenschaften der ternären Fe—Cu—Ni-Legierungen sei noch bemerkt, dafs bei mittleren Konzentrationen die Reguli häufig blasige Hohlräume zeigten, und das Zusammenschmelzen der drei Metalle in diesen Fällen von heftigem Funkensprühen, hervorgerufen durch Herausschleudern zahlreicher Metalltröpfchen aus der Schmelze, begleitet war. Für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften der Legierungen ist von Interesse die Fähigkeit der ungesättigten Mischkrystalle mittlerer Zusammensetzung, beim Homogenisieren zu einheitlichen, kontinuierlichen Massen zu verwachsen, sowie ihre Zähigkeit, welche sich besonders deutlich an denjenigen Stellen der Schlißflächen zeigt, die noch Spuren grober Feilstriche tragen. Man sieht hier nach dem Abpolieren der Feilstriche die parallel gelagerten Krystalle in ihrer Längsachse unter stumpfen bis spitzen Winkeln ausgebogen, ohne zu zerreißen oder zu brechen.

Alle dargestellten Legierungen waren bei Zimmertemperatur stark magnetisch. Der Verlust des Magnetismus beim Erhitzen, bzw. seine Wiederkehr beim Abkühlen vollzieht sich nach den mit einer empfindlichen Magnetnadel angestellten Versuchen in Temperaturintervallen, deren Grenzen sich nicht genau bestimmen liefsen. Die untere Grenze, bis zu welcher beim Erhitzen der Reguli keine Abnahme des Magnetismus zu bemerken war, liegt bei rund 300°; die obere Grenze, oberhalb deren der Magnetismus völlig verschwunden war, bei rund 700°.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1910.