

# Analytisch-technische Untersuchungen

## Mikroanalytische Untersuchungen des Gefüges von Legierungen

von PROF. DR. WALTER KOCH

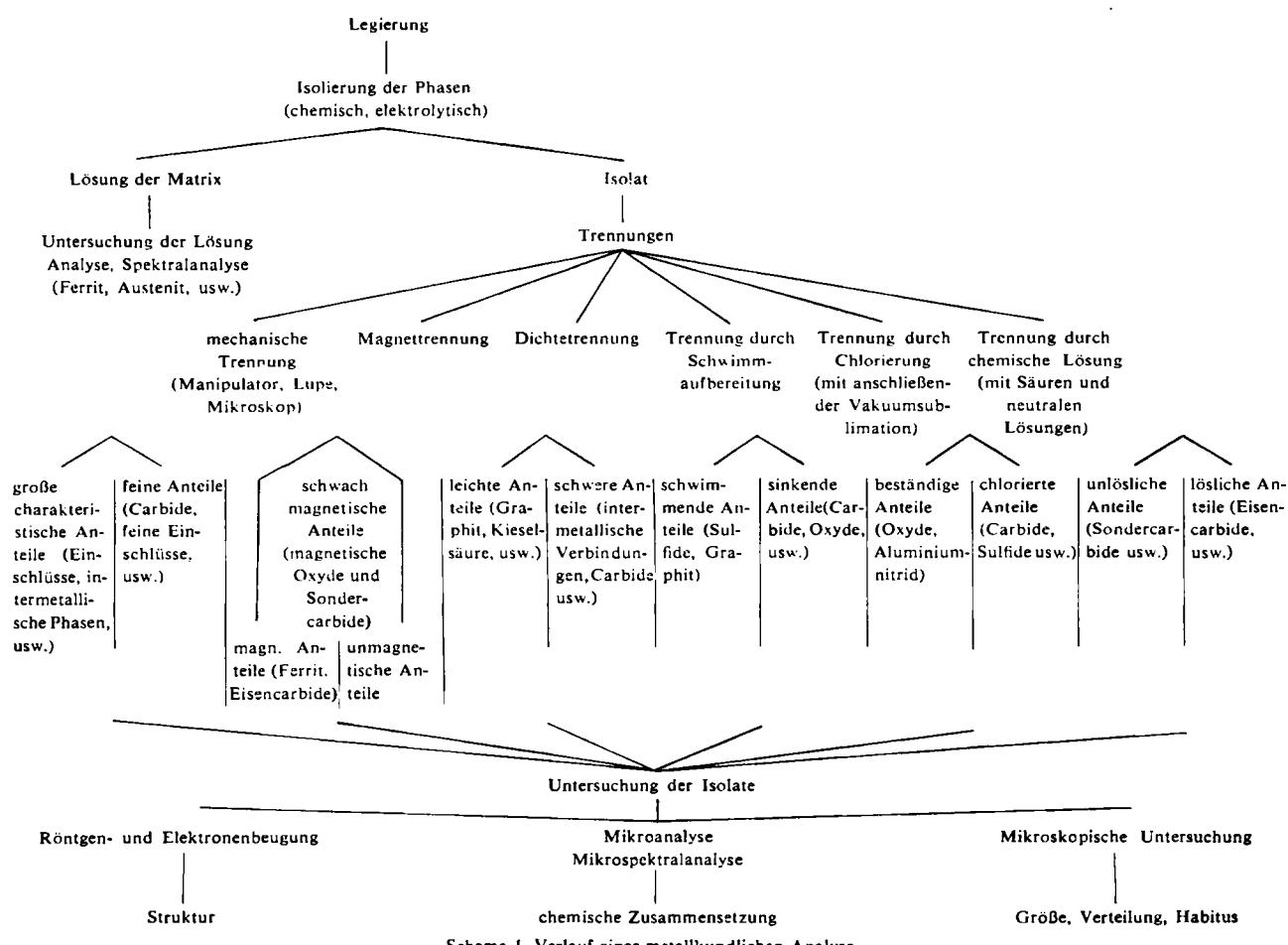
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, DÜSSELDORF

Man kann Legierungen, deren Gefüge aus mehreren Phasen besteht, in vielen Fällen elektrolytisch zerlegen und die freigelegten Bestandteile chemisch und strukturanalytisch untersuchen. Diese als metallkundliche Analyse bezeichnete Untersuchungstechnik wurde in den letzten zehn Jahren weiterentwickelt und zur Aufklärung zahlreicher metallkundlicher Probleme verwendet. Man kann mit ihrer Hilfe Reaktionen verfolgen, die in festen Legierungen ablaufen, und wichtige thermodynamische Daten ermitteln.

### Einleitung

Bei metallographischen Untersuchungen ätzt man eine plangeschliffene, polierte Fläche einer Legierung und macht so das Kristallgefüge und die Phasen sichtbar. Das ätzende Agens löst in einer dünnen Schicht die Phasen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, und es entsteht ein Relief. Gelingt es, das Ätzen so weit zu führen, daß das Grundmetall in einer dickeren Schicht aufgelöst und die eingelagerten Bestandteile freigelegt werden, so spricht man von einer Isolierung der Phasen.

Man erhält die freigelegten Teilchen, das Isolat, als feines Kristallpulver und eine Lösung des Grundmetalls, der Matrix. Eine Analyse von Isolat und Lösung ergibt die Verteilung der Elemente in den Phasen. Am Isolat kann man darüber hinaus chemische, mechanische, magnetische und optische Eigenschaften der Bestandteile ermitteln, die sich in der unzerlegten Legierung nicht ohne weiteres messen lassen. Eine solche Untersuchung bezeichnet man als metallkundliche Analyse [1,2] (Schema 1).



Schema 1. Verlauf einer metallkundlichen Analyse

Da es sich bei den Gefügeteilchen um sehr unterschiedliche Stoffe handelt, ist ihre Beständigkeit gegenüber chemischen und elektrochemischen Angriffen verschieden. In unlegierten Stählen z. B. sind die Gefügeteilchen in erster Linie Verbindungen der in  $\alpha$ -Eisen-Mischkristallen unlöslichen Nichtmetalle: Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, d. h. es handelt sich um Carbide, Nitride, Oxyde und Sulfide. In diesen Verbindungen reichern sich die metallischen Begleitelemente des Eisens, soweit sie eine höhere Affinität zu den Nichtmetallen haben als das Eisen, oft stark an. So liegt der Schwefel zumeist als Mangansulfid, der Sauerstoff in Gegenwart kleiner Si- oder Al-Gehalte als Silicat bzw. Korund vor, und in den Carbiden findet man hohe Gehalte an Mangan, Chrom und anderen Metallen. Bei legierten Stählen kommen Verbindungen der Nichtmetalle mit den Legierungsmetallen hinzu. Außerdem können in höher legierten Stählen intermetallische Verbindungen gebildet werden. Diese Bestandteile treten im Gefüge der Stähle in unterschiedlichen Größen und Formen auf, die von den Entstehungsbedingungen und den Kristallstrukturen abhängen. Bei der Isolierung bleiben diese Verbindungen im Isolat erhalten, oder werden ganz oder teilweise mit der Matrix aufgelöst.

### Elektrolytische Zerlegung

Will man eine Legierung elektrolytisch zerlegen, die nichtleitende Verbindungen (Oxyde, Sulfide, Nitride) enthält, so ist ein Elektrolyt zu wählen, der die freizulegenden Teilchen auch bei längerer Berührung chemisch nicht angreift. Das bedingt oft die Verwendung nahezu neutraler Elektrolyte ( $\text{pH} = 5$  bis 8), deren pH-Wert sich im Lauf der Elektrolyse nicht ändern darf.

Bei elektrisch leitenden Verbindungen (Carbide, alle intermetallischen Phasen, einige Nitride und Phosphide), müssen außer den chemischen auch die elektrochemischen Bedingungen so gewählt werden, daß die zu isolierenden Teilchen nicht verändert werden. Ob das in einem Elektrolyten zutrifft, prüft man durch Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven mit Elektroden aus der reinen eingelagerten, elektrisch leitenden Verbindung.

In manchen Elektrolyten steigt die Stromdichte-Potential-Kurve nach dem Überschreiten des Ruhepotentials relativ steil bis auf  $100 \text{ mA/cm}^2$  und mehr an (Abb. 1 Kurve a), in anderen Elektrolyten kann der Anstieg bei gleicher Elektrode verzögert sein (Kurve b). Die Polarisation ist im letzten Falle größer als im ersten, die Elektroden werden aber in beiden Fällen gleichmäßig auf der gesamten dargebotenen Oberfläche, d. h. „aktiv“, aufgelöst. In wieder anderen Elektrolyten kann der weitere Anstieg der Stromdichte von einem bestimmten Potential an unterbleiben (Kurve c), oder die Stromdichte sinkt sogar wieder ab (Kurve d). In diesen Fällen wird die Elektrode nicht mehr gleichmäßig aufgelöst. Teile der Oberfläche werden passiv, man erhält eine rauhe

[1] W. Koch: Metallkundliche Analyse. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1962, im Druck.

[2] P. Klinger u. W. Koch: Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1949.

oder lochartige angegriffene Elektrodenoberfläche („teilpassive Auflösung“). Erfäßt die Passivität die ganze Probe, so kann in einem gewissen Potentialbereich die Stromdichte auf nahezu Null abfallen (Kurve e). Bei manchen Kombinationen Legierung/Elektrolyt findet man einen solchen passiven Bereich auch unmittelbar oberhalb des Ruhepotentials, d. h. der Anstieg der Stromdichte beginnt erst bei einem höheren Potential (Kurve f). Auch hier ist die Auflösung teilpassiv.

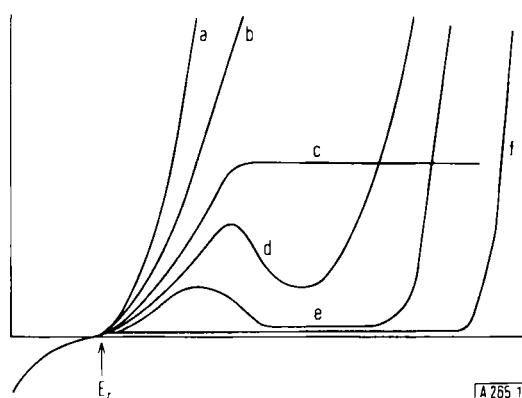


Abb. 1. Typische Stromdichte-Potentialkurven [3] (schematisch).  
 $E_r$  = Ruhepotential.  
 Ordinate: Stromdichte.  
 Abszisse: Potential.

Bei der elektrolytischen Zerlegung bildet die Probe die Anode. Für den Verlauf der Zerlegung sind die Reaktionen maßgebend, die man aus den Stromdichte-Potential-Kurven der Matrix und der Verbindung ablesen kann. Unterscheiden sich z. B. die Ruhepotentiale der Matrix ( $E_1$ ) und der in sie eingelagerten elektrisch leitenden Phase ( $E_2$ ) und steigen die Ströme nach dem Überschreiten der Ruhepotentiale beider Phasen exponentiell mit dem Potential an (aktive Auflösung), so löst sich beim Überschreiten des Potentials  $E_1$  zunächst allein die Matrix, und erst beim Überschreiten von  $E_2$  beginnt auch eine Auflösung der eingelagerten Phase. Die vollständige Isolierung der eingelagerten Phase erfordert dann die Einhaltung eines Potentials  $E$  gemäß  $E_1 < E \leq E_2$ . Enthält die Matrix auch Teile des eingelagerten, edleren Metalles, so kann sich dieser Anteil bei Potentialen  $< E_2$  wieder abscheiden, so daß zur Isolierung der eingelagerten Phase nur ein sehr enger Potentialbereich bei  $E_2$  verbleibt. Dies ist z. B. bei der Isolierung von ausgeschiedenem Kupfer aus einer Eisen-Kupfer-Legierung der Fall [4]. Gelegentlich kann man durch Einführung bestimmter Ionen eine der Phasen passivieren und so erreichen, daß sie erst bei einem höheren Potential aufgelöst wird. In einem solchen Elektrolyten ist es z. B. möglich, die in eine Legierung eingelagerte Phase vor der Matrix aufzulösen, obwohl das Ruhepotential der Matrix ohne Passivierung kleiner ist als das der eingelagerten Phase [5].

Bei der Elektrolyse von Legierungen hat man mit allen möglichen Kombinationen von Stromdichte-Potential-Kurven zu rechnen, und oft sind mehr als zwei Phasen beteiligt [3]. Die

[3] W. Koch u. H. Sundermann, Arch. Eisenhüttenwes. 28, 557 (1957); Radex-Rdsch. 679 (1957).

[4] W. Koch, Arch. Eisenhüttenwes. 33, 85 (1962); Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch. Abh. 904.

[5] Ch. Ilschner-Gensch, Techn. Mitt. Krupp 17, 130 (1959).

Vorgänge sind daher bei der anodischen Auflösung technischer Legierungen oft viel verwickelter als es hier dargestellt wurde. Es kommt hinzu, daß auch die Ablösetiefe bei der Isolierung eine Rolle spielt.

## Apparatives

Die früher entwickelte Elektrolysenapparatur [6] mußte verfeinert werden, um auf der gesamten zu lösenden Probenoberfläche ein möglichst gleichmäßiges Potential einhalten zu können. Das ist nur bei einer bestimmten geometrischen Anordnung von aufzulösender Anode und Gegenelektrode möglich. Die Abb. 2 und 3 zeigen zwei Apparaturen, die diesen Bedingungen genügen.

Bei der ersten Apparatur (Abb. 2) [3] umgibt der Kathodenraum konzentrisch den Anodenraum. Beide Räume sind durch ein zylindrisches Kunststoffdiaphragma (1) getrennt,

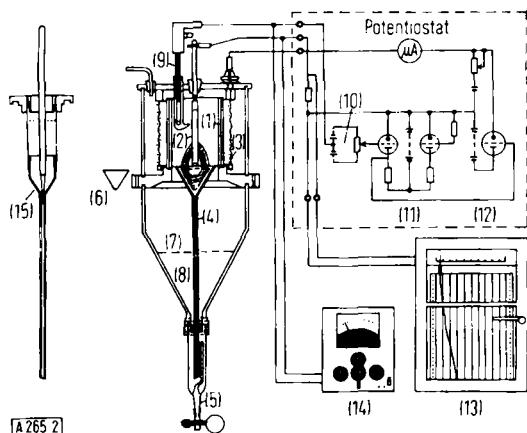


Abb. 2. Apparatur zur elektrolytischen Zersetzung von Legierungen [3]

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| (1) = Kunststoffdiaphragma   | (8) = verbrauchter Elektrolyt     |
| (2) = zylindrische Probe (Anode)                                       | (9) = Kalomel-Elektrode           |
| (3) = Kathode  | (10) = Meßbrücke                  |
| (4) = Trichter   | (11) = Vorstufe } des Verstärkers |
| (5) = Ablauf   | (12) = Endstufe }                 |
| (6) = Auffänger für Isolateilchen<br>(wird in den Trichter eingesetzt) | (13) = Stromschreiber             |
| (7) = frischer Elektrolyt  | (14) = Röhrenvoltmeter            |
|  | (15) = Diaphragma                 |

durch das die Probe während der Elektrolyse beobachtet werden kann. In der Regel wird eine zylindrische Probe (2) verwendet. Als Kathode dienen Platin- oder Goldplatinnetze (3), deren räumliche Anordnung eine fast zylindersymmetrische Potentialverteilung gewährleistet. Der Anodenraum, der sich nach unten erweitert, faßt zwei Liter Elektrolyt. Der Elektrolyt erneuert sich kontinuierlich, indem die spezifisch schwerere Lösung unter der Probe durch einen Trichter (4) in den unteren Teil der Apparatur abgeleitet wird und dort den noch unverbrauchten Elektrolyten (7) unterschichtet (8). Bei richtiger Wahl des Trichters sieht man eine scharfe Phasengrenze. Der Durchmesser des Ableitungsrohrchens richtet sich nach der Gesamtstromstärke. Bei richtiger Dimensionierung verbraucht man je Gramm aufgelösten Eisens etwa ein halbes Liter Elektrolyt. Teile des Elektrolyten, in dem die Matrix gelöst ist, können durch einen Ablauf (5) schon während der Elektrolyse abgezogen werden. Von der Probe abfallendes Isolat kann in einem Auffänger (6) gesammelt werden, der in den Trichter eingesetzt wird. Von der spezifisch schweren Lösung mitgerissene Isolateilchen sammeln sich gelegentlich auch am Boden des Auffanggefäßes. Sind sehr kleine Isolatmengen zu erwarten (0,5 %), so umgibt man

[6] W. Koch, Angew. Chem. 64, 187 (1952).

um Verluste zu vermeiden – die Probe mit einem zweiten Diaphragma (15), das am oberen Rande einige feine Löcher besitzt, durch die der frische Elektrolyt zufließt und das unten mit dem Trichter verbunden ist. Dadurch wird verhindert, daß sich feine Teilchen des Isolates im großen Elektrolytvolumen verteilen. Bei Beendigung der Elektrolyse kann man den Trichter mit einer Kunststoffspitze verschließen und behält so den größten Teil des Isolates in einem kleinen Lösungsvolumen.

Die in Abb. 3 gezeigte Apparatur wurde zur Untersuchung scheibenförmiger Gußeisenproben entwickelt [7]. Man bedeckt die Proben auf einer Seite mit einer Nickelschicht, so daß sie

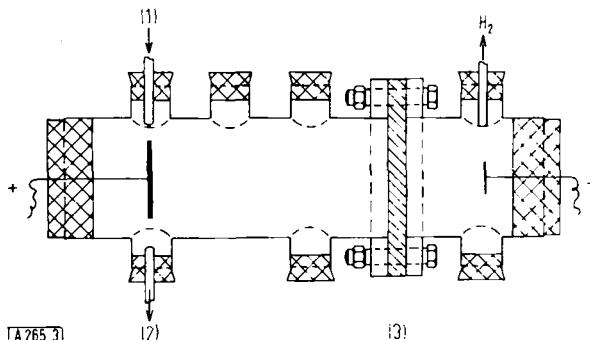


Abb. 3. Apparatur zur elektrolytischen Zersetzung von Legierungen [7]

- (1) = Elektrolytzufuß
- (2) = Elektrolytabfluß
- (3) = Diaphragma

sich vollständig auflösen lassen. Die Elektroden werden seitlich durch Gummistopfen eingeführt. Die Kathode besitzt, um eine möglichst gleichmäßige Stromverteilung auf der Anode zu sichern, etwa den halben Durchmesser der Anode. Der frische Elektrolyt fließt durch einen über der Anode befindlichen Tubus (1) ein, während die mit Eisen gesättigte Lösung nach unten abgezogen wird (2). Die Gefäße werden vollständig mit Lösung gefüllt. Weitere Tuben sind für das Entweichen des kathodisch gebildeten Wasserstoffs sowie für Spülung mit Schutzgas und für Potentialmessungen vorgesehen.

Um das Potential konstant zu halten, regelt man den Elektrodenstrom mit einem Potentiostaten (Abb. 2). Man schaltet dem Ruhepotential zwischen der Anode (2) und der Kalomel-Elektrode (9) mit einer Meßbrücke (10) das gewünschte Potential entgegen und benutzt die entstandene Spannungsdifferenz, um damit einen Verstärker (11) und (12), so zu steuern, daß er einen Elektrolysenstrom liefert. Dessen Stromstärke ist gerade so bemessen, daß die Potentialdifferenz unter einen sehr kleinen Regelbetrag herabgedrückt wird. An der Anode stellt sich so das gewünschte Potential ein und wird konstant gehalten. Die während der Elektrolyse auftretenden Änderungen des Stromes werden aufgeschrieben (13), das Potential vom Röhrenvoltmeter (14) angezeigt.

## Trennverfahren

Im Schema 1 sind mehrere Verfahren zur Trennung der Isolate aufgeführt. Es sei besonders auf die erst in den letzten Jahren entwickelten Verfahren der Magnettrennung hingewiesen [8, 9], bei denen ferromagnetische Anteile durch vielfaches Ausschütteln in einem magneti-

[7] A. Wittmoser u. H. Bockhammer, Arch. Eisenhüttenwes. 26, 319 (1955).

[8] W. Koch u. H. Sundermann, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 219 (1958).

[9] A. Wittmoser u. D. Gras, Arch. Eisenhüttenwes. 26, 379 (1955).

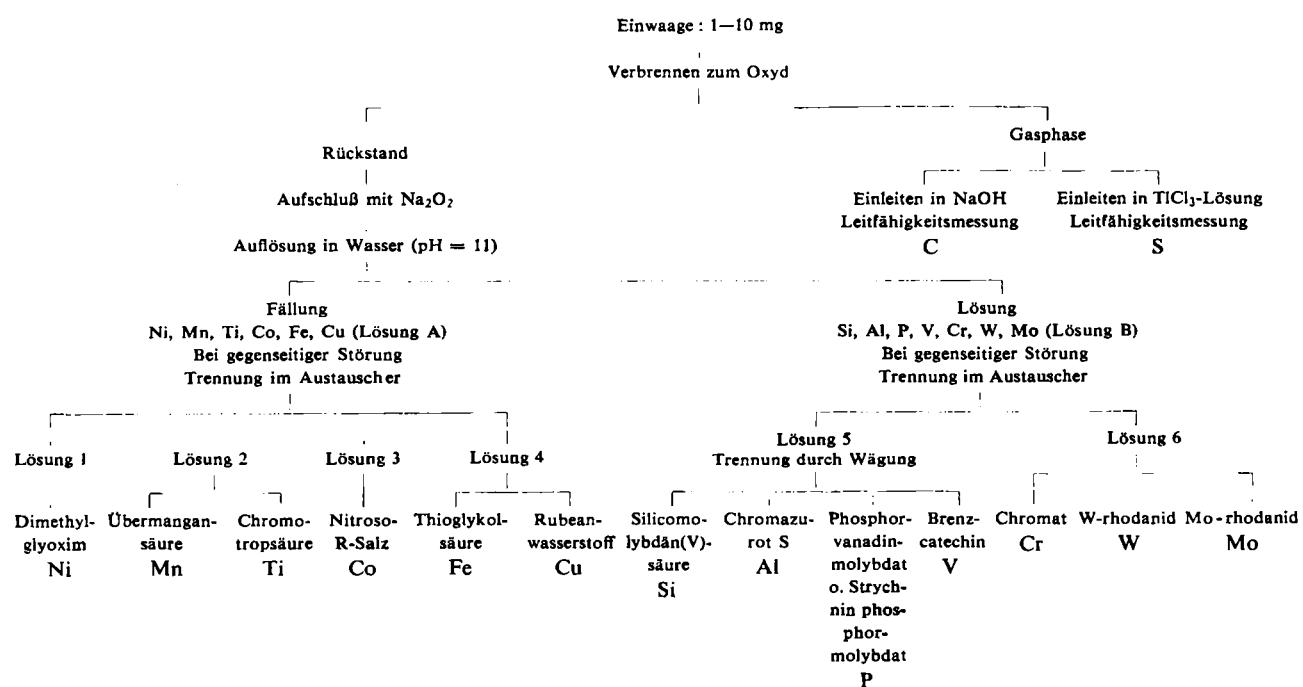
schen Wechselfeld von nicht magnetischen und schwach magnetischen Anteilen getrennt werden, sowie auf Halogenierungsverfahren [10], bei denen man neben halogenbeständigen Teilchen die aus anderen Teilchen entstandenen Halogenide erfassen kann. Die durch die Weiterentwicklung der Mikromanipulatoren gegebenen neuen Trennmöglichkeiten seien ebenfalls erwähnt [11, 12].

Chemische und physikalische Trennverfahren werden oft nacheinander angewendet. Ein Beispiel möge das erläutern: In einem Isolat, das aus Knüppeln eines unlegierten Stahles erhalten wurde, traten Carbid-, Oxyd- und Sulfid-Einschlüsse auf. Das Röntgendiagramm zeigte nur Eisencarbide und Mangansulfide. Da die Carbide, wie man aus dem Schliffbild erkennen konnte, mit den Einschlüssen nicht verwachsen waren, ließen sie sich magnetisch abtrennen. Die meisten unmagnetischen Teilchen bestanden aus zwei zusammengewachsene Zonen, einer dunklen und einer durchscheinenden, zumeist langgestreckten. Ein physikalisches Trennverfahren war daher nicht mehr anwendbar. Die durchscheinenden Bestandteile waren gegen eine Halogenierung beständig, die dunklen reagierten mit dem Halogen.

## Mikroanalytische Untersuchung der isolierten Teilchen

Die Untersuchung der Elektrolyte ist meistens ein Problem der Spurenanalyse. Zwar enthält der Elektrolyt im Liter 1 bis 2 g des aufgelösten Anteils der Legierung, und die Konzentration in der spezifisch schwereren Lösung unter der Probe ist bis zu zehnmal so groß. Aber diesem Gehalt steht ein sehr großer Überschuß an Fremdsalzen, darunter oft organischen Stoffen und Fluorverbindungen, gegenüber.

Die Untersuchung der Isolate ist demgegenüber ein Problem der Mikroanalyse. Die Menge des Isolates kann zwischen einigen hundert Milligramm und Bruchteilen eines Milligramms liegen. Die Analyse ist häufig durch die sehr große Zahl der nebeneinander zu bestimmenden Elemente erschwert. Die Oxydeinschlüsse in unlegierten Stählen enthalten z. B. oft nebeneinander die Elemente Silicium, Aluminium, Mangan, Eisen, Calcium, Magnesium, Chrom und Titan. In den Carbiden der unlegierten Stähle reichern sich ebenfalls zahlreiche Elemente, wie Mangan, Chrom, Molybdän und Wolf-



Schema 2. Trennungsgang zur Bestimmung der Elemente C, S, Ni, Mn, Ti, Co, Fe, Cu, Si, Al, P, V, Cr, Mo, W in Carbiden, Sulfiden und intermetallischen Verbindungen

Dabei entstanden flüchtige Halogenide des Mangans, Eisens und Schwefels, die von den beständigen Teilchen durch Sublimation abgetrennt werden konnten. Die beständigen Teilchen waren Oxydeinschlüsse; sie bestanden aus glasig erstarrten Silicaten.

[10] W. Koch u. O. Gautsch, Arch. Eisenhüttenwes. 30, 723 (1959); O. Gautsch, Dissertation, Universität Köln 1958.

[11] W. Koch, H. Malissa u. D. Ditges, Arch. Eisenhüttenwes. 28, 785 (1957).

[12] G. L. Kehl, H. Steinmetz u. W. J. McGonnagle, Lab. Methods 55, 151 (1957).

ram an, die man im Stahl unter Umständen gar nicht vermutet. In isolierten Carbiden findet man daneben oft Silicium, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff, die man manchmal ebenfalls bestimmen muß, um Auskunft über die Reinheit der Phase und über die Größe eventueller Fehler zu erhalten.

Schema 2 zeigt einen Trennungsgang, der zur Untersuchung der Isolate und Elektrolyte vielfach angewendet wird [13]. Dieser Trennungsgang sieht zunächst eine Verbrennung des Isolates in Sauerstoff zur Bestimmung von Kohlenstoff und

[13] W. Koch, H. Keller u. K. H. Sauer, unveröffentlicht.

Schwefel vor. Bei der Verbrennung dürfen sich die übrigen Elemente, einschließlich des leicht flüchtigen Molybdäns, nicht verflüchten. Kohlenstoff und Schwefel werden in den Verbrennungsgasen nach dem Leitfähigkeitsverfahren [14,15] bestimmt. Die Elemente, deren Oxyde im Mikroplatintiegel verbleiben, lassen sich durch einen Aufschluß mit Natriumperoxyd in zwei Gruppen teilen. Da die Elemente aber auch in diesen Gruppen nicht immer störungsfrei analysiert werden können, trennt man sie, wenn die Zusammensetzung des Probegutes es erfordert, mit Anionenaustauschern in kleinere Gruppen, in denen man sie schließlich photometrisch bestimmt. Die in diesem Trennungsgang nicht erfaßten Elemente Sauerstoff und Stickstoff müssen mit gesonderten Einwaagen bestimmt werden. Zur Sauerstoffbestimmung dient das von *Abresch* und *Lemm* [16] angegebene Verfahren [17]. Zur Stickstoffbestimmung eignen sich die Lösungsverfahren mit anschließender photometrischer Bestimmung oder das Heißextraktionsverfahren [18].

## Metallkundliche Untersuchungen

Eisenlegierungen nehmen bei der elektrolytischen Zerlegung keine Sonderstellung ein. Bei Stählen sind lediglich die Bedingungen, unter denen eine elektrolytische Zerlegung gelingt, besser bekannt. Auch aus Nicht-eisenmetall-Legierungen sind Gefügebestandteile elektrolytisch isoliert worden. Genannt seien die Untersuchungen von Aluminium-Legierungen [19–22], bei denen zahlreiche intermetallische Verbindungen des Aluminiums mit Eisen, Mangan, Titan, Kobalt und Chrom freigelegt werden konnten, und Untersuchungen

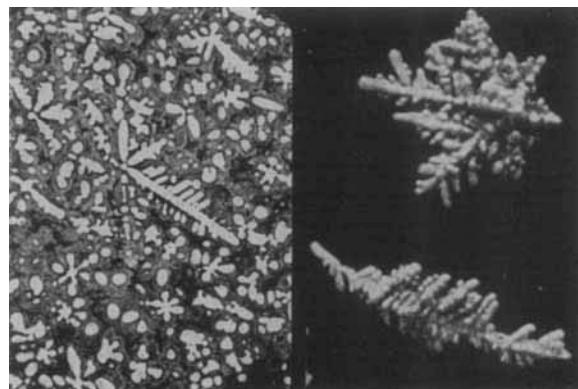


Abb. 4. Gefüge (a) und Isolat (b) einer Silber-Zink-Legierung.  
Vergrößerung: 50-fach

- [14] W. Koch u. H. Keller, Arch. Eisenhüttenwes., im Druck.
- [15] W. Koch, S. Eckhard u. H. Malissa, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 543 (1958); vgl. Ber. Chemikeraussch. 263; Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch. Abh. 778.
- [16] K. Abresch u. W. Lemm, Arch. Eisenhüttenwes. 30, 1 (1959); vgl. Ber. Chemikeraussch. 269.
- [17] W. Koch u. K. Abresch, Stahl u. Eisen 81, 795 (1961).
- [18] W. Koch u. K. H. Sauer, Z. analyt. Chem. 190, 81 (1962).
- [19] W. L. Fink u. H. Freche, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 99, 141 (1932).
- [20] H. Hanemann u. A. Schrader, Atlas Metallographicus. Verlag Bornträger, Berlin 1935, Bd. III/I u. II.
- [21] G. V. Raynor u. W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals 69, 415 (1943).
- [22] G. V. Raynor u. D. W. Wakemann, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 190, 82 (1947).
- [23] D. Horstmann u. H. Malissa, Arch. Eisenhüttenwes. 27, 423 (1956).

von Zinklegierungen [23,24], bei denen man Verbindungen des Zinks mit Silber, Cadmium, Mangan, Kupfer und Eisen fand. Abb. 4 zeigt das Schliffbild einer Zink-Silber-Legierung (a) und die daraus freigelegte Verbindung  $Zn_3Ag$  (b) [24].

Auch bei Metall-Legierungen hängt der Erfolg der Isolierung, besonders bei feineren Ausscheidungen, weitgehend von der Elektrolytzusammensetzung und vom Potential ab. Nur unter Einhaltung enger Potentialgrenzen gelang es z. B., die in Nickel-Chrom-Legierungen ausgeschiedenen, sehr feinen Teilchen der Verbindungen  $Ni_3Al$  und  $Ni_3Ti$  freizulegen [5,25].

Bei Stählen wurden mit Hilfe der elektrolytischen Zerlegung auch kinetische Untersuchungen durchgeführt, um zu prüfen, welche Reaktionen bei gleichzeitiger thermischer und mechanischer Beanspruchung in den Werkstoffen ablaufen. Man fand, daß sich in ferritischen Chrom-Molybdän- und Chrom-Molybdän-Vanadium-Stählen [26,27] sowie in austenitischen Chrom-Nickel-Titan- und Chrom-Nickel-Niob-Stählen [28,29] im Laufe langer Zeiten Carbide und intermetallische Verbindungen vor allem auf den Korngrenzen ausscheiden, die zu Versprödungen und letztlich zum Bruch der Werkstücke führen. Bei der Bildung dieser Stoffe treten instabile Zwischenphasen auf, die ebenfalls isoliert werden können. Die auf der Korngrenze ausgeschiedenen Verbindungen erhält man häufig als zusammenhängende Gebilde und kann die Struktur der Teilchen, die an der Bildung der Korngrenzenbeläge beteiligt sind, durch Feinbereichsbeugung im Elektronenmikroskop bestimmen. Man findet dann, daß auf den Flächen zwischen zwei Körnern vielfach andere Bestandteile ausgeschieden werden als an den Kanten, an denen sich drei oder mehr Körner der Matrix berühren.

Wie eine chemische Reaktion im festen Metall abläuft, sei am Beispiel der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung von chromlegierten Stählen erläutert [30–33]. Kühlte man einen Stahl, der Chrom und Kohlenstoff enthält, von hohen Temperaturen, bei denen er aus kohlenstoff- und chromhaltigen  $\gamma$ -Mischkristallen des Eisens (Austenit) besteht, auf 700–500 °C ab und hält ihn längere Zeit in diesem Temperaturbereich, so zerfällt der nur bei höheren Temperaturen stabile Austenit in chromhaltige  $\alpha$ -Eisen-Mischkristalle (Ferrit) und in chromhaltige Eisencarbide.

- [24] D. Horstmann u. H. Malissa, Arch. Eisenhüttenwes. 30, 79 (1959).
- [25] Ju. A. Kljacco, M. M. Shapiro, V. S. Malceva u. V. A. Milcev, Betriebs-Lab. (russ.) 24, 1305 (1958).
- [26] F. Wever, A. Krisch u. H. J. Wiester, Arch. Eisenhüttenwes. 26, 463 (1955).
- [27] W. Koch, A. Krisch u. A. Schrader, Arch. Eisenhüttenwes. 28, 445 (1957).
- [28] K. Bungardt u. G. Lennartz, Arch. Eisenhüttenwes. 27, 127 (1956).
- [29] W. Koch, A. Schrader, A. Krisch u. H. Rohde, Stahl u. Eisen 78, 1251 (1958).
- [30] F. Wever u. W. Koch, Arch. Eisenhüttenwes. 21, 143 (1950).
- [31] F. Wever u. W. Koch, Stahl u. Eisen 74, 989 (1954).
- [32] F. Wever, W. Koch u. H. Rohde: Forsch.-Ber. Wirtsch.-u. Verkehrsminist. Nordrhein-Westfalen, Nr. 13. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1956.
- [33] W. Koch, W. Jellinghaus u. H. Rohde, Arch. Eisenhüttenwes. 31, 183 (1960).

In den Carbiden reichert sich das Chrom an, im Ferrit nimmt es entsprechend ab (Abb. 5). Beide Phasen stehen aber erst nach mehreren hundert Stunden im chemischen Gleichgewicht. Trennt man, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, Carbid und Ferrit durch Isolierung und analysiert beide, so kann man eine Gleichgewichtskonstante  $K = [\text{Cr}]\cdot(\text{Fe})/(\text{Cr})\cdot[\text{Fe}]$  berechnen [\*], die praktisch für alle Legierungen eines Zustandsfeldes gültig ist [34]. Bestimmt man die Konstante für verschiedene Temperaturen, so kann man auch ihre Temperaturabhängigkeit feststellen (Abb. 6) und erhält daraus wichtige thermodynamische Daten.

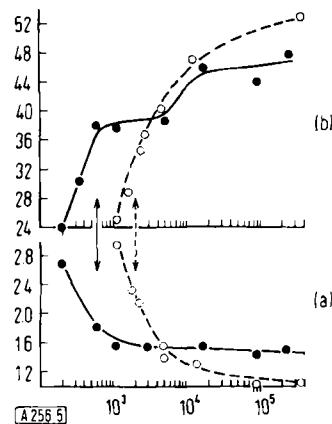


Abb. 5. Verteilung des Chroms zwischen (a) metallischer und (b) carbidischer Phase eines Chrom und Kohlenstoff enthaltenden Stahls. Die Probe wurde von hoher Temperatur auf (—) 700 °C oder (---) 600 °C abgekühlt. Die senkrechten Pfeile geben das Ende der Umwandlung Austenit → Ferrit an.

Ordinate: Chromgehalt [%]  
Abszisse: Zeit [sec]

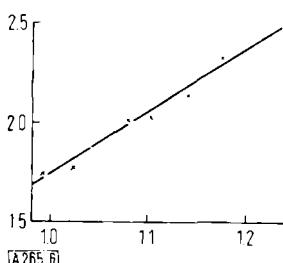


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante [\*]  
 $K = [\text{Cr}]\cdot(\text{Fe})/(\text{Cr})\cdot[\text{Fe}]$ .  
Ordinate:  $\log K$   
Abszisse:  $1/T \cdot 10^{-3}$  [T in °K]

Im Elektronenmikroskop kann man erkennen, wie der Chrom-Eisen-Austausch zwischen Ferrit und Carbid im einzelnen abläuft (Abb. 7): An den anfänglich ausgeschiedenen Eisenchromcarbid-Lamellen (sie haben die Kristallstruktur des orthorhombischen Eisencarbids  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) bilden sich punktförmige Ansätze, die wachsen. Es entstehen längliche Carbid-Teilchen, die zunächst

[34] W. Koch u. H. Keller, Arch. Eisenhüttenwes., im Druck.  
[\*] [] = Konzentration im Carbid, () = Konzentration im Ferrit.

mit der Lamelle noch verbunden sind und alle die gleiche Orientierung zur Grundlamelle haben (Abb. 7a). In der Umgebung der neuen Carbid-Teilchen löst sich die Lamelle auf (Abb. 7b). Der Ferrit nimmt dabei offenbar an der Grenzfläche zur Lamelle Kohlenstoff und Chrom in fester Lösung auf und scheidet sie an der Grenzfläche

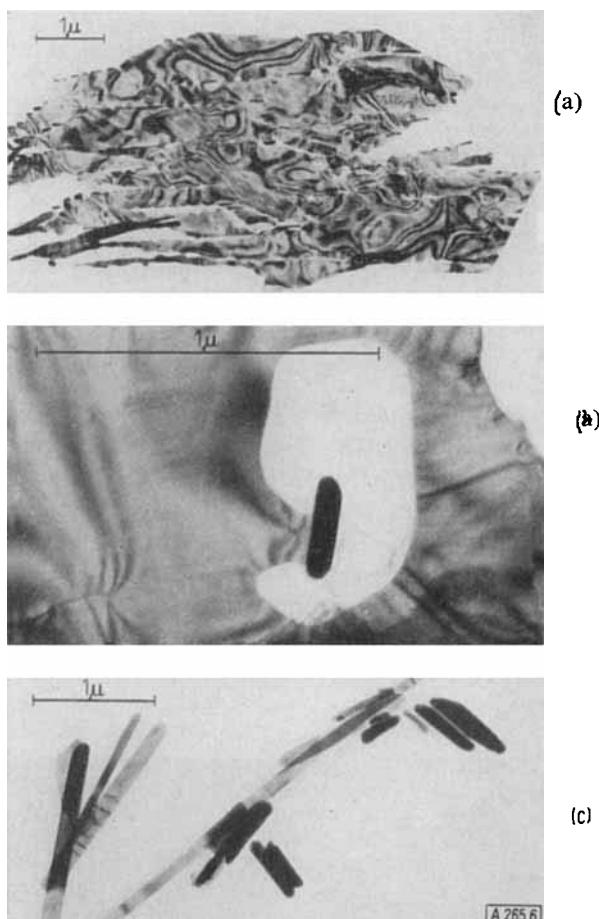


Abb. 7. (a) Eisenchromcarbid-Lamelle mit körnigen Carbiden  
(b) Auflösung des lamellaren und Bildung des körnigen Carbids  
(c) Isolierte lamellare und körnige Carbide

zum Carbid-Teilchen wieder aus, wobei er selbst an Chrom verarmt. Beim Fortschreiten der Reaktion teilt sich die Lamelle zunächst in Streifen (Abb. 7c), mit denen die langgestreckten körnigen Carbide nicht mehr verbunden sind. Später wandeln sich auch die lamellaren Carbide in körnige um. Das neu entstandene Carbid besteht aus hexagonalen Mischkristallen  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ , während die ursprüngliche Lamelle aus orthorhombischem  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$  bestand. Der Vorgang scheint aber nicht von der Bildung einer anderen Struktur abhängig zu sein. Er tritt ähnlich auch bei Stählen mit niedrigen Chromgehalten auf, bei denen sich die Struktur des Carbids beim Übergang von lamellaren zu körnigen Teilchen nicht ändert.

Eingegangen am 28. Mai 1962 [A 265]