

Transformationsmatrizen der Tetraedergruppe⁷ entsprechend dem B_4 - und den zwei X_4 -Tetraedern der Basiszelle abgeleitet. Die auf das orthogonale Koordinatensystem der Elementarzelle (vgl. Abb. 1) bezogenen Symmetriekoordinaten sind in Tab. 2 zusammengestellt (vgl. auch Tab. 1).

3. Schwingungsformen

Abgesehen von den Schwingungen des Typs F_{1u} ergeben sich die Schwingungsformen der Gitterschwingungen des Spinellgitters unmittelbar aus den Symmetriekoordinaten. Alle Spezies dieser IR-inaktiven Schwingungstypen lassen sich aus Symmetriegründen streng in Schwingungen der tetraedrisch koordinierten Atome (AX_4 -Tetraeder) und in Schwingungen der

oktaedrisch koordinierten Atome (B) trennen. Letztere beschreibt man jedoch zweckmäßiger als Schwingungen von B_4X_4 -Würfeln statt von BX_6 -Oktaedern. Eine schematische Darstellung der Schwingungen (ohne Berücksichtigung der Schwingungssamplituden) enthält Abb. 2.

Für die Schwingungsformen der 4 IR-aktiven Schwingungen des Typs F_{1u} folgt aus geometrischen Überlegungen unter Berücksichtigung der Symmetriekoordinaten, daß streng genommen *keine* isolierten Schwingungen der verschiedenen Koordinationspolyeder möglich sind. Man kann jedoch wenigstens in erster Näherung zumindest weitgehend unabhängige Schwingungen der Atome in oktaedrischer Koordination (B_4X_4 -Würfel) annehmen (ν_8 und ν_{10}). Unabhängige IR-aktive Schwingungen der tetraedrisch koordinierten Atome im Spinellgitter sind nur in Form von Kombinationsschwingungen aus IR-inaktiven Schwingungstypen denkbar.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR bin ich für sehr wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Ferner danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.

⁷ F. MATOSSI, Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen, Springer-Verlag, Berlin 1961.

Beständigkeit des (chromhaltigen) Eisenkarbids neben Graphit

WERNER JELLINGHAUS

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 24 a, 1419—1420 [1969]; eingegangen am 22. Juli 1969)

Das häufig als Doppeldiagramm dargestellte Zustandsschaubild der Eisen—Kohlenstoff-Legierungen kennt keine Gleichgewichte zwischen Eisenkarbid und Graphit¹. Neue Versuche zeigen jedoch die Beständigkeit von chromhaltigem Zementit neben Graphit. Im folgenden wird zunächst über diese Versuche berichtet. Darauf wird eine Vereinigung des metastabilen Systems $Fe-Fe_3C$ mit dem stabilen System $Fe-C$ erörtert.

Versuche

Im Zementit können, wie bekannt, bis zu 23 Gew.-Proz. der Eisenatome durch Chrom ersetzt werden²; Eisenkarbid mit 2% Cr und mehr ist nach früheren Erfahrungen bis ca. 1130 °C im Vakuum glühbeständig; Graphitbildung tritt nicht ein³. Es wurde erwartet, daß Eisen-Chrom-Kohlenstofflegierungen mit Chromgehalten von 6 bis 15 At.-Proz. und Kohlenstoffgehalten von rd. 30 At.-Proz. bei gleichmäßiger Verteilung der Komponenten nach Verflüssigung und darauffolgender Erstarrung Gemische von chromhaltigem Zementit und Graphit bilden werden. Um eine Legierung mit 54 At.-Proz. Fe, 14 At.-Proz. Cr und 32 At.-Proz. C, in Gewichtsprozenten 73,1 Fe, 17,6 Cr, 9,30 C, zu erhalten, kann man beispielsweise ein Pulvergemisch mit 80,2 Gew.-Proz. eines Zementits (mit 2% Cr), 18,3% Chromkarbid Cr_3C_2 und 1,5 % Graphit herstellen, es pressen und im Vakuum sintern. Das angegebene Gemisch wurde erst

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. W. Jellinghaus, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, D-4000 Düsseldorf, Max-Planck-Str. 1.

1,5 h bei 1100 °C gesintert; Verflüssigung trat nicht ein. Nach Temperaturerhöhung auf 1400 °C trat binnen 10 min eine Teilverflüssigung ein. Die Schmelze floß unten aus dem vorher zylindrischen Sinterkörper aus und füllte den halbkugelförmigen Tiegelboden; der schlankere nicht verflüssigte Teil blieb darüber stehen. In dem verflüssigten Teil (reichlich die Hälfte) wurde ein Kohlenstoffgehalt von 6,8 Gew.-Proz. und 18,5% Cr gefunden, im unverflüssigten Teil fanden sich 12,2 Gew.-Proz. C und 17,7% Cr. Die magnetothermische Untersuchung ergab im unverflüssigten Teil rund 2 und im verflüssigten Teil rund 15 Gew.-Proz. ungebundenes Eisen; beide enthielten in überwiegendem Anteil Zementit; der Curie-Punkt des Zementits lag im unverflüssigten Teil bei +40 °C und im verflüssigten bei -15 °C. Metallographisch fand sich im unverflüssigten Teil vorwiegend Zementit mit Graphit und im verflüssigten Teil ein Gemisch von Zementit und Ledeburit. Volle Verflüssigung wurde auch bei 1650 °C noch nicht erreicht.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Kohlenstoffanteilen von 30 bis 32 At.-Proz. auch bei kleineren Chromgehalten (10 At.-Proz., 7,5 At.-Proz., 6 At.-Proz., 4 At.-Proz. bis herab zu 2,5 At.-Proz.) erhalten.

Bei kleinerem Chromgehalt, z. B. 7,5 Gew.-Proz., wurde eine weitgehende Teilverflüssigung (ca. 75%) schon bei 1320 °C erreicht. Das Gefüge der 3 h lang auf 1320 °C gehaltenen Probe war ungleichmäßig; im unteren (verflüssigten) Teil wurde etwa 1/4 der Fläche vom Ätzmittel angegriffen; dort findet sich ein ledeburitähnliches Gefüge, in dem Perlit enthalten ist. Im oberen (festen) Teil griff das Ätzmittel nicht an; dort liegt ein Gemisch von Zementit mit Graphit vor.

Zur Herstellung von Proben mit den genannten Chromanteilen ist es nicht nötig, Zementit einzusetzen.

¹ Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff, 4. Auflage, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1961.

² H. KUDIELKA, Archiv Eisenhüttenwesen 37, 759 [1966].

³ W. JELLINGHAUS, Archiv Eisenhüttenwesen 37, 781 [1966].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Der chromhaltige Zementit entstand auch bei der Teilverflüssigung eines Pulvergemisches von 78,2 Gew.-Proz. Carbonyleisen mit 13,3 Gew.-Proz. Chromkarbid Cr_{23}C_6 und 8,5 Gew.-Proz. Graphit. Die Sinterung mit Teilverflüssigung wurde bei 1300°C ausgeführt; auch hier wurden aneinander angrenzend Gefüge von Zementit mit Graphit und Zementit mit Ledeburit beobachtet. Die Synthese des Zementits aus dem Gemisch der Grundstoffe Eisen, Chrom und Graphit bei Temperaturen um 1100°C bei Chromgehalten von 2,5 At.-Proz. und mehr gelang mit Zementitausbeuten über 90%; bei 1 At.-Proz. Cr wurden in einer Sinterung bei 1130°C über 45 h noch 85% erreicht. Der Graphitanteil bei diesen Versuchen wurde bei 30 At.-Proz. gehalten, also hoch genug, um nach der Karbidbildung noch einen Überschuß von freiem Kohlenstoff zu behalten. Die Synthese gelang auch noch bei 900°C mit einer Sinterzeit von 24 h. Für diesen Versuch wurde ein Ansatz mit 7,5 At.-Proz. Cr, 31,5 At.-Proz. C und 61 At.-Proz. Fe, zusammengestellt aus 81,6 Gew.-Proz. Carbonyleisenpulver, 10,4 Gew.-Proz. Chromkarbid Cr_3C_2 und 7,6 Gew.-Proz. Graphit, verwandt. Vermutlich verläuft die Bildung des chromhaltigen Zementits aus den Elementen über einen flächenzentrierten γ -Eisenmischkristall, der sowohl Chrom als auch Kohlenstoff aufnimmt. In dessen wurde auch bei 700°C , also unterhalb des Bereichs der flächenzentrierten Mischkristalle, in einer Mischung von Carbonyleisen, Chrompulver und Graphit (7,5 At.-Proz. Cr, 61 At.-Proz. Fe, 31,5 At.-Proz. C) eine langsame Zementitbildung beobachtet. Die spezifische Magnetisierung des Gemisches beträgt vor der Karbidbildung rund 174 cgs/g; sie war nach 140 h bei 700°C auf 135, nach weiteren 360 h auf 112 und nach weiteren 1010 h auf 82 cgs/g gesunken. Die Aufnahme der Temperaturkurve der Magnetisierung zwischen -140°C und $+300^\circ\text{C}$ zeigte nach den 1510 h bei 700°C einen Zementitanteil von rund 70 Gew.-Proz. Die Anwesenheit von Zementit in dieser Probe wurde röntgenographisch mittels einer Debye-Scherrer-Aufnahme bestätigt. Es ist anzunehmen, daß in diesem Falle die Bildung des Zementits durch den nicht ganz kleinen Chromgehalt der Mischung begünstigt wurde. Ein noch nicht ausgeführter Versuch wird zeigen, ob bei verminderter Chromgehalt eine Zementitbildung in ähnlichem Umfange stattfindet. Bei den legierten Zementiten wird zwar die Atomanordnung im Kristallgitter vom Eisen her bestimmt; die bei der Bildung des Karbids wirksame Affinität der Metalle zum Kohlenstoff ist aber in erster Linie dem Substituenten des Eisens, d. h. dem Chrom, zuzuschreiben, obwohl sein Anteil an den 75 At.-Proz. der Metallatome im Zementit nur ein Zehntel beträgt. Der Einfluß dieser Minderheit von Atomen in einem Substitutionsmischkristall ist schon früher bei Untersuchungen des Austenitzerfalls aufgefallen. In chromhaltigen Stählen hohen Kohlenstoffgehalts findet sich mit zunehmendem Chromgehalt eine starke Geschwindigkeitsminderung bei der Perlit-

bildung und noch stärker eine Verzögerung der Zwischenstufenumwandlung bis zum völligen Ausbleiben. JELLINGHAUS und HOUDREMONT⁴ haben diese Erscheinung mit einer verminderten Diffusionsgeschwindigkeit der an Chrom gebundenen Kohlenstoffatome erklärt. „Der Kohlenstoff ist sozusagen an den Legierungselementen verankert.“

In einem Gemisch aus Eisen, Graphit und nur 0,5 At.-Proz. Cr wurde nach 24 h bei 1100°C noch ein Zementitanteil von 40% beobachtet. In einer chromfreien Mischung aus Eisen und Kohlenstoff wurde kein Zementit mehr gefunden.

Die Bildung und Beständigkeit des Zementits bei Gegenwart von Graphit wurde ferner mit einer Eisen-Molybdän-Kohlenstoff-Legierung nachgewiesen. Ein legiertes Gußeisen mit 9,5 Gew.-Proz. Mo, 3,4% C, Rest Fe, wurde fein vermahlen und mit einem Zusatz von 4,4 Gew.-Proz. Graphit vermischt und gepreßt. Der Preßling wurde 2 h bei 1100°C vorgesintert und dann 2 h bei 1200°C gehalten; es trat weitgehende Verflüssigung ein. In dieser Probe wurde bei der magnetischen Untersuchung nur ca. 6% Ferrit gefunden; der Rest ist zum weitaus größten Teil molybdänlegierter Zementit; dazu kommt noch ein kleiner Rest von Graphit. Die Analyse ergab 7,5% C; in Atomprozent umgerechnet ist die Zusammensetzung mit etwa 68,5 At.-Proz. Fe, 4,4 At.-Proz. Mo und 27,1 At.-Proz. C anzugeben.

Erörterung des Eisen-Kohlenstoff-Schaubilds

Bei den Legierungen aus Eisen, Kohlenstoff und Silicium kennt man Gußgefüge, untereutektische und eutektische, in denen Eisenkarbid bzw. Ledeburit auftritt; diese Legierungen gehen durch Wärmebehandlung im festen Zustand in graue Gefüge über; die Geschwindigkeit der Graphitbildung wird aber mit abnehmendem Siliciumgehalt der ternären Legierung kleiner⁵. Auf der anderen Seite findet in chromhaltigen Legierungen, wie oben gezeigt, die Bildung des Eisenkarbids im festen Zustand aus Eisen, Chrom und Graphit statt. Die weißen Gefüge der chromhaltigen ternären Legierungen sind nicht minder beständig als die grauen in den Siliciumlegierungen. Die Behauptung, das an siliciumhaltigen Stoffen gefundene graue Gefüge sei repräsentativ für die Phasengleichgewichte der rein binären Eisen-Kohlenstofflegierungen, ist nicht bewiesen, solange es möglich ist, mit gleichem atomaren Anteil eines anderen Legierungselementes die karbidhaltigen Gefüge beständig zu erhalten. Es ist heute noch nicht sicher bekannt, wie groß die Bildungswärme des Eisenkarbids ist und welches Vorzeichen sie hat. Es ist daher noch verfrüht, von einer Reihenfolge der Stabilitäten zu sprechen; die Bezeichnungen „stabiles System Eisen—Graphit“ und „metastabiles System Eisen—Zementit“ sind Benennungen, nicht mehr. Nach den mitgeteilten Versuchen ist chromhaltiger Zementit neben Graphit beständig und entsteht auch wieder aus Schmelzen mit überschüssigem Graphit. Für rein binäre Fe—C-Legierungen ist ein peritektisches Gleichgewicht zwischen Graphit, Zementit und einer Schmelze von rund 5 Gew.-Proz. C bei 1250°C sehr wahrscheinlich geworden.

⁴ W. JELLINGHAUS u. E. HOUDREMONT, Arch. Eisenhüttenwesen **25**, 263 [1954].

⁵ W. JELLINGHAUS, Gießerei, Techn.-Wiss. Beihete **13**, (H. 1) [1961].