

der analytischen Chemie gewährleistet. Dieser Hinweis erscheint nicht überflüssig, weil z. Zt. Kräfte am Werk sind, die diese Einheit zu zerstören geeignet sind; es besteht höchste Gefahr, daß die mangelhaft mit Mitteln und Assistenten ausgerüsteten Universitäts- und Hochschullaboratorien zu reinen Lehrinstituten absinken, während die Forschung an andere Stellen abwandert.

Wenn aber diese Gefahr gebannt werden kann, so wird die analytische Chemie an den Hochschulen den ihr in Zukunft gestellten Aufgaben nur gerecht werden können,

wenn sie sich nicht den Problemen des Tages verschreibt, sondern wenn sie grundlegende und systematische Forschung betreibt. So wie die Mathematik aus eigenem Antrieb Neues schuf, das Jahrzehnte später für die Physik unerwartete fundamentale Bedeutung erlangte, so sollte die analytische Chemie als selbständige Wissenschaft neue Wege suchen, auf denen dann später die anderen Zweige der Chemie, die Technik und die Biologie, zu jetzt noch unbekannten Zielen vorstoßen können.

Eingeg. am 22. Oktober 1951 [A 395]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Mikroanalytische Aufgaben in Metallkunde und Metallurgie

Von Dr. W. KOCH, Düsseldorf\*). Max-Planck-Institut für Eisenforschung

Die Mikroanalyse hat in den letzten Jahren für die metallkundliche Analyse sehr an Bedeutung gewonnen. Es wird hier gezeigt, welche Aufgaben ihr besonders bei der Gefügeforschung an Stahl und Eisen gestellt werden. Es ist gelungen, wesentliche neue Erkenntnisse über Carbide und oxydische Einschlüsse und solche von Nitriden, Sulfiden und intermetallischen Verbindungen zu erhalten. Besondere Sorgfalt wird den bei den Probenahmen auftretenden Problemen gewidmet.

### Einleitung

Mikroanalytische Untersuchungsmethoden werden heute auch in den Metall-Laboratorien benötigt. Ihr Anteil im Rahmen der Gesamtaufgabe der Laboratorien ist dabei sehr unterschiedlich. Entscheidend sind die den Laboratorien gestellten Aufgaben. Während Ersparnisse an Raum, Chemikalien und Geräten nur ein schwacher Anreiz zur Einführung dieser neuen Verfahren gewesen sind, haben entscheidende Einsparungen an Arbeitszeit, und vor allem Mangel an Probegut, schnell zur Einführung und großzügigen Förderung der mikroanalytischen Arbeitsweise geführt.

In den letzten Jahren ist der Mikroanalyse in der Metallforschung durch die Entwicklung der metallkundlichen Analyse<sup>1)</sup> ein weites Gebiet erschlossen worden. Unter metallkundlicher Analyse versteht man die Ermittlung der Zusammensetzungen, Wachstumsformen und Strukturen der verschiedenen Gefügebestandteile einer Legierung. Da man aus dem Gefüge, aus Gründen, die noch zu erläutern sind, nur sehr kleine Mengen als Untersuchungsmaterial entnehmen kann und es bei metallkundlichen und metallurgischen Problemen immer auf eine größere Zahl von Untersuchungsergebnissen ankommt, müssen Mikroanalysen-Methoden in großem Umfang herangezogen werden.

Wenn bei der Betrachtung dieses neuen Forschungsgebietes die Untersuchungen des Eisens und der Stähle im Vordergrund stehen, und die Beispiele durchweg aus diesem Bereich stammen, so deshalb, weil die Entwicklung der metallkundlichen Analyse von der Stahlforschung ausgegangen ist. Dort hat man bereits einen Überblick über die Bedeutung dieser neuen mikroanalytischen Forschungsrichtung. Man kann aber wohl voraussehen, daß für andere Metalle und Legierungen, und wohl auch für eine Reihe nichtmetallischer Stoffe, eine Gefügeanalyse sinngemäß entwickelt von ebenso großem Wert sein wird.

### Bedeutung von Mikromethoden für die Metallkunde

Die Werkstoffeigenschaften der Metall-Legierungen sind bekanntlich weitgehend durch die Zusammensetzung und den Gefügeaufbau des Metalls bestimmt. Man darf annehmen, daß bei hinreichender Übereinstimmung in diesen beiden Größen auch die Werkstoffeigenschaften im wesentlichen übereinstimmen. Es ist daher für die Entwicklung von Metall-Legierungen mit bestimmten Eigenschaften, also von Werkstoffen höchster Qualität notwendig, beide Größen genau zu erfassen. Es fragt sich also, ob unsere heutigen Prüfmethoden eine Bestimmung der Zusammensetzung und eine Untersuchung des Gefügeaufbaus hinreichend genau erlauben.

Die Metallanalyse gibt im Rahmen des bislang analytisch Erfäßbaren Aufschluß über die Menge und Art der Elemente, die am Aufbau einer Legierung beteiligt sind. Sie macht keine Aussagen über die Zusammensetzung der Verbindungen und Kristallarten im Gefüge. Die Bestimmung der Spurenelemente bereitet analytisch zudem noch Schwierigkeiten, und es können in manchen Metallen heute die wichtigsten Spurenelemente noch nicht zuverlässig analytisch erfaßt werden.

Bei gleicher analytischer Zusammensetzung hat man daher durchweg noch mit unterschiedlichen Eigenschaften der Metall-Legierung zu rechnen, die sowohl durch Unterschiede in der Zusammensetzung, Verteilung und Größe der einzelnen, am Aufbau beteiligten Gefügebestandteile als auch durch Unterschiede in den Spurenelementen bedingt sind. Selbst bei reinen Metallen, die praktisch nur aus einer Phase bestehen, findet man trotz gleicher Zusammensetzung aller Kristalle unterschiedliche Eigenschaften, hervorgerufen durch unterschiedliche Korngröße und unterschiedliche Spannungszustände der Kristalle.

Bei mehrphasigem Aufbau einer Legierung, wie wir es z. B. beim Stahl praktisch immer haben, ist die Gefügeanordnung durchweg von größerem Einfluß auf die Werkstoffeigenschaften als kleine Unterschiede in der Zusammensetzung.

Die Gefügeuntersuchung stützt sich in erster Linie auf metallographische und röntgenographische Untersuchungen. Auch diese Verfahren unterliegen zum

\* ) Vorgetr. am 31. 5. 1951 anlässl. der Gründung der GDCh-Fachgruppe „Analyse und Mikrochemie“, in Frankfurt/M.

<sup>1)</sup> P. Klinger u. W. Koch: Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf 1949.

Teil erheblichen Einschränkungen, und es gelingt unter dem Mikroskop trotz Anwendung spezifischer Ätzmittel nicht immer, die Phasen ihrer Art nach sicher zu identifizieren.

Im Schliffbild eines Chromstahles (Bild 1) lassen sich, z. B. mangels spezifischer Reaktionen und Formen der verschiedenen Carbide, bislang Carbide vom Gittertyp des Zementits ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) nicht sicher von Chromcarbiden ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) unterscheiden, obwohl

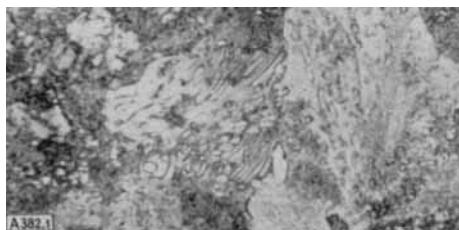
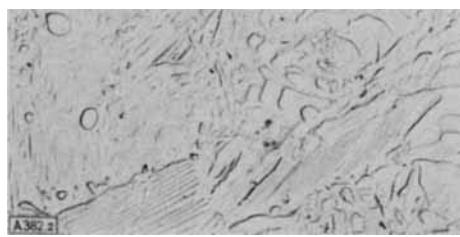


Bild 1

Schliffbild eines Chrom-Stahles mit 0,88% C und 4,81% Cr umgewandelt bei 705°, enthaltend Carbide  $\text{Fe}_3\text{C}$  und  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (1500 : 1)

die letzteren zweifellos körnige Formen bevorzugen. Es gelingt das auch bei den hohen Vergrößerungen des Übermikroskops (Bild 2) nicht. Durch neuere metallkundlich-analytische Untersuchungen<sup>2)</sup> ist es aber sicher, daß in den hier betrachteten Gefügen eines Stahles beide Carbide nebeneinander auftreten. Bei den weiteren, in Stählen auftretenden Carbidarten sind die Identifizierungen ebenso unsicher und schwierig.



1 μ

Bild 2

Schliffbild wie in Bild 1, 5000fach übermikroskopisch vergrößert

Selbst die Gattung eines Gefügebestandteiles ist nicht immer sicher festzustellen. In Schliffbildern (Bild 3) erscheinen, um wiederum nur ein Beispiel zu nennen, gewisse Arten glasig erstarrender Oxydeinschlüsse im Stahl in der gleichen Form und Farbe wie bestimmte Arten von Sulfid-Einschlüssen. Diese Oxyde wurden bislang vielfach mit Mangansulfid-Einschlüssen verwechselt. Der Unterschied wurde erst durch neuere Untersuchungen erkannt. Treten weitere Bestandteile, z. B. Nitride neben Oxyden auf, so sind derartige Fragen oft noch schwieriger zu entscheiden.

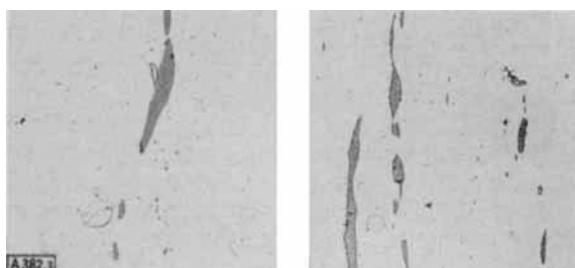


Bild 3

Oxyd-Einschlüsse 500 : 1 Sulfid-Einschlüsse  
Gleiches Aussehen von Oxyd- und Mangan-sulfid-Einschlüssen  
im Schliffbild

Wenn es bei der üblichen Gefügeuntersuchung somit nicht einmal immer gelingt, sichere qualitative Aussagen über die am Aufbau beteiligten Bestandteile zu machen, so kann die quantitative Zusammensetzung ohne eine Zerlegung des Gefüges schwerlich gelöst werden.

<sup>2)</sup> F. Wever u. W. Koch, Arch. Eisenhüttenwes. 21, 143/52 [1950].

Es wurden bereits verschiedentlich Wege beschritten, um Gefügeanalysen unmittelbar im Stahl, zumeist an Stahlschliffen durchzuführen. Hingewiesen sei auf alle Untersuchungen, die man unter dem Begriff Lokalanalyse zusammenfassen kann und die sowohl spektrochemisch<sup>3)</sup> als auch mikroanalytisch<sup>4)</sup> durchgeführt wurden. Der Baumann-Abdruck<sup>5)</sup> zum Erkennen von Sulfid-Einschlüssen, ihrer Verteilung und halbquantitativen Abschätzung z. B., hat sich praktisch eingeführt.

Alle diese Versuche zur Lokalanalyse ließen jedoch deutlich erkennen, daß auch bei den empfindlichsten Verfahren der quantitativen Analyse man einer Menge an Probegut bedarf, die bei lokaler Untersuchung eines Gefügeteilchens im Metallanschliff nicht zur Verfügung steht. Von Sonderfällen ungewöhnlich großer Einschlüsse sei abgesehen.

Zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Gefügebestandteile müssen also zunächst die Bestandteile in größerer Anzahl aus der Legierung herausgearbeitet werden. Es ist also zunächst eine Mikroprobenahme notwendig. Der universellen Anwendung quantitativer mikroanalytischer Untersuchungen zur Gefügeanalyse standen und stehen auch heute noch in gewissem Umfang diese Schwierigkeiten hindernd entgegen.

Gelingt die Aufgabe, so kann man an den herauspräparierten Teilchen außer ihrer Zusammensetzung ihre Struktur durch Röntgenuntersuchungen sowie ihre Wachstumsform mit Mikroskop und Elektronenmikroskop studieren. Wie heute schon zu erkennen ist, kann man diese Untersuchungen auch ausführen, wenn die Gefügebestandteile im Metall nur in geringer Menge vorliegen und auch wenn die Teilchen submikroskopisch fein sind.

Derartige Mikro-Probenahmen, bei der Stahluntersuchung üblicherweise Isolierungen genannt, geschehen bisher zumeist chemisch, vornehmlich elektrochemisch durch Auflösen des oder der Hauptgefügebestandteile unter Zurücklassung anderer. An eine feinmechanische Probenahme ist nur in Sonderfällen zu denken, wenn einzelne Einschlüsse oder Gefügebestandteile in ungewöhnlicher Größe auftreten.

### Untersuchungen der Carbide im Gefüge der Stähle

Auf die zahlreichen Versuche, diese wichtigsten Gefügebestandteile aus Stählen zu isolieren, kann im einzelnen nicht eingegangen werden<sup>6)</sup>. Das Grundsätzliche der Isolierung und ihrer Abhängigkeit vom Gefüeaufbau sei jedoch kurz betrachtet.

Beim Behandeln eines Stahles, der aus Eisenmetall und Eisen-carbid besteht, mit nicht oxydierenden Säuren reichert sich das Eisen-carbid im Lösungsrückstand an, vornehmlich, wenn das Carbid im Gefüge grob und körnig auftritt. Praktisch kommt es zu keiner Anreicherung, wenn das Carbid feiner und lamellar im Gefüge auftritt. Im Bild 4 ist ein körniges (a) und ein lamellares Gefüge (b) des gleichen Stahles nebeneinander gestellt. Die unterschiedliche Carbid-Ausbildung beruht auf entsprechend unterschiedlicher Warmbehandlung. Wird ein solcher Stahl von nicht oxydierenden Säuren oder sonst angreifenden Mitteln benetzt, so bilden sich, wie in dem Bild (c) durch + und - Zeichen veranschaulicht, Lokalelemente, deren Stromfluß so gerichtet ist, daß das metallische Eisen (im Gefüge des Ferrits) gelöst wird, während an der Carbid-Oberfläche vornehmlich Wasserstoff entwickelt wird. Ist ein Carbid-Teilchen (Eisen-carbid im Gefüge auch Zementit genannt) nach der Auflösung des Ferrits von diesem befreit, so löst es sich langsam auch selbst in der Säure. Die Geschwindigkeit dieser Carbid-Auflösung ist nun in weitem Umfang abhängig von der Oberfläche der Carbid-Teilchen. Aus dem Gefüge (a) läßt sich daher ein Teil des Carbides auch mit Säuren relativ gut

<sup>3)</sup> G. Scheibe u. J. Martin, Spectrochim. Acta 1939, 47/65. G. Thanheiser u. J. Heyes, Arch. Eisenhüttenwes. 14, 543/50 [1940-41]. P. Klinger u. O. Schliessmann, ebenda 20, 219/28 [1949].

<sup>4)</sup> M. Niessner, Mikrochemie 10, 270/76 [1931/32]; 12, 1—22 [1933].  
<sup>5)</sup> W. Baumann: Metallurgie 1906 S. 1772; Stahl u. Eisen 41, 253, 1272 [1921].

<sup>6)</sup> Vgl. ausführl. Literatur bei Ed. Houdremont, P. Klinger u. G. Blaszczyk, Arch. Eisenhüttenwes. 15, 257/70 [1941/42].

isolieren, aus dem Gefüge (b), in dem die Carbide in Form oberflächenreicher Lamellen vorliegen, dagegen nicht. Im Bild 4c, dem Gefüge eines übereutektoiden Stahles mit mehr als 1% Kohlenstoff erkennt man eine weitere, nur für diese Stähle charakteristische Anordnung. Jedes Metallkorn ist praktisch von einer Carbid-Schicht umhüllt. Beim Gefüge (a) und auch noch bei (b) bildet der Ferrit eine zusammenhängende Masse, in der die Carbide als Inseln eingelagert sind. Der Ferrit-Auflösung steht so nichts entgegen. Bei der Auflösung eines Stahles mit dem über-eutektoiden Gefüge trifft der chemische Angriff sehr bald auf eine geschlossene Carbid-Fläche, und der gesamte Lösungsvorgang wird erst nach Durchbruch dieser Carbid-Fläche seinen Fortgang nehmen können. Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß es nicht möglich sein kann, aus übereutektoiden Stählen mit dem Gefüge (c) die Carbide vollständig zu isolieren. Es ist daher festzuhalten, daß eine quantitative Isolierung der Carbide nur gelingen kann, wenn der Ferrit eine zusammenhängende Grundmasse bildet.

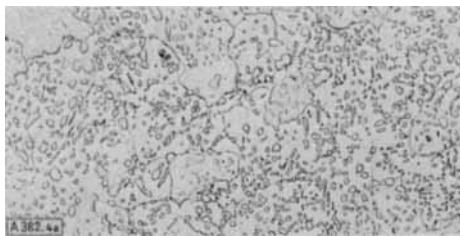


Bild 4a. 500 : 1

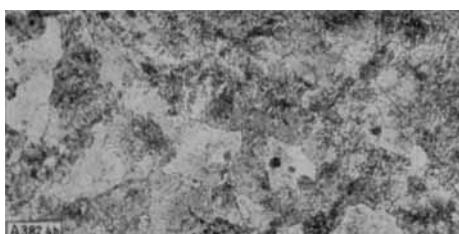


Bild 4b. 500 : 1



Bild 4c. 500 : 1

Bild 4a—c  
Die Isolierungsbedingungen bei verschiedenem Gefüge

Isolierungen mit Säuren sind kaum noch üblich. Man löst heute zumeist in neutralen Elektrolyten unter milden oxydierenden Bedingungen anodisch<sup>7)</sup>. Vom neutralen Elektrolyten wird das Carbid nach seiner Isolierung weniger angegriffen und ist so leichter vollständig zu erhalten. Auch lamellare Carbide sind so aus dem Gefüge zu isolieren.

Bild 5 zeigt die heute üblichen Isolierungsgeräte, in denen die Stahlprobe (1) als Anode durch ein Diaphragma (2) von der dahinterliegenden Kathode getrennt ist, und der Elektrolyt im Anodenraum laufend frisch zugeführt und mit Eisen beladen wieder durch ein Cella-Filter (3) abgeführt wird. Die näheren Einzelheiten des Gerätes sind in der Literatur<sup>1)</sup> eingehend beschrieben.

<sup>7)</sup> P. Klänger u. W. Koch, Arch. Eisenhüttenwes. 11, 569 [1937/38] sowie <sup>8)</sup>.

Betrachtet man die elektrochemischen Vorgänge bei einer anodischen Auflösung eines Stahles<sup>8)</sup>, so findet man, daß nur relativ kleine Mengen des Carbides unzersetzt

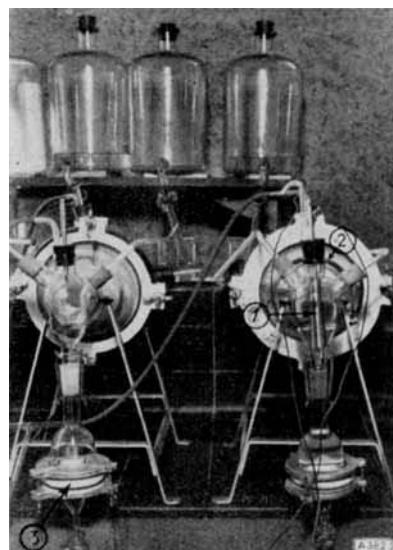


Bild 5  
Apparatur zur elektrolytischen Isolierung

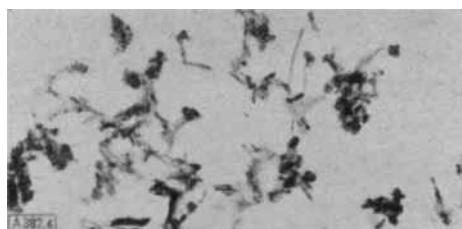
isoliert werden können. Dringt der Lösungsvorgang weiter in die Tiefe des Materials vor, so bedeckt sich die Oberfläche der Stahlprobe mit Carbid, das noch relativ fest an der Stahlprobe haftet. Aus der Stahl(Ferrit)-Elektrode wird so eine Carbid-Elektrode und man erreicht bei zu tiefer Ablösung einen Punkt, an dem auch das Carbid elektrochemisch angegriffen wird. Das Gelingen einer quantitativen Isolierung der Carbide ist so unmittelbar von der Entwicklung höchstempfindlicher mikroanalytischer Untersuchungsverfahren abhängig. Man wird dem Stahl nicht mehr Carbid entnehmen, als man zur Mikroanalyse nebst Debye-Aufnahme und mikroskopischer Untersuchung unbedingt benötigt. Mit je geringeren Substanzmengen die Untersuchungen möglich sind, um so genauer ist die Gefügeuntersuchung. Die bisher entwickelten mikroanalytischen Verfahren<sup>9)</sup> benötigen zur Carbid-Untersuchung etwa 50 mg, und schon dabei ist der mittlere Analysenfehler höher als bei einer Makroanalyse. Um 50 mg Carbid zu erhalten, hat man mehrere Gramm Stahl zu zersetzen. Es würde schon einen Fortschritt bedeuten, wenn man nicht mehr als 1 g Stahl lösen müßte.

Anderseits hat die Herabsetzung der Einwaage bei der Mikroanalyse nur Sinn, wenn das Analysenergebnis nicht darunter leidet. Die Entwicklung von Mikroverfahren zur Analyse isolierter Carbide ist daher noch eine wichtige Aufgabe der analytischen Forschung. Insbesondere die Trennungsverfahren bedürfen eingehender Bearbeitung. Es ist bisher noch erforderlich, das wertvolle Probegut in mehrere Einwaagen aufzusplitten, da es an Verfahren fehlt, den Kohlenstoff im gleichen Trennungsgang mit den sonstigen Bestandteilen zu bestimmen, und es auch für die verschiedenen, zu bestimmenden Elemente wie Eisen, Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Silicium, Nickel, Titan und gegebenenfalls Schwefel, Phosphor und Stickstoff noch an geeigneten Trennungsgängen fehlt.

<sup>8)</sup> W. Koch: Stahl u. Eisen 69, 1/8 [1949].

<sup>9)</sup> P. Klänger, W. Koch u. G. Blaszczyk, diese Ztschr. 53, 537/49 [1940]. G. Hecht u. J. Donau: Anorgan. Mikrogewichtsanalyse, Wien 1940.

Um das Ergebnis der Isolierung näher zu betrachten, sind in den Bildern 6, 7 und 8 einige Übermikroskop-Aufnahmen\*) der sehr feingliedrigen Carbide eines Chromstahles in verschiedenen Gefügezuständen gezeigt.



1  $\mu$   
Bild 6  
Bildungstemperatur 600° (18800 : 1)



1  $\mu$   
Bild 7  
Bildungstemperatur 650° (18800 : 1)



1  $\mu$   
Bild 8  
Bildungstemperatur 735° (18800 : 1)

Bild 6—8  
Der Einfluß der Bildungstemperatur auf die Carbid-Form

Die Carbide unterscheiden sich dadurch, daß sie im festen Stahl bei verschiedenen Bildungstemperaturen entstanden. Man erkennt an ihrer unterschiedlichen Größe und Wachstumsform, welch großen Einfluß die Bildungstemperatur gehabt hat. Weiterhin belegen diese Beispiele, daß selbst feine und feinste Carbid-Teilchen aus dem Gefüge der Stähle durch diese elektrochemische Isolierung entnommen werden können.

Der wichtigste Einfluß auf die Struktur ist neben der Temperatur die Zeit. Mikroanalyse, Strukturuntersuchung und übermikroskopische Untersuchung der Isolate versetzen uns heute in die Lage, den kinetischen Ablauf einer Reaktion im festen Stahl zu studieren.

F. Wever und W. Koch<sup>2)</sup> haben neuerdings derartige Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Bildern 9 bis 12 kurz zusammengefaßt. Als Reaktion ist die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung eines legierten Stahles mit 0,88% C; 1,05% Mn; und 4,8% Cr betrachtet. Dieser Stahl besteht bei 1050° im wesentlichen aus  $\gamma$ -Mischkristallen, die beim

Abschrecken Martensit ergeben, (Bild 9a). Kühl man, statt in Wasser abzuschrecken, den Stahl auf Temperaturen unterhalb 750° schnell ab und beläßt ihn dann bei einer konstanten Temperatur, so wandelt sich nach kurzer Anlaufzeit das  $\gamma$ -Eisen in  $\alpha$ -Eisen um. Dabei scheidet sich der Kohlenstoff, der im  $\alpha$ -Eisen praktisch unlöslich ist, in Form von Carbid aus. Es ist für die Kenntnis der metallkundlichen Vorgänge wichtig festzustellen, wie sich die Legierungselemente, z. B. das Chrom auf  $\alpha$ -Eisen und Carbid verteilen, wie diese Verteilung sich mit der Dauer der Glühbehandlung ändert und wie sich nach einer gewissen Glühdauer auch die Struktur des ausgeschiedenen Carbides ändert.

In den Gefügebildern 9b-d erkennt man zunächst, wie sich nach 2 h bei 675° (b) das  $\gamma$ -Eisen in  $\alpha$ -Eisen und Carbid umgewandelt hat. Mit längerer Glühzeit vergrößern sich die ausgeschiedenen Carbide, und die zunächst ausgeschiedenen sehr dünnen Lamellen formen sich nach und nach zu oberflächenärmeren, mehr körnigen Carbiden (c) und (d) um. Der gleiche Vorgang ist auch an den isolierten



Bild 9a. 500 : 1 1050°/Wasser



Bild 9b. 1500 : 1 Haltezeit 2 h

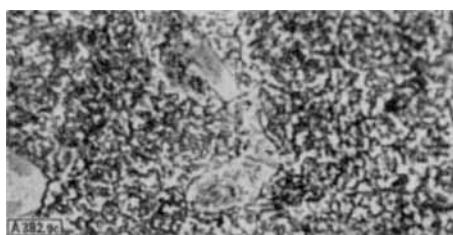


Bild 9c. 1500 : 1 Haltezeit 20 h

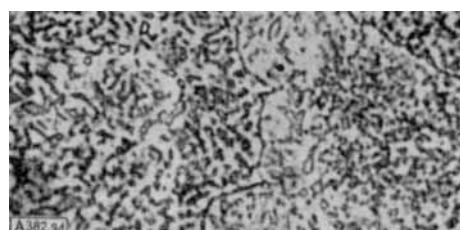


Bild 9d. 1500 : 1 Haltezeit 50 h

Bild 9 a—d  
Gefügebilder zur Umwandlung eines Chromstahles bei 675°

\*) Die übermikroskopischen Aufnahmen wurden im Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf, durchgeführt. Herrn Prof. B. von Borries sei für seine Hilfe auch an dieser Stelle Dank gesagt.

Carbiden, Bilder 10a-c, zu erkennen. Bild 11 zeigt nun die durch die Mikroanalyse der Isolate ermittelte zeitliche Veränderung der Carbid-Zusammensetzung. Nach 5 min Glühzeit entsteht im Stahl zunächst ein Carbid



Bild 10a. Haltezeit 2 h 21200 : 1  
1 μ



Bild 10b. Haltezeit 20 h 21100 : 1  
1 μ

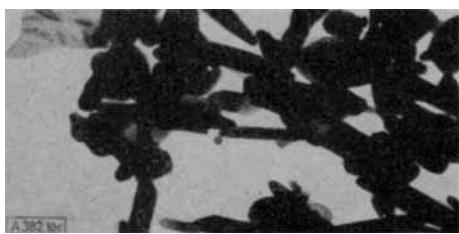
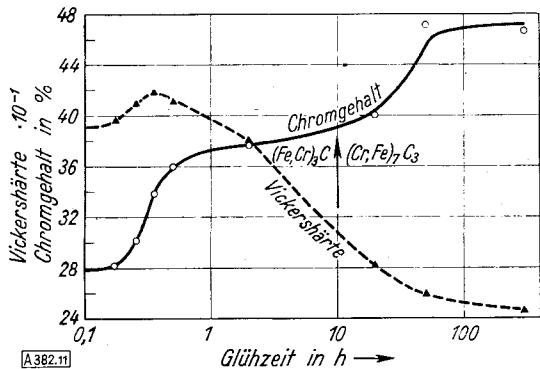


Bild 10c. Haltezeit 50 h 21500 : 1  
1 μ

Bilder isolierter Carbide bei der Umwandlung eines Chromstahles bei 675°

mit 28% Chrom, das in einer ersten Anreicherungsperiode sich auf etwa 38% Chrom anreichert. Zwischen 20 und 50 h beobachtet man eine weitere Anreicherungsperiode, und nach 300 h Glühdauer enthält der Stahl ein Carbid mit 47% Chrom.



Analyse der isolierten Carbide bei der Umwandlung eines Chromstahles in Abhängigkeit von der Umwandlungszeit

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen der isolierten Carbide (Bilder 12a-c) ergänzen diese analytischen Ergebnisse und deuten den durch zwei Zeitabschnitte mit erhöhter Chrom-

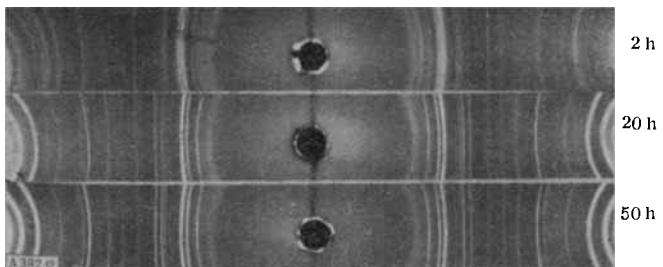
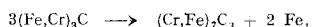


Bild 12  
Röntgendiagramme der isolierten Carbide

Aufnahme gekennzeichneten zeitlichen Ablauf. Sie zeigen, daß bis zu 2 h Glühdauer das Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  existiert und daß dieses sich bei 20 h und längeren Glühzeiten in das hexagonale Chromcarbid  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  umlagert. Ein Vorgang, der nach der Gleichung



also unter Ausscheidung von metallischem Eisen abläuft. Im festen Eisen ist er natürlich weitestgehend von den Diffusionsbedingungen der Reaktionspartner bei der Reaktionstemperatur bestimmt. Aus dem Kurvenzug in Bild 11 ist aber ebenso klar zu erkennen, daß auch umgekehrt die Diffusionsbedingungen vom Reaktionsgeschehen beeinflußt werden. Der Ablauf der Reaktion zeigt, wie bei der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung dieses Chrom-Stahles sich zunächst ein metastabiler Zustand  $\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$  einstellt, der lange Zeit beständig ist. Erst nach weiterer Aufnahme von Chrom im Carbid und längerer Anlaufzeit tritt die weitere Umwandlung in den stabilen Zustand  $\alpha + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  ein.

Der Ablauf dieser Reaktion ist, wie ebenfalls aus dem Bild 11 hervorgeht, mit einer erheblichen Härteänderung verbunden. Es fällt dabei auf, daß die Härte, solange der metastabile Zustand existiert, nur unwesentlich abfällt, zunächst sogar etwas anzusteigen scheint, während mit dem Auftreten des  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  auch gleichzeitig ein schneller Härteabfall eintritt.

### Untersuchung der nichtmetallischen Einschlüsse im Stahlgefüge

Betrachtet man einen ungeätzten Stahlschliff unter dem Mikroskop, so findet man darin eingesprengt gewisse nichtmetallische Teilchen. Es sind zumeist Oxyde oder Sulfide, zuweilen auch Nitride. Sie gelangen durch die metallurgischen Prozesse in den Stahl. Derartige Einschlüsse findet man auch in anderen Metallen. Im Stahl hielt man sie lange für weniger bedeutsam, da ihre Konzentration relativ klein ist. Erst nachdem Oberhoffer und Mitarbeiter<sup>11)</sup> Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl entwickelte, beschäftigte man sich eingehender mit ihnen und erkannte, daß die Qualität von diesen kleinen Verunreinigungen beeinflußt wird. Heute spielen die an der Bildung der nichtmetallischen Einschlüsse beteiligten Spurenelemente, wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, die alle nur in tausendstel bis hundertstel Prozenten im Stahl vorkommen, bei allen metallurgischen Entwicklungen zur Verbesserung der Qualitäten eine führende Rolle.

### Oxydische Einschlüsse

Die wichtigste und bekannteste Gruppe unter ihnen sind die Oxyde. Die Bemühungen, Oxyd-Einschlüsse aus Stahl zu isolieren, reichen schon einige Jahrzehnte zurück und führten erst schrittweise zum Erfolg<sup>10)</sup>. Aus den unlegierten und den meisten legierten Stählen sind sie heute isolierbar.

<sup>10)</sup> P. Klinger u. W. Koch, Stahl u. Eisen 68, 321/33 [1948].

Da sie im Stahl in sehr viel geringeren Konzentrationen auftreten als die Carbide, ist ihre Isolierung in einem Prozeß schwierig. Zweckmäßig reichert man sie zunächst an und isoliert sie erst danach. Die Anreicherung ist in den schon beschriebenen Geräten zur elektrolytischen Isolierung möglich. In den isolierten Carbiden sind die nichtmetallischen Einschlüsse, die Oxyde, Nitride und Sulfide, in untergeordneter Konzentration enthalten. Bei der Analyse der Carbide müßte man ihre Anwesenheit streng genommen berücksichtigen. Meist ist jedoch die Konzentration der nichtmetallischen Einschlüsse auch in den isolierten Carbiden noch gering, so daß ihre Anwesenheit dort vernachlässigt werden kann.

Um die Oxyde aus dem Gemenge zu isolieren, bedient man sich der im Bild 13 gezeigten Apparatur, die es gestattet, Carbide, Nitride und Sulfide mit Chlor zu zersetzen. Es entstehen dabei Chloride, elementarer Kohlenstoff und Stickstoff. Die Chlor-Reaktion wird bei 250° C vorgenommen. Die Temperaturen müssen so niedrig gehalten werden, da bei höheren Temperaturen auch die Oxyde vom Chlor angegriffen werden. Bei 250° verbleiben die entstehenden Metallchloride, soweit sie höhere Sublimationstemperaturen besitzen, im Gemenge mit den Oxyden. Sie müssen von diesen nach Entfernung des Chlors aus der Apparatur im Hochvakuum durch Sublimation abgetrennt werden. Es geschieht das im selben Gerät. Die im Bild 13 gezeigte, bisher größte Apparatur gestattet die gleichzeitige Untersuchung von 8 Stählen in einem Arbeitsgang (das Schema, Bild 13, gibt also nur die eine Hälfte der Apparatur wieder).

Man hat bei früheren Untersuchungen<sup>11)</sup> vielfach Chlor bei 350° unmittelbar auf den Stahl einwirken lassen und so, ohne vorherige Anreicherungen Metall, Carbid, Sulfid und Nitrid in einem Arbeitsgang chloriert. Die Chlorierungstemperaturen mußten dann jedoch über 320° (Kp des FeCl<sub>3</sub>) liegen, da sonst die Probe vom Chlorid bedeckt und vor weiterer Chlorierung geschützt wurde. Das Verfahren ist vielfach überprüft worden<sup>12)</sup> und hat nicht zu exakten Isolierungen der Einschlüsse geführt. Bei den hohen Temperaturen, die örtlich durch die exotherme Metall-Chlor-Reaktion noch zusätzlich erhöht werden, werden offenbar gewisse Oxyde selbst in silicatischer Bindung teilweise zersetzt.

<sup>11)</sup> R. Wasmuth u. P. Oberhoffer, Arch. Eisenhüttenwes. 2, 829 [1928/29].

<sup>12)</sup> P. Klinger, ebenda 20, 151/63 [1949].

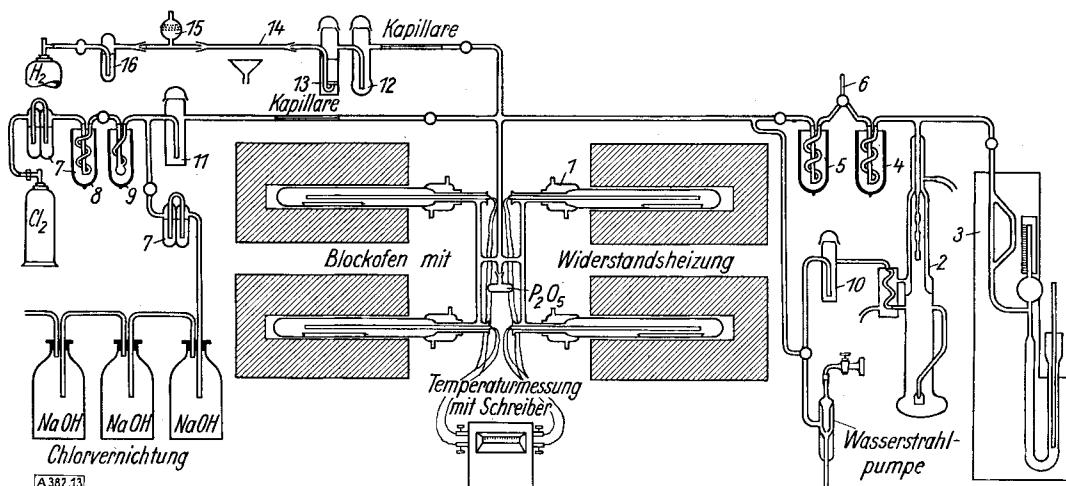


Bild 13. Apparatur zur Isolierung der Oxyd-Einschlüsse aus den Isolierungsprodukten der Elektrolyse

1 = Quarzrohr mit Kühlschiff und Thermoelement, 2 = Hochvakuumpumpe, 3 = Vakumeter, 4 = Ausfrierspirale, Sicherheitsgefäß, 5 = Ausfrierspirale, 6 = Kapillare, 7 = Blasenzähler, 8 = Ausfrierspirale, 9 = Chlorverflüssigung, 10 = Trockenturm mit Atznatron,

Da die Menge der oxydischen Einschlüsse in Stählen bedeutend geringer ist als die Carbid-Menge, muß man, um eine noch zur Mikroanalyse hinreichende Menge Probe zu erhalten, bei der Anreicherung von etwa 10 g Stahl ausgehen. Auch bei der Zersetzung von 10 g Stahl erhält man nur etwa 0,5 bis 1 mg der oxydischen Einschlüsse. Sie bestehen je nach der metallurgischen Vorgeschichte der Stähle vornehmlich aus Wüstit, Silikaten, Korund oder Spinellen. Nach der Anreicherung, Chlorierung und Vakuumsublimation erhält man die oxydischen Einschlüsse in der Form, in der sie im Stahl vorgelegen haben. Lediglich die Wertigkeiten der Elemente erleiden eine Verschiebung. So ist insbesondere FeO zumeist zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufoxidiert.

In den Bildern 14–16 sind metallographische Schliffbilder Bildern isolierter Einschlüsse gegenübergestellt.

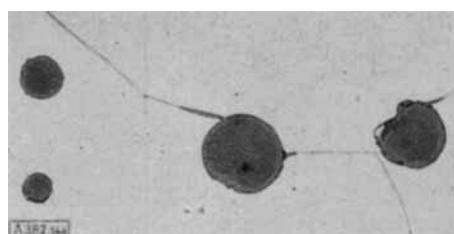


Bild 14a. Schliffbild 500 : 1

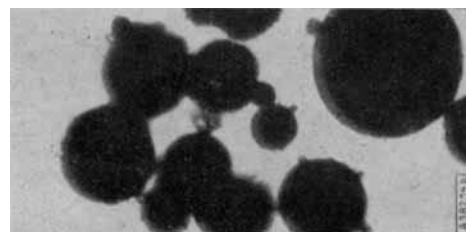
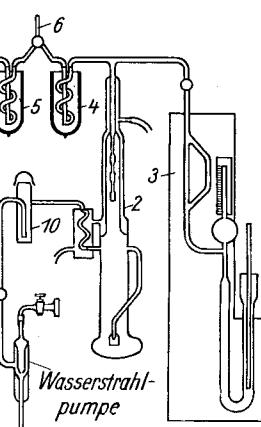


Bild 14b. Isolierte Einschlüsse

Bild 14. Wüstiteinschlüsse in reinem Eisen  
Analyse: 2,6 % SiO<sub>2</sub>; 3,3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 88 % FeO; 1,3 % MnO; 2,6 % CaO und 2,6 % MgO

Bild 14 zeigt im Schliffbild (a) kugelige Wüstiteinschlüsse in besonders reinem Eisen und (b) die entsprechenden Isolate, Bild 15 Kieselglaseinschlüsse im Stahl (a) und im Isolat (b) und Bild 16 Korund-Einschlüsse im Stahl (a) und im Isolat (b). Die Identität der Einschlüsse geht aus den Bildern klar hervor.



Die im Bild 14 gezeigten kugeligen Formen und die im Bild 16 gezeigten kristallinen treten im unverformten Stahl häufig auf. Die ersteren findet man nicht nur bei Wüstite-Einschlüssen, sondern auch bei Eisen-, Mangan- und Calciumsilicaten, sowie bei Kieselglas mit niedrigem Erweichungspunkt, die kristallinen Einschlüsse zumeist bei Korund, Spinellen und Aluminiumsilicaten. Die Einschlüsse in Bild 15 sind dagegen charakteristisch für hochschmelzendes Kieselglas und treten nur dabei auf.

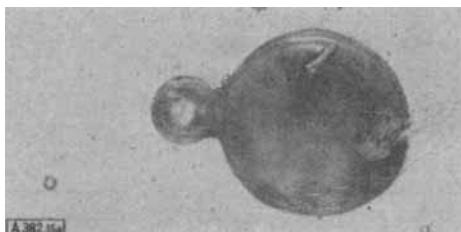


Bild 15a. Schliffbild 1000 : 1



Bild 15b. Isolierte Einschlüsse 500 : 1

Bild 15. Kieselglas-Einschlüsse im Stahl

Analyse: 88% SiO<sub>2</sub>; 3,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,9% FeO; 3,1% MnO



Bild 16a. Schliffbild 1000 : 1

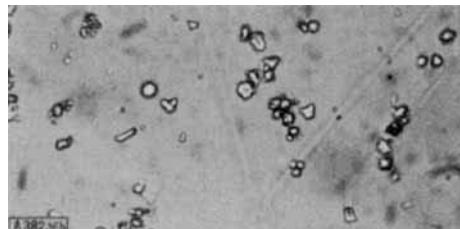


Bild 16b. Isolierte Einschlüsse 500 : 1

Bild 16. Korund-Einschlüsse im Stahl

Analyse: 20% SiO<sub>2</sub>; 72% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,1% FeO; 3,8% MnO

Daneben findet man noch alle Übergänge und zuweilen auch große schlierenartige silicatische Teilchen (Bild 17).

Wie die Carbide, so gestattet auch die Untersuchung der oxydischen Einschlüsse in Stählen eine Verfolgung des Ablaufs metallurgischer Reaktionen, insbes. beim Abstich, beim Gießen und beim Erstarren. Mit sinkender Temperatur sinkt die Löslichkeit der Stahlschmelze für Sauerstoff. Es scheiden sich daher beim Abkühlen und beim Erstarren Oxyde aus. Kurz vor dem Gießen setzt man den Stählen außerdem vielfach Elemente zu, die den

Sauerstoff im flüssigen Eisen stärker zu binden vermögen als das Eisen. Dabei bilden sich in der Eisenschmelze zusätzlich Oxyde. Soweit diese Oxyde nicht mehr in die Schlacke aufzusteigen vermögen, verbleiben sie als Suspension in der Schmelze und gelangen so beim Erstarren in den Stahl. Diese Oxyd-Ausscheidungen gehören zu den wichtigsten Entstehungsursachen der oxydischen Einschlüsse. Es ist nun das Bestreben des Stahlwerkers, möglichst solche oxydischen Einschlüsse zu erhalten, die dünnflüssig entstehen, schnell zu größeren Gebilden zusammenfließen und aus der Schmelze aufsteigen. Die genaue Kenntnis des Ablaufs der Desoxydationsreaktionen im flüssigen Stahl sowie die Kenntnis der Struktur und Beschaffenheit der entstehenden Reaktionsprodukte ist dabei für das Gelingen von grundsätzlicher Bedeutung.

Derartige Reaktionen im flüssigen Eisen unterscheiden sich vom üblichen Reaktionsgeschehen in Flüssigkeiten vor allem durch die Höhe der Reaktionstemperatur von 1500 bis 1600° und der davon abhängigen Viscosität der Schmelze und durch die großen spezifischen Gewichtsunterschiede der Reaktionsteilnehmer. Dieser Unterschied führt dazu, daß das gebildete Oxyd in der Stahlschmelze sofort einem Auftrieb unterliegt und so das flüssige Eisen zum Teil verläßt. Die Geschwindigkeit, mit der eine Eisenschmelze, in der Sauerstoff gelöst ist, mit sauerstoff-affinen Elementen, wie z. B. Chrom, Mangan, Silicium, Aluminium, reagiert, ist sehr hoch und relativ groß gegenüber der



Bild 17  
Silicatschlieren im Stahl (Gußzustand) 500 : 1

Geschwindigkeit, mit der man diese Stoffe, wenn sie in üblicher Form dem Eisen fest zugesetzt werden, darin zu lösen und zu verteilen vermag. Die bei dieser Reaktion entstehenden, in der Eisenschmelze suspendierten ersten Oxyd-Teilchen befinden sich mit ihr nicht im Gleichgewicht, da die Zusammensetzung der Schmelze sich noch ändert, solange die zugesetzten Elemente sich im Eisen noch nicht homogen verteilt haben. Die weitere Reaktion der Stahlschmelze mit den darin suspendierten Oxyd-Teilchen ist weitgehend von dem Aggregatzustand der Oxyde, flüssig, zähflüssig oder fest, abhängig und verläuft durchweg langsamer als die erste Reaktion der sauerstoff-affinen Elemente mit der sauerstoff-reichen Eisenschmelze. Sie kann oft vor Erreichung des Gleichgewichts zum Stillstand kommen.

Die Reaktionsvorgänge sind vielleicht am besten zu verstehen, wenn man als Beispiel die Entstehung der im Bild 15 abgebildeten Kieselglaseinschlüsse zu deuten versucht. Diese Einschlüsse entstanden bei der Desoxydation einer Eisenschmelze, die etwa 0,20% O<sub>2</sub> bei 1500° gelöst enthielt. Die Desoxydation wurde durch einen Zusatz von 0,5% einer Eisenlegierung mit 48,7% Si, 24% Mn und 0,44% Al bei 1500° durchgeführt. Es wurden daneben auch zwei weitere Schmelzen hergestellt. Der einen wurden 0,1%, der anderen 0,2% der Legierung zugesetzt. Die Einschlüsse der drei Schmelzen wurden isoliert und die Oxyde mikroanalytisch und mikroskopisch untersucht.

Bild 18 zeigt die kugeligen ungesättigten Eisenmangan-chrom-silicate, die bei der Zugabe von 0,1% der Legierung entstanden. Sie haben niedrige Schmelzpunkte und entstehen dünnflüssig im Eisen bei 1500°. Das Eisen enthält kein elementares Silicium, der analytisch ermittelte Silicium-Gehalt des Eisens (0,01%) ist vollständig in den

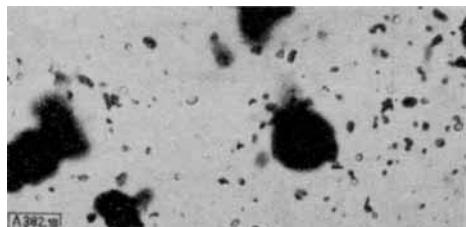


Bild 18. Un gesättigte Silicate 500 : 1  
Analyse: 20% SiO<sub>2</sub>; 4,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 26% MnO; 37% FeO;  
13% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Einschlüssen enthalten. Etwa 4/5 der entstandenen Reaktionsprodukte sind durch schnelles Zusammenfließen und durch den Auftrieb vor dem Erstarren in die Schlacke aufgestiegen.

Bei der Desoxydation mit 0,2% der Legierung kann man annehmen, daß, solange nur ein Teil der zugesetzten Legierung sich gelöst hatte, etwa die gleichen ungesättigten Eisenmangansilicate entstanden. Diese haben jedoch bei weiterer Auflösung der Legierung mit der siliciumhaltigen Schmelze weiter reagiert und so zu den im Bild 19

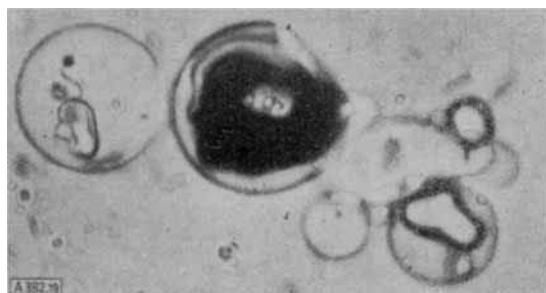


Bild 19. Kieselgaseinschlüsse mit Silikaten im Innern der Einschlüsse. (1000 : 1)  
Analyse: 58% SiO<sub>2</sub>; 2,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 25% MnO; 14% FeO; 1,4% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

abgebildeten Einschlüssen geführt, für die es charakteristisch ist, daß sie im Innern noch aus Eisensilicaten bestehen. Außen sind sie aber bereits von durchsichtigen klaren Hälften aus hochschmelzendem Kieselglas umgeben, das bei 1500° fest ist. Daß die feste Kieselglasähnlichkeit durch eine Reaktion des zunächst gebildeten Eisensilicates mit siliciumreicher Eisenschmelze entsteht, läßt sich an den dabei zuweilen auftretenden Einschlüssen, Bild 20, belegen.



Bild 20  
Kieselgaseinschlüsse mit Silikaten im Innern der Einschlüsse, beim Zusammenfließen erstarrt. (500 : 1). Analyse: vgl. Bild 19

Dünnflüssige Eisensilicate traten hier mit dem Silicium-Gehalt der Schmelze in dem Augenblick in Reaktion, in dem sie zusammenflossen. Die Form der zusammenfließenden Tröpfchen wurde durch die Reaktion, die zu einer festen Kieselglasähnlichkeit führte, fixiert. Auch diese Einschlüsse bestehen im wesentlichen noch aus Eisenmangansilicaten, die an Kieseläure gesättigt sind. Sie enthalten daneben schon kleine Anteile an Kieselglas. Der Chromoxyd-Gehalt würde offenbar bevorzugt reduziert. Das Eisen enthält auch in diesem Falle praktisch kein elementares Silicium.

Es ist interessant, daß die in dem Stahl verbleibende Einschlußmenge bei der Zugabe von 0,2% der Legierung höher ist als bei der Zugabe von 0,1%. Beim Zusatz von 0,2% steigen nur 1/2 bis 2/3 der entstehenden Einschlüsse in die Schlacke auf. Es beruht das möglicherweise auf einer Behinderung der Koagulation durch die Bildung von Kieselglasähnchen an der Oberfläche der Einschlußtröpfchen.

Bei der Zugabe von 0,5% der Legierung tritt eine noch weitergehende Reduktion der Eisenmangan-silicate zu Kieselglas ein. Lediglich im Innern der Teilchen (Bild 15) findet man noch Reste des Silikats, die zusammen mit den beim Zusammenfließen der Silicate fixierten Formen auf die Entstehungsgeschichte hinweisen.

Der Silicium-Gehalt des Eisens ist zum größten Teil elementar im Eisen vorhanden. Von den 0,28% sind nur etwa 0,04% in den Oxyd-Einschlüssen abgebunden. Auch bei diesem Versuch sind die verbliebenen Einschlußmengen relativ hoch und nur etwa 2/3 der entstehenden Einschlüsse in die Schlacke aufgestiegen.

Koch, Wentrup und Reif<sup>13)</sup> haben das noch vielseitigere Reaktionsgeschehen bei der Desoxydation mit Mangan, Silicium und Aluminium untersucht. Danach unterliegt der Ablauf des Desoxydationsgeschehens in Gegenwart von Aluminium ähnlichen Gesetzmäßigkeiten und wird ebenfalls in großem Umfang vom Auftrieb und der Koagulation der Einschlußteilchen beherrscht. Die aufgestiegenen Oxyde waren durchweg anders zusammengesetzt als die im Stahl verbliebenen.

Stellte schon die analytische Untersuchung der kleinen isolierten Carbid-Mengen hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit der Mikroanalyse, so sind diese bei den noch viel kleineren Oxydmengen von nur 0,5 bis 1 mg noch höher. Die analytische Untersuchung erstreckt sich immer auf die Elemente Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan. Daneben treten häufig auch Calcium, Magnesium, Chrom, Titan und Phosphor in den Einschlüssen in größeren Mengen auf und sind dann ebenfalls zu bestimmen.

Hochempfindliche photometrische Analysen wurden zunächst bevorzugt angewandt<sup>14)</sup>, wobei mikroskopische Untersuchungen der isolierten Einschlüsse im durchfallenden Licht, verbunden mit Messungen der Lichtbrechung<sup>15)</sup>, wertvolle qualitative Hinweise gaben. Neuerdings untersucht man diese kleinen isolierten Oxyd-Mengen meist spektralanalytisch nach einem vorbereiteten Aufschluß in Borax<sup>16)</sup>. Der Schnelligkeit und hohen Empfindlichkeit wegen scheint der quantitative spektralanalytische Weg für dieses mikrochemische Problem besonders geeignet. Es gelingt spektralanalytisch auch, Elemente in den Oxyd-Einschlüssen zu bestimmen, die darin nur in geringer Konzentration 0,1 bis 1% auftreten und die mit anderen mikro-chemischen Methoden nicht mehr zu erfassen sind. Die spektro-chemischen Analysen lassen sich mit 0,1 bis 0,5 mg des isolierten Oxydes durchführen. Man hat z. Z. zwar mit einem relativ hohen Analysenfehler bei den Einzelbestimmungen zu rechnen, an dessen Herabsetzung jedoch laufend gearbeitet wird.

<sup>13)</sup> W. Koch, H. Wentrup u. O. Reif, ebenda 22, 15/30 [1951].

## Nitride, Sulfide und intermetallische Einschlüsse

Während die Mikro-Probenahme mit Hilfe der Isolierung bei Carbiden und Oxyd-Einschlüssen schon in großem Umfang möglich ist, gelingt die Isolierung von Nitriden, Sulfiden und intermetallischen Verbindungen<sup>14)</sup> in Stählen bisher nur in Sonderfällen.

Die Isolate der Elektrolyse enthalten die Sulfide und Nitride, und man kann durch Stickstoff- bzw. Schwefel-Bestimmungen ihre Menge darin bestimmen. Es ist aber bislang noch kein Weg bekannt, sie rein zu gewinnen.

Kempf und Abresch<sup>15)</sup> haben gezeigt, daß man das elektrolytische Isolierungsverfahren benutzen kann, um ausgeschiedene Nitride von gelöstem Stickstoff zu unterscheiden. Nur das Nitrid wird isoliert. Sie konnten durch Warmbehandlung zusammen mit Stickstoff-Bestimmungen aus den Isolaten Rückschlüsse auf das Verhalten des Stickstoffs und seine Bindung in den Stählen ziehen.

So wichtig diese Rückschlüsse sind, ist doch nicht zu verkennen, daß man bislang noch keine Kenntnis über die Zusammensetzung der Nitride im Stahl hat und daß die Entwicklung eines Verfahrens zur Isolierung der Nitride von großem Wert für die Metallurgie und Metallkunde sein wird.

Auch von der Möglichkeit, Sulfide durch eine elektrolytische Isolierung in den Isolaten anzureichern, wurde bei neuen metallurgischen Untersuchungen von Koch und Fink<sup>16)</sup> Gebrauch gemacht. Sie bedienten sich radioaktiven Schwefels  $^{35}\text{S}$ , um den Schwefel der Heizgase eines 50 t

<sup>14)</sup> Ed. Houdremont, W. Koch u. H. J. Wiester, Stahl u. Eisen 69, 73/79 [1949].

<sup>15)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. 17, 261/70 [1943/44].

<sup>16)</sup> W. Koch u. K. Fink, Arch. Eisenhüttenwes. 22, 371/75 [1951].

Siemens Martin-Ofens zu indizieren, und wiesen im Stahl nach einer Anreicherung der Sulfide die  $^{35}\text{S}$ -Mengen nach, die aus dem Heizgas in den Stahl gelangten. Über die Zusammensetzung der Sulfide im Stahl ist man jedoch ebenfalls nicht ausreichend orientiert.

Die Analyse, als eines der Kernthemen der Naturwissenschaften, wird leider in diesem Sinn an unseren Hochschulen nicht gelehrt, so daß für derartige analytische Arbeiten geeignete Kräfte nur in sehr beschränkter Zahl zur Verfügung stehen. Die schnelle Entwicklung der neuen analytischen Forschungsrichtungen, zu denen auf anorganischem Gebiet auch die Metallkundliche Analyse zählt, sollte dazu beitragen, die Ausbildung moderner Analytiker als eine der wichtigsten Hochschulaufgaben herauszustellen. Im benachbarten Ausland findet man Institute, in denen der Studierende eine die physikalischen und chemischen Methoden umfassende analytische Ausbildung erhalten kann. Man wird, wenn man die Bedeutung der neuen analytischen Forschungsrichtungen klar erkannt hat, auch bei uns Wege finden müssen, um an den Hochschulen die Ausbildung von Analytikern in diesem umfassenden Sinn zu ermöglichen.

## Zusammenfassung

Der anorganisch-quantitativen Mikroanalyse wurde durch die Entwicklung der Metallkundlichen Analyse ein großes Anwendungsgebiet mit z. T. analytisch noch ungelösten Aufgaben erschlossen. An Beispielen wird ein Überblick über den Stand, die Technik und die Forschung, die durch diese neuen Untersuchungen ermöglicht ist, gegeben. Es wird dabei die Notwendigkeit betont, an den Hochschulen in Zukunft Analytiker auszubilden, die sowohl die physikalischen wie die chemischen Analysenverfahren in Grundlage und Anwendung kennen.

Eingeg. am 27. August 1951 [A 382]

## Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer in der Sprengstoffchemie

Von Dr. ERNST EBERIUS, Duisburg-Hamborn

Die Wasserbestimmungsmethode nach Karl Fischer hat sich als äußerst fruchtbar erwiesen und gehört zu den elegantesten Verfahren der modernen analytischen Chemie\*). Nach Darlegung ihrer Grundlagen wird hier auf dem besonders schwierigen und vielfältigen Gebiet der Sprengstoffchemie ein Einblick in ihre Leistungen und Variationsmöglichkeiten gegeben. Es werden zunächst die Wasserbestimmungsmethoden in den Ausgangsstoffen (Ammoniumnitrat, Ammoniumoxalat, Baumwolle und Zellstoff, Glycerin und Äthylenglykol, Mischsäure), dann die in den Erzeugnissen (Schwarzpulver, Nitrocellulose, Nitroglycerin, rauchschwache Pulver, Nitro-Sprengstoffe, Initiatoren) behandelt. Dabei werden auch die bisher üblichen Verfahren beschrieben und die erzielten Vorteile herausgestellt.

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer<sup>1)</sup> hat auf dem Sprengstoffgebiet vielfältige Möglichkeiten, ihre Eignung unter den eigentümlichsten Bedingungen zu beweisen. Inerte Substanzen wie Baumwolle und Zellstoff, stabile Flüssigkeiten wie Glycerin und Glykol, höchst aggressive Säuren, empfindliche Mischungen und Verbindungen wie Schwarzpulver und rauchschwaches Pulver, Nitroglycerin, Nitrocellulose, gieß- und preßbare Sprengstoffe und Initiatoren bedürfen der Untersuchung auf ihren Wassergehalt. Herkömmlicherweise verwendet man für die festen Substanzen die Trocknung unter Erwärmung ohne oder im Vakuum mit oder ohne Trockenmittel, gelegentlich auch die umgekehrte Wasserdampfdestillation mit Halogenwasserstoffen. Das Inkaufnehmen langer Trocknungszei-

ten mit niedrigen Temperaturen liegt in der Natur der Sache. Soweit die thermischen Trocknungsmethoden für Flüssigkeiten nicht angängig sind, greift man zur Bestimmung des spez. Gewichtes oder des Brechungsexponenten, zur fraktionierten Destillation, elektrischen oder kalorimetrischen Messungen, z. B. zur Ermittlung des Erstarungspunktes oder der Wärmetönung einer Mischreaktion. Bei einer erheblichen Zahl dieser gut durchgearbeiteten, bewährten und in speziellen Vorschriften niedergelegten Methoden muß man außer dem großen Zeitbedarf auch den prinzipiellen Nachteil apparativer Umständlichkeit mit in Kauf nehmen. Dazu kommt der Unsicherheitsfaktor, daß der Gewichtsverlust der Substanz oder die Gewichtszunahme des Trockenmittels auch auf anderen flüchtigen Komponenten als Wasser beruhen kann und daß die optischen bzw. elektrischen Befunde nicht nur eine Funktion des Verhältnisses: flüssige Substanz/Wasser, sondern

\* Über die Karl-Fischer-Methode erscheint demnächst eine zusammenfassende Monographie zu dieser Zeitschrift im Verlag Ch. & C. Weinheim/Bergstr.

<sup>1)</sup> K. Fischer, diese Ztschr. 48, 394 [1935].